



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LITORAL

Tesis presentada como parte de los requisitos de la
Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de
Doctor en Física

Caracterización de Silicio Amorfo Hidrogenado Utilizando Técnicas de Red Fotogenerada

Federico Ventosinos

Director de Tesis: Dr. Javier Schmidt
Co-Director: Dr. Roberto Arce

Grupo de Física de Semiconductores
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

2013

*A quienes, como yo, tienen la suerte de disfrutar
de las incertidumbres de la vida.*

Agradecimientos

En primera medida quisiera agradecer a mis directores Javier y Roberto por guiarme de la mejor manera y con la mejor predisposición a lo largo de este tiempo. A Christophe Longeaud por los aportes realizados. A mis compañeros Ariel, Cuchu, Ema, Felipe, Leandro, Lili, Nico, Oscar (orden alfabético) por aportar la cuota de buenas vibras necesarias para llevar adelante este Doctorado. En igual medida a Mario, Mirian, Pulga, Koro y Román por ser grande compañeros de laboratorio y demases. A Pablo Bolcatto por incluirme en su grupo de trabajo interdisciplinario y a todo el departamento de física de la FIQ. Un agradecimiento especial a Ramón Saavedra por su insuperable buena predisposición.

A mi familia, Kitty, Memo y Lu, juntos con la Yuse y el Totó.

A mis amigos Aigor, Fefe, Def, Juancho, JuanPi, K-to, LauPet, Male, Negro, Pab, Tama (también orden alfabético) en conjunto con mis musicales amigos Claudio, Gabinxs y Julián (DS-1) más los pianísticos Mario y Lilia.

A mis queridos muertitos cuya presencia se manifiesta de n diferentes formas.

Aprendo algo de todos ustedes día a día, gracias por eso.

Resumen

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de un plan cuyo objetivo a largo plazo es obtener una celda solar eficiente, con tecnología de lámina delgada, que actúe como fuente renovable de energía. Dentro de este contexto, el camino seguido en esta Tesis es el estudio de métodos electro-ópticos que permitan caracterizar muestras de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), el cual es uno de los materiales más empleados para producir celdas solares basadas en la tecnología de película delgada.

Las técnicas a estudiarse en esta Tesis se enmarcan dentro de los denominados *métodos fotoconductivos*, pues se basan en hacer incidir luz sobre un semiconductor y utilizar los datos de la fotocorriente generada para inferir características importantes de la muestra en cuestión. Dentro de los parámetros que definen a un semiconductor, la longitud de difusión L_d es uno de los más importantes para cuantificar su calidad en vistas a ser utilizado en dispositivos fotovoltaicos. Los procesos de recombinación, que limitan el valor de L_d , están gobernados por los estados presentes en la *banda prohibida* del semiconductor. Es por esto que el objetivo principal de esta Tesis es estudiar técnicas ya conocidas, o idear nuevas propuestas, que permitan obtener información de parámetros como la longitud de difusión, y/o reconstruir la densidad de estados en la banda prohibida del semiconductor, a partir de mediciones de la fotocorriente.

En los primeros dos capítulos de esta Tesis se verán aspectos necesarios para poder desarrollar las técnicas experimentales. Es así como en el Capítulo 1 se introducirán las principales propiedades del silicio amorfo, se hará un desarrollo de la teoría necesaria para describir este tipo de materiales y se brindará una breve introducción histórica a las técnicas basadas en métodos fotoconductivos. En el Capítulo 2 se plantearán los aspectos teóricos y experimentales que serán necesarios para estudiar y analizar en detalle las técnicas fotoconductoras que se tratarán en los capítulos posteriores.

Las técnicas que se estudiarán se basan en hacer incidir sobre la muestra dos haces coherentes de luz láser, capaces de excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del a-Si:H. Si los haces poseen la misma polarización e inciden formando un cierto ángulo entre ellos, se creará un patrón de interferencia sobre la muestra. Bajo esa hipótesis fue planteada la técnica de *red de fotoportadores de estado estacionario*, la cual permite estimar de una manera rápida y sencilla L_d . En el Capítulo 3 se analizará en detalle dicha técnica, tanto teórica como experimentalmente, para así poder verificar la exactitud en la estimación de L_d .

Una propuesta para mejorar dicha técnica consiste en agregar el aspecto temporal al experimento, lo cual dio origen a la técnica de *red modulada de fotoportadores*. Dicha técnica es estudiada en detalle en el Capítulo 4. De un análisis teórico surgirán dificultades inherentes a la disposición experimental utilizada originalmente en esta técnica. Por ello en esta Tesis se propondrá un nuevo arreglo experimental que cumple con los requisitos necesarios para llevar a cabo el experimento. Luego se analizará qué información importante para la caracterización de la muestra se puede obtener con esta técnica.

De estudios relacionados con la técnica de *red modulada de fotoportadores*, pensando en cómo obtener un correcto arreglo experimental, surgió la idea de proponer una nueva técnica basada en redes fotogeneradas, la cual denominamos *red oscilante de fotoportadores*. Dicha propuesta se desarrolla en el Capítulo 5. Allí se realizarán los análisis teóricos correspondientes, buscando obtener las características generales de esta técnica para luego verificar experimentalmente dicho comportamiento. Luego se mostrará cómo se puede vincular esta técnica con otra técnica desarrollada en 1995, denominada *técnica de la red móvil*. Un punto importante que se analiza en este capítulo es cómo utilizar ambas técnicas de manera complementaria, para lo cual se realizará un análisis en vistas a poder determinar bajo qué circunstancias es más adecuada cada una de ellas.

En el Capítulo 6 se analizará cómo se pueden utilizar las técnicas estudiadas a lo largo de la Tesis para obtener la distribución energética de la densidad de estados en la banda prohibida del a-Si:H, siendo este uno de los principales objetivos de esta Tesis. En la primera parte del capítulo se analizará la técnica de *red modulada de fotoportadores* (estudiada en el Capítulo 4), mientras que en la segunda parte se analizará la técnica de *red oscilante de fotoportadores* sugerida en el Capítulo 5.

Por último se presentarán las conclusiones generales del presente trabajo de Doctorado.

Abstract

This Doctoral Thesis is part of a plan whose long term goal is to obtain an efficient solar cell, produced with a thin film technology, acting as a renewable energy source. Within this context, the path followed in this Thesis is to study electro-optical methods to characterize samples of hydrogenated amorphous silicon (a-Si: H), which is one of the most commonly used materials to produce solar cells based on a thin film technology.

The techniques studied in this Thesis are part of the so-called *photoconductive methods*, which are based on shining light onto a semiconductor and on using the data of the generated photocurrent to infer important features of the sample. Within the parameters that define a semiconductor, the diffusion length L_d is one of the most important to quantify its quality in order to be used in photovoltaic devices. Recombination processes, which limit L_d preventing the current carriers to be collected, are governed by states present in the bandgap of the semiconductor. That is why the main goal of this Thesis is to study techniques already known, or devise new proposals, in order to obtain information on parameters such as the diffusion length, and/or to reconstruct the density of states in the band gap of the semiconductor, based on photocurrent measurements.

The first two chapters of this Thesis will present some aspects necessary to develop the experimental techniques. Thus, Chapter 1 will introduce the main properties of amorphous silicon, it will develop the theory necessary to describe this kind of materials and it will provide a brief historical introduction to the techniques based on photoconductive methods. Chapter 2 will raise theoretical and experimental aspects that will be necessary to study and analyze in detail the photoconductive techniques to be covered in later chapters.

The techniques to be studied are based on impinging on the sample two coherent beams of laser light, able to excite electrons from the valence band to the conduction band of a-Si: H. If the beams have the same polarization and impinge forming a certain angle between them, an interference pattern will be created of the sample. The *steady-state photocarrier grating* technique, which allows a quick and simple estimation of L_d , was proposed under this hypothesis. Chapter 3 will discuss this technique in detail, both theoretically and experimentally, in order to check its accuracy in estimating L_d .

A proposal to improve that technique is to add the temporal aspect to the experiment, which gave rise to the *modulated photocarrier grating* technique. This technique is studied in detail in Chapter 4. A theoretical analysis will reveal some difficulties inherent to the experimental setup originally proposed for this method. Therefore, in this Thesis a new experimental setup that meets the requirements necessary to carry out the experiment will be proposed. Then, it will be analyzed what is the important information for the characterization of the sample that can be obtained with this technique.

From studies related to the *modulated photocarrier grating* technique, thinking on how to obtain a proper experimental setup to implement it, came out the idea of proposing a new technique based on photogenerated gratings, which we called the *oscillating photocarrier grating* technique.

This proposal is developed in Chapter 5. The required theoretical analyzes are made there, seeking to obtain the general characteristics of this technique and then to experimentally verify this behavior. We will show later how to link this technique with another one developed in 1995, called the *moving grating technique*. An important point discussed in this chapter is how to use both techniques in a complementary manner, thus performing an analysis in order to determine under which circumstances each technique is more appropriate.

Chapter 6 will discuss how to use the techniques studied throughout this Thesis to obtain the energy distribution of the density of states in the band gap of a-Si: H, which is one of the main objectives of this Thesis. The first part of the chapter will examine the *modulated photocarrier grating* technique (discussed in Chapter 4), while the second part will examine the *oscillating photocarrier grating* technique suggested in Chapter 5.

Finally, the general conclusions of this PhD work will be presented.

Lista de trabajos publicados

En el transcurso del presente trabajo de doctorado se han publicado trabajos en revistas científicas nacionales e internacionales. A continuación se listan dichos trabajos:

- **F. Ventosinos, N. Budini, J. A. Schmidt**, *Evaluación de la longitud de difusión de portadores minoritarios mediante el método de la red fotogenerada*, Anales AFA vol. **20** (2008) 134–138.
- **J. A. Schmidt, N. Budini, F. Ventosinos, C. Longeaud**, *Theoretical analysis and experimental results on the modulated photocarrier grating technique*, Physica Status Solidi A **207** (3) (2010) 556–559.
- **F. Ventosinos, N. Budini, J. A. Schmidt, C. Longeaud**, *Analysis of the oscillating photocarrier grating technique*, Journal of Physics D: Applied Physics **44** (2011) 295103.
- **F. Ventosinos, C. Longeaud, J. A. Schmidt**, *Density of states evaluations from oscillating/moving grating techniques*, Journal of Non-Crystalline Solids **358** (117) (2011) 2031-2034.
- **C. Longeaud, F. Ventosinos, J. A. Schmidt**, *Determination of hydrogenated amorphous silicon electronic transport parameters and density of states using several photoconductivity techniques*, Journal of Applied Physics **112** (2) (2011) 023709.

Índice general

Índice general	1
1. Introducción	3
1.1. El silicio amorfo hidrogenado	3
1.1.1. Conceptos básicos en semiconductores amorfos	3
1.1.2. Estructura electrónica	5
1.1.3. Densidad de estados en a-Si:H	7
1.1.3.1. Las bandas de conducción y valencia	7
1.1.3.2. Las colas de banda	10
1.1.3.3. Densidad de estados en el centro del gap	12
1.1.3.4. Generación de defectos	13
1.1.3.5. Energías de correlación	14
1.1.3.6. Modelo general para la densidad de estados del a-Si:H	15
1.1.4. Propiedades eléctricas	16
1.1.4.1. Semiconductores en equilibrio térmico	16
1.1.4.2. Neutralidad de carga	18
1.1.4.3. Semiconductores bajo iluminación uniforme	20
1.1.4.4. Transporte ambipolar	22
1.1.4.5. Tiempo de relajación dieléctrica	23
1.1.5. Propiedades ópticas	24
1.2. Métodos basados en la fotoconductividad	26
1.2.1. Fotoconductividad de estado estacionario, SSPC	27
1.2.2. Red de fotoportadores de estado estacionario, SSPG	29
1.2.3. Fotoconductividad modulada, MPC	32
1.2.4. Métodos de modulación en espacio y tiempo: MPG y MGT	33
1.3. Motivación	35
1.4. Objetivos y organización de la Tesis	39
2. Aspectos experimentales y teóricos	41
2.1. Preparación de muestras	41
2.2. Equipos y técnicas de medición	43
2.2.1. Crióstato	43

2.2.2. Mediciones de <i>dc</i> y <i>ac</i>	45
2.3. Configuración básica de los experimentos	50
2.4. Teoría de la fotoconductividad de estado estacionario	52
2.5. Simulaciones numéricas	58
2.5.1. Parámetros de entrada	59
2.5.2. Equilibrio térmico y fotoconductividad estacionaria	60
2.5.3. Métodos de redes y evolución en frecuencia	62
3. El método de red de fotoportadores de estado estacionario, SSPG	63
3.1. Introducción	63
3.2. Fundamentos teóricos	64
3.3. Resultados	68
3.3.1. Influencia de la temperatura y del campo eléctrico externo sobre las curvas de SSPG	70
3.4. Discusión	72
3.5. Conclusiones	81
4. Método de red modulada de fotoportadores, MPG	85
4.1. Introducción	85
4.2. Análisis teóricos	87
4.3. Resultados	92
4.3.1. Configuración experimental	92
4.3.2. Curvas ΔJ en función de ω	102
4.4. Conclusiones	107
5. Método de red oscilante de fotoportadores, OPG	109
5.1. Introducción	109
5.2. Análisis teórico	111
5.3. Resultados experimentales	116
5.4. Simulaciones y discusión	119
5.4.1. Origen de la señal de OPG	120
5.4.2. Máximo característico de las curvas, interpretación de ω_{max}	124
5.4.3. Interpretación de las curvas experimentales	128
5.5. Equivalencia con MGT	130
5.6. Conclusiones	133
6. Obtención de la densidad de Estados	137
6.1. Introducción	137
6.2. Obtención de la DOS utilizando MPG	138
6.2.1. Teoría y simulación	139
6.2.2. Experimento y discusión	147
6.3. Obtención de la DOS utilizando OPG/MGT	150

6.3.1. Teoría y simulación	151
6.3.2. Experimento	157
6.4. Conclusiones	162
7. Conclusiones generales	167
Apéndice A	177
Apéndice B	179
Referencias	183

Sigla o símbolo	Significado en español	<i>e inglés</i>
α	coeficiente de absorción	
Δn	número de electrones en la banda de conducción debidos a la iluminación	
Δp	número de huecos en la banda de valencia debidos a la iluminación	
ϵ	permitividad	
$\vec{\epsilon}$	campo eléctrico	
γ	factor exponencial que relaciona la fotoconductividad con la generación de portadores	
λ	longitud de onda	
Λ	período de interferencia	
μ_n	coeficiente de movilidad de electrones o huecos	
μ_p	coeficiente de movilidad de huecos	
ρ	distribución de carga	
σ	fotoconductividad	
σ_{dk}	conductividad a oscuras	
τ_0	tiempo de vida medio de portadores minoritarios en exceso	
τ	tiempo de vida medio de portadores	
τ_{diel}	tiempo de relajación dieléctrica	
τ'	tiempo de vida medio de pequeña señal	
ω	frecuencia angular controlada con el generador de ondas	
$\tilde{\omega}$	frecuencia angular del láser Helio-Neon	
A_a	Valor máximo de la Gaussiana aceptora	
A_d	Valor máximo de la Gaussiana donora	
a-Si	silicio amorfo	
a-Si:H	silicio amorfo hidrogenado	
c-Si	silicio cristalino (monocristalino)	
c_n	coeficiente de captura de electrones	
c_p	coeficiente de captura de huecos	
CdTe	telururo de cadmio	
CIS	celdas solares de cobre-indio-selenio	
CVD	deposición química desde la fase vapor	<i>chemical vapor deposition</i>
d	espesor de la película delgada	
D	coeficiente de difusión	
D_{amb}	coeficiente de difusión ambipolar	
DB	enlace colgante	<i>dangling bond</i>
DOS	densidad de estados	<i>density of states</i>
E	Coordenada energética en el gap	
E_a	coordenada energética del máximo de la Gaussiana aceptora	
E_{fn}	valor del quasi-nivel de Fermi de electrones	
E_{fp}	valor del quasi-nivel de Fermi de huecos	
E_C	energía de la banda de conducción	
E_d	coordenada energética del máximo de la Gaussiana donora	
E_F	energía de Fermi	
E_V	energía de la banda de valencia	
EXAFS	Espectroscopía extendida de absorción de rayos x	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i>
e_n	probabilidad de emisión de electrones desde trampas	
e_p	probabilidad de emisión de huecos desde trampas	
f	función de ocupación	
G	generación de portadores	
H	hidrógeno	
HW CVD	CVD de alambre caliente	<i>hot wire CVD</i>
I	intensidad de iluminación	

Sigla o símbolo	Significado en español	<i>e inglés</i>
j	densidad de corriente	
\vec{k}	vector de onda	
k_B	constante de Boltzmann	
L_{amb}	longitud de difusión ambipolar	
L_d	longitud de difusión	
LS	iluminación intensa	<i>light soaking</i>
MAO	modulador acusto-óptico	
MEO	modulador electro-óptico	
MGT	red móvil de fotoportadores	<i>moving grating technique</i>
MPC	fotoconductividad modulada	<i>modulated photoconductivity</i>
MPG	red de fotoportadores modulada	<i>modulated photocarrier grating</i>
N_{ac}^-	número de estados aceptores ocupados que recibieron un electrón	
N_{don}^+	número de estados donores desocupados que cedieron un electrón	
$N(E)$	densidad de estados	
$N(E_C)$	densidad de estados en el fondo de la banda de conducción	
$N(E_V)$	densidad de estados en el tope de la banda de valencia	
n	número de electrones en la banda de conducción	
n_{osc}	número de electrones en la banda de conducción a oscuras	
p	número de huecos en la banda de conducción	
p_{osc}	número de huecos en la banda de conducción a oscuras	
OPG	red oscilante de fotoportadores	<i>oscillating photocarrier grating</i>
PECVD	CVD asistida por plasma	<i>plasma-enhanced CVD</i>
PID	control proporcional-integrativo-diferencial	
q	carga del electrón	
R	recombinación de portadores	
rf	radiofrecuencia	
Si	silicio	
Si-H ₁ o Si-H	mono-hidruro	
Si-H ₂	di-hidruro	
Si-H ₃	tri-hidruro	
SiH ₄	silano	
SSPC	fotoconductividad de estado estacionario	<i>steady state photoconductivity</i>
SSPG	red de fotoportadores de estado estacionario	<i>steady state photocarrier grating</i>
TCO	óxido transparente conductor	<i>transparent conducting oxide</i>
T_C	temperatura de la cola de banda de conducción	
T_V	temperatura de la cola de banda de valencia	
V	voltaje	
w_a	ancho característico de la Gaussiana aceptora	
w_d	ancho característico de la Gaussiana donora	

Capítulo 1

Introducción

1.1. El silicio amorfo hidrogenado

Hay una gran variedad de materiales interesantes a nivel científico y tecnológico que no pueden ser considerados cristalinos, ni siquiera micro-cristalinos. Los denominados materiales *amorfos* se distinguen de los cristalinos debido al alto grado de desorden estructural presente (suele referirse a estos como *sistemas desordenados*). Sin embargo, es de notar que no todo el orden se pierde en los materiales amorfos. En el caso del silicio o el germanio amorfos los enlaces covalentes entre átomos, los ángulos de enlace y las distancias promedio entre enlaces son prácticamente las mismas que en su contraparte cristalina, lo cual se muestra representativamente en el gráfico 1.1 para silicio (solo un esquema [1]) y para germanio (datos tomados con la técnica EXAFS [2]).

De esta manera podemos pensar a los materiales amorfos como materiales que a un rango corto tienen las mismas propiedades de orden que el correspondiente cristalino, pero ese orden se pierde a largo rango. Esta pérdida de orden de largo alcance quiebra una de las simetrías más importantes de los sólidos cristalinos, la simetría de traslación, la cual da origen a la conservación del vector de onda \vec{k} , lo cual se verá en detalle en la sección de estructura electrónica. Debido a este importante cambio, en sólidos amorfos toma principal importancia el conocimiento de la densidad de estados. Sobre estos temas desarrollaremos las siguientes secciones, hablando primeramente de la densidad de estados y la generación de defectos en semiconductores amorfos, para luego tratar propiedades eléctricas y ópticas del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H).

1.1.1. Conceptos básicos en semiconductores amorfos

El orden de corto rango y el desorden de largo rango de los semiconductores amorfos conducen al modelo de la red continua aleatoria, introducido en 1932 por Zachariasen para describir vidrios como la sílica [3]. La estructura cristalina periódica es reemplazada por una red aleatoria en la cual cada átomo tiene un número específico de enlaces con sus primeros vecinos, el número de coordinación [1].

En un material cristalino, un estado de defecto es cualquier estado que rompe alguna de las simetrías presentes en el material. Pueden ser defectos puntuales (vacancias o sitios intersticiales), defectos extendidos (dislocaciones de la red) o impurezas. Claramente esta definición debe ser

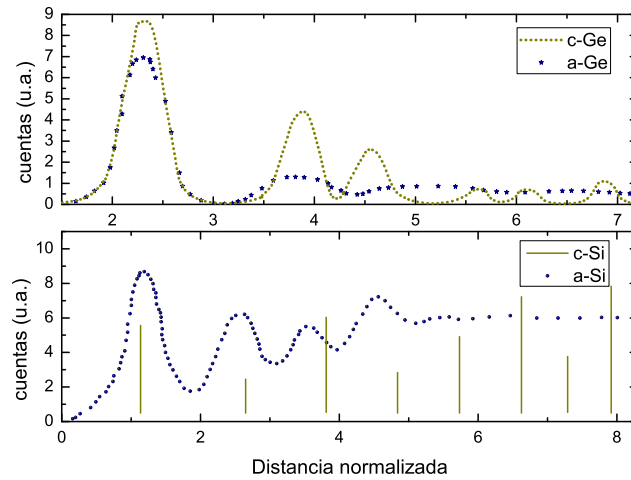


Figura 1.1: Función de distribución radial medida con EXAFS para el germanio cristalino y amorfo (arriba). Esquema demostrativo de la función de distribución radial para silicio cristalino y amorfo (abajo).

cambiada para materiales amorfos, ya que el desorden estructural define a los materiales amorfos y por lo tanto no debería ser contado como *defecto*. Por analogía con el material cristalino, se define como *defecto* cualquier estado que rompe la red continua aleatoria. Un ejemplo de ello sería tener en cuenta que en la red ideal de silicio amorfo hidrogenado todos los silicios tienen coordinación cuatro y todos los hidrógenos coordinación uno. De esta manera, un defecto de coordinación sería algún átomo que no cumple con dichas propiedades.

Entonces, las tres características principales de los semiconductores amorfos son el orden de corto rango, el desorden de largo rango y los defectos de coordinación [1]. El mantenimiento de un orden de corto rango hace que la estructura electrónica de un material amorfo sea en general similar a la de su contraparte cristalina. Sin embargo, los bordes de banda abruptos de un cristal se reemplazan por colas de banda ensanchadas que se extienden hacia el interior de la banda prohibida (*gap*), y que se originan en las desviaciones en las longitudes y ángulos de enlace debidos al desorden de largo rango. Los estados electrónicos en niveles profundos del *gap* se originan en desviaciones de la red ideal, es decir defectos de coordinación. Estos defectos determinan muchas propiedades electrónicas, pues controlan el atrapamiento y la recombinación de portadores. La estructura electrónica de un semiconductor amorfo, que incluye las bandas, las colas de banda y los estados de defecto en el *gap*, se esquematiza en la Figura 1.2.

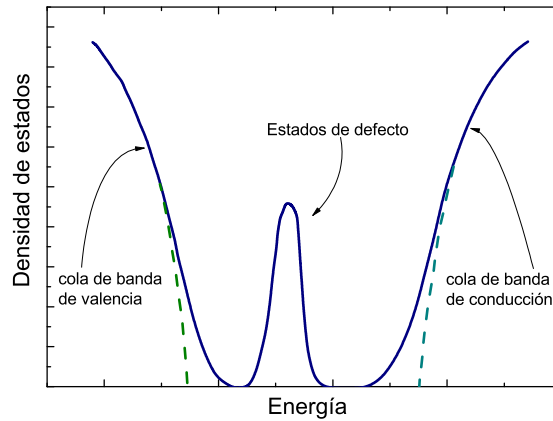


Figura 1.2: Esquema demostrativo de la densidad de estados para el silicio amorfo hidrogenado. En líneas punteadas se representa esquemáticamente como serían las bandas para silicio cristalino.

1.1.2. Estructura electrónica

Para conocer la estructura electrónica de un sólido, se tienen que encontrar los autoestados de la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Phi + V(\vec{r})\Phi = E\Phi \quad (1.1)$$

en la cual Φ es el vector de onda asociado al electrón, E es su energía y $V(\vec{r})$ es el potencial que actúa sobre el electrón.

Cuando el sólido es cristalino, el potencial provocado por los iones del cristal (también denominado potencial cristalino) se puede pensar como un potencial periódico, lo cual da lugar al teorema de Bloch. De esta forma, podemos pensar en soluciones del tipo:

$$\Phi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})U_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

en la cual $U(\vec{r})$ tiene la periodicidad de la red. De esta manera el factor de fase entre sitios distintos de la red es conocido, y se tiene un vector de onda \vec{k} bien definido, el cual se extiende a lo largo de toda la red. Las bandas de energía son descritas por las relaciones de dispersión $E - \vec{k}$, las cuales terminan definiendo mediante su curvatura las masas efectivas de electrones y huecos. Asimismo, de dicha relación de dispersión también se obtienen los estados electrónicos disponibles, posibles gaps, etc.

Para materiales amorfos el teorema de Bloch no puede ser usado debido a la falta de periodicidad del sistema, y por ello, la no periodicidad de $V(\vec{r})$. Las irregularidades del potencial cristalino en materiales amorfos son lo suficientemente grandes para destruir la coherencia de los estados de Bloch (en el caso de querer plantearse una solución de este tipo y aplicar pequeñas perturbaciones) debido al frecuente scattering generado por el desorden. Como consecuencia, en estos sistemas se pierde la conservación del momento lineal.

Esto implica que el vector \vec{k} , que caracterizaba las funciones de onda, deja de ser un valor bien definido en materiales amorfos. De esta forma, toda la teoría de bandas utilizada para sólidos

cristalinos no puede ser usada cuando trabajamos en sistemas desordenados. Las implicancias más importantes de la *no conservación* del momento lineal se listan a continuación [1]:

- Las bandas de energía ya no son descritas por diagramas $E-\vec{k}$, sino por la densidad de estados disponibles $N(E)$. También se deben dar nuevas definiciones de masas efectivas, ya que éstas estaban definidas como las curvaturas de dichos diagramas.
- La regla de selección de conservación de \vec{k} no se aplica a las transiciones ópticas en semiconductores amorfos. Por consiguiente, la distinción entre gap directo e indirecto se pierde, ya que este último se define a partir de aquellas transiciones que están prohibidas por la conservación de \vec{k} . En lugar de ello, las transiciones permitidas serán aquellas cuyos estados tengan un *solapamiento* no nulo en el espacio real. Este hecho es importante para un material como el silicio, pues éste es de gap indirecto en su estado cristalino, pero directo (adoptando la nueva definición) en su estado amorfo.
- El desorden presente en materiales amorfos hace que la movilidad de portadores sea mucho más baja que en sus contrapartes cristalinas, debido al frecuente scattering presente. Este efecto es tan fuerte que en el estudio de estos materiales se debe tener en cuenta el efecto de *localización* de la función de onda.

Teniendo en cuenta el último ítem señalado, lo que se plantea es que sucesivos procesos de scattering sobre un electrón tiene el efecto de confinarlo en un pequeña zona del espacio; de esta manera el electrón pasa de un estado extendido a un estado localizado. En los semiconductores amorfos, los estados de las bandas son estados extendidos, mientras que los estados de las colas de banda son estados localizados. Los estados extendidos y localizados están separados por un gap de movilidades. A temperatura cero, sólo los electrones por encima de E_C y los huecos por debajo de E_V son móviles y contribuyen a la conducción, donde E_V y E_C son los bordes de movilidad de valencia y conducción, respectivamente (a partir de aquí adoptaremos la convención de tomar el cero de energía en E_V). La presencia del gap de movilidades se esquematiza en la Figura 1.3. El estudio de estados *extendidos* vs. *localizados* ha sido tratado principalmente por Mott y Anderson [4, 5], siendo estos galardonados con el Premio Nobel de Física en 1977 por dichos estudios. Sin embargo, los detalles técnicos de dicha teoría no serán explicados aquí. En las siguientes subsecciones se verán distintos aspectos de cómo es la densidad de estados del silicio amorfo hidrogenado.

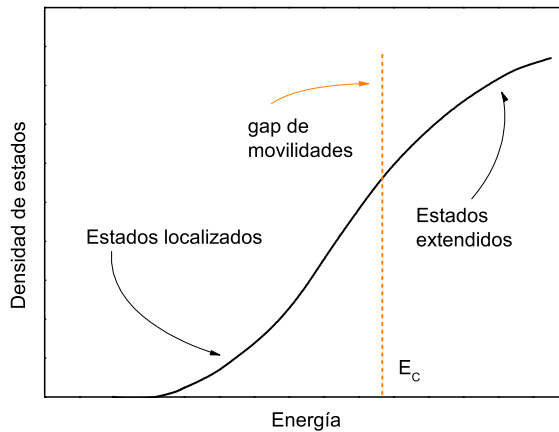


Figura 1.3: Esquema de la densidad de estados cerca del borde de banda para un material amorfo. Se muestran los estados *localizados* y los estados *extendidos* separados por el *gap de movilidades* a una energía E_c .

1.1.3. Densidad de estados en a-Si:H

Como se mencionó previamente, para materiales desordenados la falta de simetría de largo alcance conlleva la no conservación del vector \vec{k} . De esta manera, no es aplicable el Teorema de Bloch ni se puede desarrollar la teoría de bandas, con lo cual el objeto de estudio cambia. Es así que en los materiales amorfos el mayor énfasis es puesto en el conocimiento de la densidad de estados del semiconductor, también conocida como *DOS* por sus siglas en inglés. En el presente capítulo dividiremos dicha función en zonas energéticas bien diferenciadas, por un lado las bandas de valencia y conducción, las colas de banda cercanas a las respectivas bandas, y la densidad de estados en zonas cercanas al centro del gap.

Antes de analizar en detalle las diferentes regiones de la densidad de estados, podemos tener una idea esquemática de como será teniendo en cuenta que en la formación del sólido los estados s y p del silicio hibridizan en estados sp^3 . Estos orbitales se separan debido a las interacciones enlazantes formando las bandas de valencia y conducción. Los estados no ligantes, como por ejemplo los enlaces colgantes (usualmente referidos como *dangling bonds, DB*) no son separados por las interacciones enlazantes, con lo cual su energía se ubicará dentro del gap. De esta manera se llega a un gráfico esquemático para la DOS como el presentado en la figura 1.4. Sin embargo, para conocer en detalle la densidad de estados se requiere de otras técnicas. A continuación se verán más detalladamente las tres regiones antes mencionadas.

1.1.3.1. Las bandas de conducción y valencia

En los sólidos cristalinos, el cálculo de la densidad de estados en las bandas de valencia y conducción se puede realizar con relativa facilidad utilizando las propiedades de simetría de la red. Sin embargo, para realizar el cálculo en materiales desordenados uno debe crear un arreglo con una

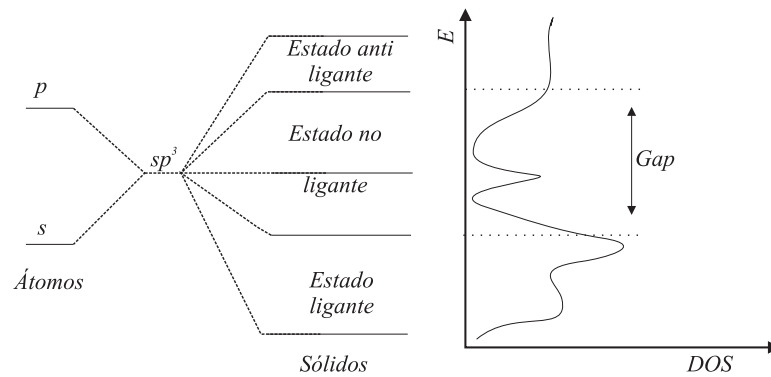


Figura 1.4: Esquema demostrativo de cómo a partir del enlace sp^3 se obtienen las bandas en el silicio amorfo hidrogenado.

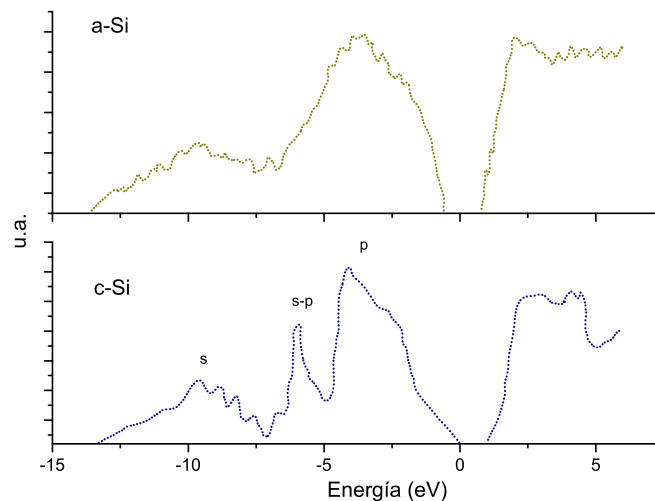


Figura 1.5: Bandas de valencia y conducción para silicio cristalino (abajo) y amorfo (arriba) calculados con la teoría *tight binding* en un cluster de 216 átomos.

gran cantidad de átomos, lo que requiere un enorme poder de cómputo. En la figura 1.5 se muestra un cálculo comparativo realizado con la teoría *tight binding* en un cluster de 216 átomos [6].

En la densidad de estados del silicio cristalino se aprecian tres picos en la banda de valencia, de los cuales el de inferior energía es de carácter s , luego el siguiente pico es una mezcla $s - p$ y el pico de mayor energía es tipo p . La contraparte amorfa exhibe un comportamiento similar, excepto por el ensanchamiento de la mayor parte del espectro y la *fusión* de los picos tipo s y $s - p$, la cual ha sido explicada con una distribución más ensanchada para el ángulo diedro que enlaza los átomos de silicio [7].

En dichas simulaciones la red de silicio no contenía hidrógeno. Esto fue estudiado posteriormente por *Ching et al.* [8], quienes observaron que el rol que cumple el hidrógeno es el de hacer más agudos los picos sin cambiar drásticamente la estructura de la densidad de estados.

Los resultados experimentales obtenidos con XPS directo e inverso muestran la validez de las simulaciones citadas, como se aprecia en la figura 1.6. En esta técnica espectroscópica (XPS, sigla en

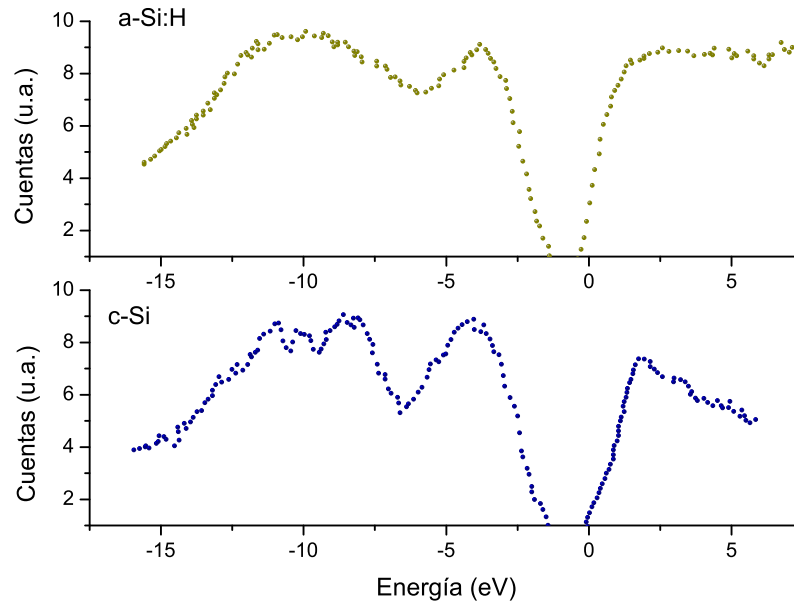


Figura 1.6: Bandas de valencia y conducción para silicio cristalino (abajo) y amorfo (arriba) hallados usando las técnicas XPS directo e inverso.

inglés para Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X) la muestra se irradia con fotones de energía $\hbar\omega$ los cuales excitan electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Si estos electrones tienen energía suficiente, mayor a la función trabajo del material Ψ , y suponiendo que no se tienen procesos de scattering inelásticos, entonces la energía cinética de los electrones removidos E_{cin} será

$$E_{cin} = \hbar\omega - \Psi - E_{val}$$

en la cual E_{val} es la energía de la banda de valencia. De esta manera la técnica permite hacer una espectroscopía de la banda de valencia.

Para obtener información de la banda de conducción se utiliza el proceso inverso al XPS; en este caso la muestra es sometida a un haz de electrones de energía conocida E_{inc} , los cuales decaen a estados de menor energía emitiendo fotones de energía

$$E_{foton} = E_{inc} - E_{con} + \Psi$$

siendo E_{con} la energía de la banda de conducción.

La similitud entre las bandas del silicio cristalino y el silicio amorfo hidrogenado permite adoptar para este último una aproximación de bandas parabólicas en las cercanías del borde de banda, tal como se hace para el silicio cristalino.

1.1.3.2. Las colas de banda

La existencia de estados de defecto localizados fue predicha por Anderson [9] y verificada experimentalmente por Mott y Davis [4]. Estos estados influyen en las propiedades características de sistemas amorfos, más aún, se puede asegurar que las principales diferencias entre sistemas amorfos y cristalinos se deben a la presencia de estos estados. Los experimentos de fotoemisión utilizados para conocer las bandas de valencia y conducción de la figura 1.6 dan una aproximación a las colas de bandas, pero su resolución es muy baja como para obtener información precisa. Las técnicas usualmente utilizadas para lograr mayor información sobre las colas de banda son las técnicas de *rendimiento de fotoemisión* [10],[11], las técnicas de *absorción óptica* [12] y las mediciones de *tiempo de vuelo* [13].

La técnica de rendimiento de fotoemisión (*photoemission yield*) es similar a XPS, pero utiliza fotones con energías de 5-10 eV que permiten excitar electrones justo por encima de la función trabajo, de modo que son emitidos al vacío. De esta manera se incrementa la sensibilidad de la técnica, pudiéndose medir la densidad de estados en la cola de banda de valencia.

Las técnicas de medición de coeficiente de absorción serán descritas en detalle en la sección 1.1.5. La absorción óptica tiene una dependencia exponencial con la energía en las cercanías del gap, lo que se conoce como la *cola de Urbach*. Esta dependencia en energía se asocia directamente con la cola de banda de valencia, de modo que estos métodos ópticos también proveen una descripción de la cola de banda de valencia.

La técnica de tiempo de vuelo consiste en depositar sobre la muestra dos contactos en configuración *sandwich*, formando un dispositivo tipo capacitor entre cuyos electrodos se encuentra la muestra a ser medida, en este caso a-Si:H. Los portadores de carga son generados en las cercanías de uno de los electrodos (transparente), usualmente utilizando un pulso de luz fuertemente absorbida. Debido a la presencia de un campo eléctrico externo aplicado, los portadores son separados, con lo cual los de un signo quedarán en el electrodo cercano al pulso de luz, mientras que los de otro signo deberán atravesar la muestra para llegar al electrodo opuesto. De esta manera, con la ayuda de un electrómetro se puede medir el tiempo de tránsito, para luego conocer la movilidad promedio (μ_d) de los portadores. Para poder interpretar los diferentes comportamientos de μ_d en función de los parámetros libres, como puede ser el campo externo, la temperatura, etc., se debe proponer un modelo de densidad de estados para las colas de banda. El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es el que propone una dependencia exponencial de las colas de banda. Bajo esta hipótesis, y teniendo en cuenta un modelo estadístico de trampas múltiples propuesto por Orenstein *et al.* [14], se han logrado estimar las pendientes que definen ambas colas de bandas.

En definitiva, existe coincidencia entre diferentes técnicas experimentales respecto de que las colas de banda pueden ser descritas por dos funciones exponenciales de la forma:

$$N^{CBV}(E) = N(E_V) \exp\left(-\frac{(E - E_V)}{k_b T_V}\right) \quad (1.3)$$

$$N^{CBC}(E) = N(E_C) \exp\left(-\frac{(E_C - E)}{k_b T_C}\right) \quad (1.4)$$

en las cuales $N(E_V)$ y $N(E_C)$ son las densidades de estados disponibles en el tope de la banda de valencia (E_V) y el fondo de la banda de conducción (E_C), respectivamente, E es la energía dentro del gap, k_b es la constante de Boltzmann, mientras que T_C y T_V son las temperaturas características de las colas de banda de conducción y valencia, respectivamente. En la gráfica 1.7 se muestran dichos resultados, de los cuales se infieren los valores de pendientes características para silicio amorfo hidrogenado *de alta calidad*. Para la cola de banda de valencia los valores más aceptados son $460K \leq T_V \leq 640K$, mientras que para la cola de banda de conducción el rango encontrado es $230K \leq T_V \leq 320K$, con resultados basados en distintas técnicas experimentales. A su vez, en la representación analítica de las bandas se suele suponer que las colas de banda empalman con las bandas parabólicas en los respectivos bordes de banda, con continuidad de la función y de su primera derivada (Figura 1.7).

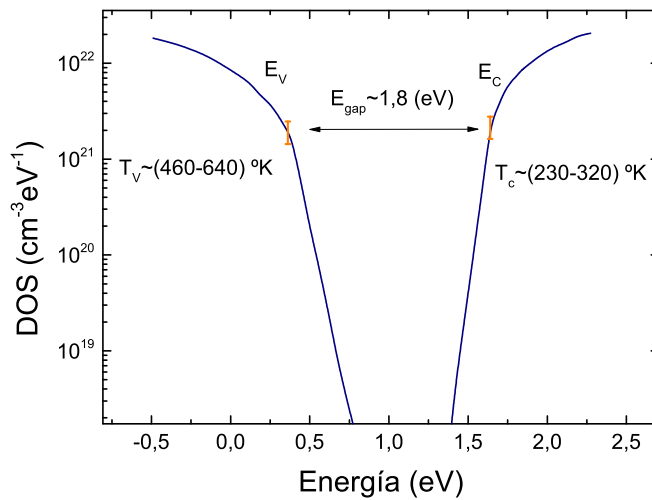


Figura 1.7: Deducción experimental de la densidad de estados en silicio amorfo hidrogenado de alta calidad utilizando experimentos ópticos, de tiempo de vuelo y de fotoemisión [1].

La diferencia entre las temperaturas características para ambas bandas se puede entender a partir de los cálculos presentados en la Figura 1.5 [1]. El borde de banda de conducción tiene su origen en estados tipo s , los cuales poseen simetría esférica y por lo tanto no son fuertemente influenciados por el desorden en los ángulos de enlace. Por otro lado, el tope de la banda de valencia tiene su origen en estados tipo p sobre los cuales tiene mayor influencia el desorden en los ángulos de enlace, dando una cola de banda más ancha.

Lo anterior nos permite entender también que el ancho de las colas de banda será un buen indicador del grado de desorden presente en la muestra. Cuando el silicio amorfo hidrogenado se deposita bajo condiciones no-óptimas, o cuando contiene cantidades apreciables de impurezas, los valores de T_V y T_C aumentan notablemente, pudiéndose llegar a valores mucho mayores a los mencionados previamente. En el caso extremo de silicio amorfo no-hidrogenado las colas de banda son tan anchas que se juntan en el gap, dando un material con una densidad de defectos tan alta que resulta inutilizable para aplicaciones electrónicas.

1.1.3.3. Densidad de estados en el centro del gap

Las primeras mediciones de estados de defecto ubicados en la zona central del gap de materiales amorfos fueron realizadas por Jackson y Amer en 1982 [15] en muestras de silicio amorfo hidrogenado, tanto en estado intrínseco como en muestras dopadas. Estas mediciones se llevaron a cabo utilizando la espectroscopía de deflexión fototérmica, técnica que fue desarrollada por los mismos autores en 1981 [16]. Al enviar un haz de luz monocromática, ésta se absorbe en la muestra causando un calentamiento de dicha zona. Si la muestra está inmersa en un líquido cuyo índice de refracción depende mucho de la temperatura (como CCl_4), el calentamiento provoca un cambio en el índice de refracción del líquido en contacto con la muestra, y por lo tanto un gradiente de índices de refracción en las zonas adyacentes. Este gradiente puede ser sondeado con un segundo haz (denominado haz de prueba, *probing beam*) que pasa rasante a la superficie de la muestra. Midiendo la deflexión en este haz se puede inferir la absorción óptica de la muestra. Los autores no solo lograron medir dichos estados, sino que también lograron identificar que el origen de los mismos se debía a enlaces colgantes, comúnmente denominados *dangling bonds*.

La propuesta de modelar los estados centrales del gap utilizando funciones gaussianas fue realizada por McMahon y Xi en 1986 [17], y tiene su origen en que se espera una distribución estadística en las energías de los estados de defecto. En dicho estudio se propone utilizar simulaciones numéricas de fotoconductividad *dc* con parámetros libres para luego ajustar dichos parámetros a resultados experimentales. En particular, McMahon y Xi buscaban estudiar si el decaimiento en la fotoconductividad cuando se somete la muestra a un período largo de iluminación intensa (efecto conocido como *Staebler-Wronski* [18], el cual será tratado en secciones posteriores), se podía deber a cambios en la zona central del gap. La propuesta de densidad de estados realizada por McMahon y Xi se muestra en la figura 1.8.

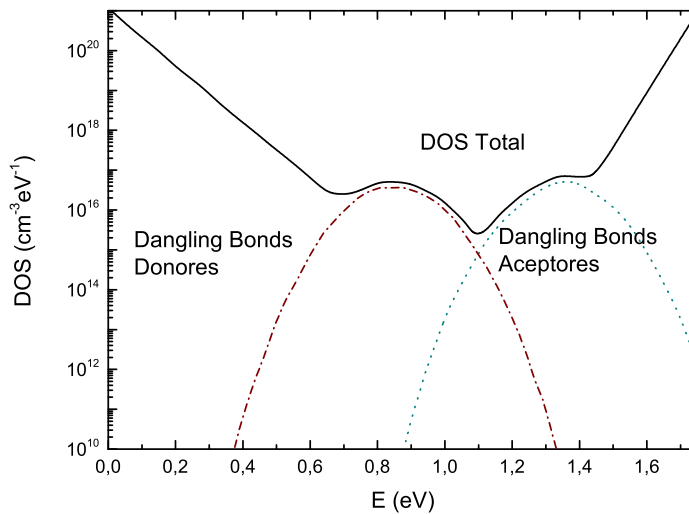


Figura 1.8: Densidad de estados para el gap propuesta por McMahon y Xi para ajustar los datos experimentales. En la figura (a) se utilizan dos gaussianas para simular los *dangling bonds* donores y aceptores, mientras que se usan colas de banda exponenciales.

Para ajustar las muestras antes de la iluminación intensa (proceso conocido como *light soaking*) se utilizan dos funciones gaussianas ubicadas en la zona central del gap, una de carácter donador y otra de carácter aceptor. Los parámetros que definen las funciones gaussianas fueron determinados en experimentos previos realizados con técnicas de resonancia de spin electrónicas [19] o por técnicas de tiempo de vuelo transcientes [20].

1.1.3.4. Generación de defectos

El estudio de los defectos en a-Si:H es de gran importancia. Los defectos electrónicos reducen propiedades como la fotosensibilidad, la cual es crítica para el funcionamiento de dispositivos fotovoltaicos o sensores. Por otro lado, otra clase de defectos controlan las propiedades de transporte y su estudio es necesario para entender los mecanismos de dopaje.

El tratamiento de defectos en materiales amorfos se puede considerar más sencillo que en su contraparte cristalina. Consideremos el caso del silicio cristalino, el cual tiene más de 50 defectos puntuales conocidos, y una cantidad tal vez más grande de defectos extendidos. En un material amorfo, pequeñas diferencias en la estructura local del material pueden ser consideradas parte de la red ideal amorfa. De esta manera es esperable que los niveles energéticos de estos defectos sean ensanchados por el desorden, como se muestra esquemáticamente en la figura 1.9 [1] en la cual se compara con la misma situación para el material cristalino.

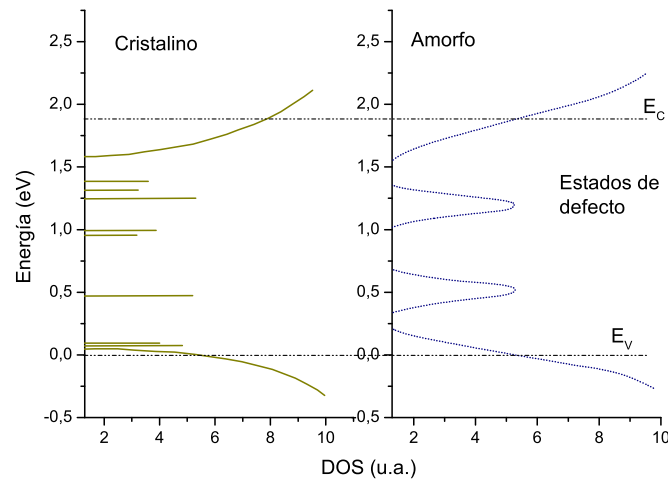


Figura 1.9: Comparación esquemática entre la distribución energética que tienen los estados de defecto en un material cristalino (izquierda) y su contraparte amorfa (derecha)

En 1977 Staebler y Wronski [21] descubrieron que cuando el silicio amorfo hidrogenado es iluminado se produce una notable disminución en su fotoconductividad y en su conductividad a oscuras. Este efecto, conocido actualmente como *efecto Staebler-Wronski*, fue adjudicado por los autores a un incremento en la densidad de estados localizados en el gap del material. Este mismo efecto es la causa de la degradación lenta de la eficiencia de las celdas solares de a-Si:H cuando son utilizadas. Trabajos posteriores mostraron que no sólo la iluminación externa, sino también el pasaje de corriente [22] o la incidencia de partículas energéticas [23], provocan el mismo efecto. Un aspecto interesante es que los defectos fotoinducidos pueden ser eliminados con un recocido a temperaturas de 150-200 °C durante un tiempo adecuado.

Hay experimentos que demostraron concluyentemente que los defectos se crean durante la recombinación de los portadores, y no durante la excitación óptica. Esto es así porque hay creación de defectos aún sin iluminación cuando se tiene inyección de carga [22], mientras que aún con iluminación no hay creación de defectos cuando un campo eléctrico intenso remueve los portadores antes de que se recombinen [24]. Por lo tanto, el modelo más aceptado para explicar la generación de los defectos es el que plantea la ruptura de enlaces débiles Si-Si gracias a la energía que se libera durante la recombinación de portadores [25]. El hidrógeno juega un papel importante para evitar que los dos DB formados por la ruptura del enlace vuelvan a enlazarse. Se cree que un átomo de hidrógeno difunde desde otro sitio de la red para enlazarse a uno de los DB, dejando a su vez un defecto en el sitio original. La influencia del hidrógeno en los efectos de metaestabilidad ha sido puesta de manifiesto a través de los trabajos de Street [26] *et al.*

1.1.3.5. Energías de correlación

Cada estado cuántico de un defecto puede estar ocupado a lo sumo con dos electrones, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli. Las energías electrónicas deben ser calculadas teniendo

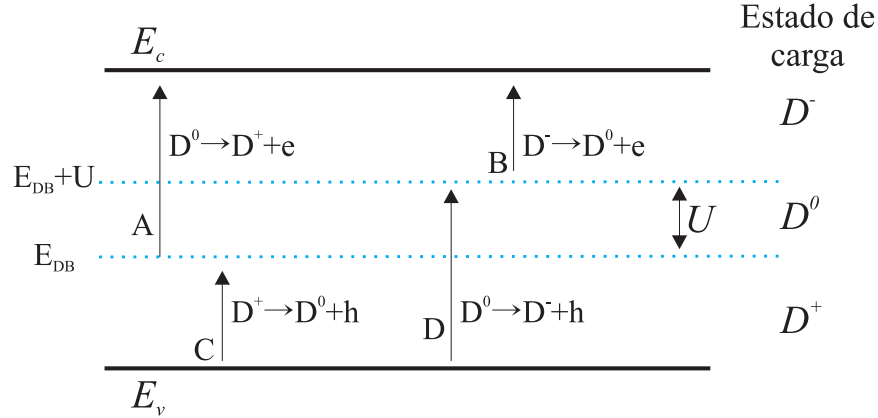


Figura 1.10: Esquema de las 4 transiciones posibles de un defecto con hasta dos electrones de ocupación. Aquí consideramos neutral el defecto cuando está ocupado con un solo electrón, por lo cual es positivo cuando no tiene electrones, o negativo cuando tiene dos electrones.

en cuenta la repulsión electrónica cuando ambos electrones se encuentran en el defecto; esta energía repulsiva es

$$E_U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad , \quad (1.5)$$

en la cual r es la separación efectiva de ambos electrones, la cual está relacionada con la función de onda localizada del defecto. Resulta difícil calcular exactamente esta energía porque las funciones de onda no son completamente conocidas, pero un cálculo estimativo proponiendo $r = 10 \text{ \AA}$, $\epsilon_0 = 12$ da un valor de 130 meV . Si uno tiene en cuenta que utilizando la constante dieléctrica de alta frecuencia el valor puede ser 10 veces más grande, está claro que la energía de correlación es una fracción significativa de la energía del gap.

Otra contribución a la energía de correlación proviene de la relajación de la red en los defectos. Cuando un electrón es atrapado por un defecto, el cambio en la configuración del enlace hace que disminuya la energía en un cantidad W , con lo cual la energía total de correlación cuando se tienen dos electrones en el defecto es:

$$E_U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - W \quad . \quad (1.6)$$

El segundo término abre la interesante posibilidad que un defecto tenga energía total de correlación negativa. Este concepto fue presentado por primera vez por P. W. Anderson en 1975 [9] y fue observado por Street y Mott [27] el mismo año en vidrios calcogénicos.

1.1.3.6. Modelo general para la densidad de estados del a-Si:H

Numerosos trabajos experimentales y teóricos han llevado a un modelo general para la DOS en el gap del a-Si:H que es aceptado por la mayoría de los autores. En este modelo tenemos los estados localizados de las colas de banda de valencia y de conducción, los cuales usualmente se consideran monovalentes (pueden ser neutros o simplemente cargados), y se originan en el desorden

intrínseco de estos materiales. La cola de banda de valencia (*CBV*) se considera conformada por estados donores, y la cola de banda de conducción (*CBC*) por estados aceptores. En la zona profunda del gap hay otros estados, atribuidos a los enlaces colgantes (*dangling bonds, DB*), que pueden tener tres estados de ocupación: desocupados, en cuyo caso tienen carga positiva (D^+), ocupados por un electrón, en cuyo caso son neutros (D^0), o bien ocupados por dos electrones, en cuyo caso quedan negativamente cargados (D^-), como se ilustra en la figura 1.10. Este tipo de estados que pueden tener tres niveles de ocupación se denominan *anfotéricos*. Energéticamente, los estados anfotéricos se describe por dos niveles de energía ubicados en E_{DB} y $E_{DB} + E_U$, siendo E_U la energía de correlación (energía extra que representa colocar dos electrones en el mismo nivel). El signo y el valor de la energía de correlación depende del material, pero actualmente se acepta que E_U es negativa en los vidrios calcogénicos del tipo $a - As_2Se_3$, mientras que es positiva en los semiconductores tetraédricamente coordinados como el $a - Si : H$. En 1986 Halpern demostró [28] que una distribución de estados anfotéricos centrados en E_{DB} es equivalente a dos distribuciones de estados monovalentes centrados en E_{DB} y $E_{DB} + E_U$, llamados niveles D^+/D^0 y D^0/D^- , respectivamente. Para la descripción de estos estados generalmente se recurre a la función gaussiana debido a la naturaleza estadística de la distribución de energías de los niveles. La Gaussiana D^+/D^0 se encuentra más próxima a la banda de valencia y es de carácter donador, mientras que la Gaussiana D^0/D^- se encuentra más próxima a la banda de conducción y es de carácter aceptor.

En definitiva, del conjunto de resultados teóricos y experimentales se puede deducir que la densidad de estados en el gap del silicio amorfo hidrogenado puede ser representada por una función de la forma

$$N(E) = N(E_V) e^{\frac{-(E-E_V)}{k_b T_V}} + N(E_C) e^{\frac{-(E_C-E)}{k_b T_C}} + \frac{A_d}{w_d \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_d)^2}{2w_d^2}} + \frac{A_a}{w_a \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_a)^2}{2w_a^2}},$$

donde $N(E_V)$ es la densidad de estados en el tope de la banda de valencia (E_V), k_b es la constante de Boltzmann, T_V es la temperatura característica de la cola de banda de valencia, $N(E_C)$ es la densidad de estados en el fondo de la banda de conducción (E_C), T_C es la temperatura característica de la cola de banda de conducción, A_d , w_d y E_d son el área, el ancho característico y la posición energética de la gaussiana donora, respectivamente, y A_a , w_a y E_a son los equivalentes para la gaussiana aceptor.

1.1.4. Propiedades eléctricas

En las siguientes subsecciones se definirán algunos conceptos básicos para entender las propiedades eléctricas de los semiconductores que serán utilizadas en capítulos posteriores.

1.1.4.1. Semiconductores en equilibrio térmico

A continuación se analizará qué ocurre cuando un semiconductor se encuentra en equilibrio térmico. Dicho tratamiento se hará de manera general, ya que hay extensa literatura sobre el tema.

En un semiconductor existen dos tipos de portadores que pueden intervenir en el flujo de corriente, los electrones en la banda de conducción, denominados con la letra n , y los huecos en

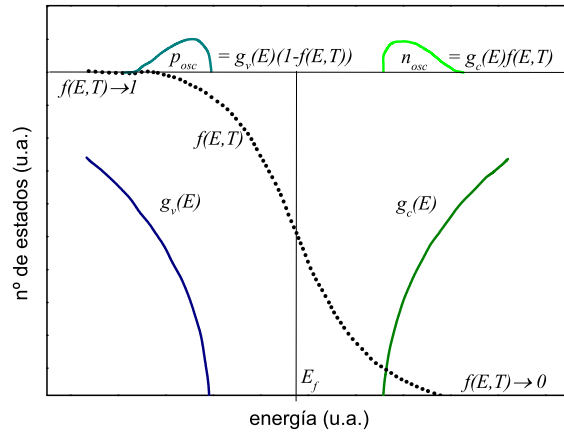


Figura 1.11: Esquema demostrativo de las densidades de portadores en las bandas para un semiconductor en equilibrio. La cantidad total de electrones en la banda de conducción se calcula como la integral de la densidad de estados en la banda de conducción $g_c(E)$ por la función de Fermi $f(E, T)$. Los portadores tipo p en la banda de valencia se calculan de manera similar, pero utilizando la densidad de estados en la banda de valencia $g_v(E)$ por $1 - f(E, T)$.

la banda de valencia, denominados con la letra p . La densidad de electrones (huecos) en la banda de conducción (valencia) se determina por el producto de la densidad de estados en dicha banda por su respectiva función ocupación:

$$n(E) = g_c(E) \cdot f(E, T) \quad ,$$

$$p(E) = g_v(E) \cdot [1 - f(E, T)] \quad ,$$

donde $g_c(E)$ es la densidad de estados para la banda de conducción, $g_v(E)$ es su equivalente para la banda de valencia, y $f(E, T)$ es la función de ocupación de Fermi-Dirac. En la gráfica 1.11 se realiza un esquema mostrando dichas cantidades.

Para calcular la población total de portadores se debe realizar la integral:

$$n_{osc} = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) \cdot f(E, T) dE \quad ,$$

en la cual se puede tomar como límite superior ∞ debido a que la función de Fermi tiende a 0 para $E \rightarrow \infty$. En un semiconductor intrínseco y sin defectos la energía de Fermi se ubica cercana a la zona central del gap, con lo que se puede utilizar la aproximación de Boltzmann para la función de ocupación de Fermi-Dirac (que requiere $E - E_f \gg k_b T$, siendo E la energía de los electrones de conducción y $k_b T$ la energía térmica),

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_b T}\right)} \approx \exp\left(-\frac{E - E_f}{k_b T}\right) \quad .$$

Utilizando la aproximación de raíz cuadrada para la densidad de estados en la banda de conducción, la integral se expresa como sigue:

$$n_{osc} = \int_{E_C}^{\infty} 4\pi h^{-3} (2m_n)^{3/2} \sqrt{E - E_C} \cdot \exp\left(-\frac{E - E_f}{k_b T}\right) dE \quad ,$$

donde m_n es la masa efectiva de electrones en la banda de conducción y h es la constante de Plank. Haciendo un conveniente cambio de variables dicha integral se puede resolver, obteniéndose como solución:

$$n_{osc} = N_C \exp\left(\frac{-(E_C - E_f)}{k_b T}\right) \quad , \quad (1.7)$$

en la cual se define el parámetro $N_C = 2(2\pi m_n k_b T)^{3/2} h^{-3}$ denominado *densidad de estados efectiva en el fondo de la banda de conducción*. Para los huecos se obtiene una expresión equivalente:

$$p_{osc} = N_V \exp\left(\frac{-(E_f - E_V)}{k_b T}\right) \quad , \quad (1.8)$$

donde $N_V = 2(2\pi m_h k_b T)^{3/2} h^{-3}$ es la *densidad de estados efectiva en el tope de la banda de valencia*.

Una vez conocidos los valores de equilibrio n_{osc} y p_{osc} se define la conductividad a oscuras σ_{osc} de la muestra como:

$$\sigma_{osc} = q (\mu_n \cdot n_{osc} + \mu_p \cdot p_{osc}) \quad ,$$

en la cual q es la carga del electrón, y μ_n, μ_p son las movilidades de electrones y huecos en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente.

Estas fórmulas serán utilizadas en la presente Tesis para determinar las corrientes de oscuras en las simulaciones numéricas que acompañaran los análisis teóricos. Dado que el mayor énfasis está puesto en la generación de carga a partir de la iluminación (fotoconducción), se decidió denominar desde esta sección las cantidades de equilibrio con subíndices *osa*, para no crear confusión en la notación (en la literatura suelen denominarse con subíndices 0, n_0 y p_0 por ejemplo, los cuales en nuestro caso serán empleados para denotar a los portadores que se crean debido a la iluminación uniforme).

1.1.4.2. Neutralidad de carga

El nivel de Fermi E_f se define como aquella energía para la cual un estado ubicado en ese nivel tendría una probabilidad igual a 0,5 de estar ocupado por un electrón. En un semiconductor intrínseco esto es equivalente a definir a E_f como el valor que logra, mediante la función de ocupación $f(E, T)$, que la población de electrones en la banda de conducción sea igual a la de huecos en la banda de valencia. De esta manera se puede pensar que el valor de E_f es aquel que asegura la neutralidad de carga en el semiconductor, y es por eso que en la figura 1.11 se ubicaba en el centro del gap. En dicho caso, al ser un semiconductor intrínseco y sin defectos, no se tenían estados posibles en el gap, caso que es muy ideal. Los semiconductores reales poseen estados disponibles en el gap,

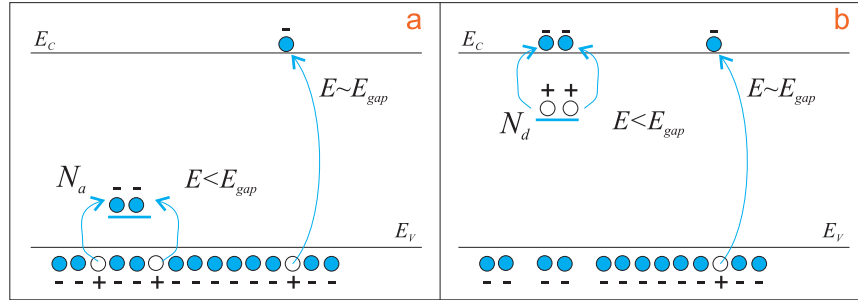


Figura 1.12: Esquema demostrativo de un semiconductor del grupo IV dopado con átomos del grupo III, convirtiéndolo en un semiconductor *tipo p* (a), o dopado con átomos del grupo V haciéndolo *tipo n* (b).

sin embargo esto no altera la definición dada para el nivel de Fermi, con lo cual a continuación se extenderá dicho concepto para el caso de un semiconductor con estados en la banda prohibida.

Cuando a un semiconductor se le agrega una cantidad controlada de dopantes, pasa a denominarse *extrínseco*. Estos dopantes pueden ser de naturaleza aceptora o donora. Dichas impurezas se manifiestan como nuevos estados disponibles en el gap del semiconductor. Los estados aceptores son aquellos que pueden recibir un electrón extra: son por lo tanto neutros cuando están vacíos y adquieren carga negativa cuando están ocupados por un electrón. Los estados donores son aquellos que pueden entregar un electrón, siendo neutros cuando están ocupados por un electrón y quedando positivamente cargados cuando están vacíos. El caso del silicio *tipo p*, posee como dopantes átomos del grupo III, los cuales se comportan como *estados aceptores*. Como estos estados se ubican en el interior del gap, un electrón requiere menos energía térmica para pasar a dicho estado que para pasar a la banda de conducción. De esta manera se genera un hueco en la banda de valencia sin generar un electrón en la banda de conducción. Este hecho crea un desbalance entre la población de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. De manera equivalente si el silicio se dopa con átomos del grupo V (haciéndolo *tipo n*) estos pueden *donar* electrones a la banda de conducción sin generar huecos en la banda de valencia, dopantes conocidos como *donores*. Es por esto que una nueva ecuación para la neutralidad de carga debe ser propuesta, teniendo en cuenta las cargas atrapadas en las impurezas del semiconductor. Estas ideas son resumidas en la figura 1.12.

Se puede así generalizar la ecuación de neutralidad de carga como sigue:

$$n_{osc} + N_{ac}^- = p_{osc} + N_{don}^+ \quad ,$$

en la cual N_{ac}^- da cuenta de la cantidad de aceptores ocupados que recibieron un electrón (generando un hueco en la banda de valencia) y quedando cargados negativamente, y N_{don}^+ da cuenta de la cantidad de donores desocupados que cedieron un electrón (generando un electrón en la banda de conducción) y quedando cargados positivamente. Reemplazando en esta ecuación las expresiones para n_{osc} (1.7) y p_{osc} (1.8), y teniendo en cuenta que los dopantes pueden poseer una distribución de

energías dentro del gap, finalmente se obtiene

$$\begin{aligned} N_c e^{\frac{-(E_C - E_f)}{k_b T}} + \int_{E_V}^{E_C} N_{ac}(E) \cdot \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_f}{k_b T}\right]} dE = \\ = N_v e^{\frac{-(E_f - E_V)}{k_b T}} + \int_{E_V}^{E_C} N_{don}(E) \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_f}{k_b T}\right]}\right) dE \quad . \end{aligned} \quad (1.9)$$

Si se conoce la dependencia de las densidades de impurezas en función de la energía (densidad de estados donores y aceptores), se puede utilizar la ecuación anterior para calcular el valor de la energía de Fermi en el semiconductor extrínseco, ya que es la única incógnita en (1.9). En secciones posteriores se propondrán diferentes funciones para modelar no solo la distribución de estados en el gap (que, como ya se ha mostrado en la sección dedicada a la densidad de estados en silicio amorfo, suele usar exponenciales para las colas de banda y gaussianas para los estados centrales) sino también los diferentes mecanismos de captura y emisión posibles.

1.1.4.3. Semiconductores bajo iluminación uniforme

En la presente sección se dará cuenta del efecto que tiene sobre los semiconductores amorfos el hecho de iluminarlos, generando así *fotoportadores*. Se limitará solo al caso de iluminación uniforme y constante.

Se denomina *fotoconductividad* al incremento en la conductividad que se produce cuando un semiconductor es iluminado. Es así que se puede definir:

$$\sigma_{foto} = q\mu_n(n - n_{osc}) + q\mu_p(p - p_{osc}) = q\mu_n\Delta n + q\mu_p\Delta p \quad .$$

Al haber sacado al semiconductor del equilibrio, la definición antes dada para el nivel de Fermi deja de ser correcta para describir las poblaciones de huecos en la banda de valencia y de electrones en la banda de conducción. Sin embargo, se pueden definir dos nuevos parámetros, E_{fn} y E_{fp} , conocidos como *quasi-niveles de Fermi* para electrones y huecos, respectivamente, tal que se cumpla:

$$n = N_C \exp\left(\frac{-(E_C - E_{fn})}{k_b T}\right) \quad , \quad (1.10)$$

y

$$p = N_V \exp\left(\frac{-(E_{fp} - E_V)}{k_b T}\right) \quad . \quad (1.11)$$

El origen de estos nuevos niveles energéticos surge de cómo se modifica la función ocupación $f(E, T)$ cuando el semiconductor es iluminado, y será explicado en más detalle en 2.4.

Una vez encendida la fuente de iluminación, el semiconductor pasa por un estadio transitorio en el cual las poblaciones de portadores se incrementan, hasta llegar a un estado estacionario en el cual no se aprecian grandes cambios en dichas poblaciones. Ambos regímenes son descriptos por la ecuación de conservación de portadores, también conocida como ecuación de transporte para

electrones y huecos, derivada en el *Apéndice A*. Al ser la iluminación uniforme (no depende de las coordenadas espaciales) dicha ecuación se reduce a:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n(t)}{\partial t} &= G - R_n(t) \quad , \\ \frac{\partial p(t)}{\partial t} &= G - R_p(t) \quad ,\end{aligned}\tag{1.12}$$

en la cual n y p son las poblaciones de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia, G es la generación de luz (cuyas unidades usuales son $cm^{-3}s^{-1}$) y R es el término de recombinación. Para dar una forma funcional de R es necesario definir los posibles procesos de recombinación, lo cual se hará en secciones futuras. Un caso sencillo, que lleva a la definición del parámetro *vida media* de portadores en exceso (usualmente representado por la letra τ), es considerar el caso denominado *bajo nivel de inyección*. Esto significa que la cantidad de portadores generados por la iluminación, Δn o Δp , es mucho menor que la concentración a oscuras del portador mayoritario. Supongamos por ejemplo un semiconductor *tipo p* (por lo tanto $p_{osc} \gg n_{osc}$) en el cual $p_{osc} \gg \Delta p = \Delta n$. Bajo estas condiciones experimentales se ha logrado corroborar que la evolución en la densidad de portadores minoritarios en exceso (Δn en este caso) es regida por una ley exponencial [29]

$$\Delta n(t) = \Delta n(t \rightarrow \infty) \left[1 - e^{-t/\tau_{n0}} \right] .$$

El tiempo τ_{n0} es denominado *tiempo de vida de portadores minoritarios en exceso* (lo mismo ocurre para huecos en un semiconductor *tipo n*), y además es el mismo tiempo característico con el cual decae la población de portadores en exceso cuando se suprime súbitamente la iluminación. Esto implica que, para este caso, se puede representar la recombinación por una función del tipo $R_n = \frac{\Delta n}{\tau_{n0}}$, lo cual conlleva a que bajo estado estacionario, en el cual las derivadas temporales del lado izquierdo de las ecuaciones (1.12) son 0, se puede escribir para cada caso

$$\begin{aligned}\tau_{n0} &= \frac{\Delta n}{G}, \\ \tau_{p0} &= \frac{\Delta p}{G},\end{aligned}\tag{1.13}$$

en las cuales los tiempos de vida media τ_{n0} y τ_{p0} son constantes en condiciones de baja inyección.

Es válido aclarar que, por más que para deducir la forma funcional de R se ha utilizado la restricción de *baja inyección* en materiales extrínsecos, se puede extender la definición para condiciones menos restrictivas, siendo ésta muy utilizada cuando se desea tratar el término de recombinación de una manera fenomenológica. De esta forma, es usual extender la definición de vida media dada en las ecuaciones (1.13) para electrones o huecos en exceso bajo cualquier nivel de inyección según:

$$\begin{aligned}\tau_n &= \frac{\Delta n}{G}, \\ \tau_p &= \frac{\Delta p}{G}.\end{aligned}\tag{1.14}$$

En este caso, sin embargo, los tiempos de vida media τ_n y τ_p pueden depender del nivel de

generación G .

1.1.4.4. Transporte ambipolar

Cuando en un punto en particular de un semiconductor se aplica un pulso de iluminación $G(x)$, se crean excesos de carga $\Delta n(x)$ y $\Delta p(x)$. Si sobre el semiconductor está aplicado un campo eléctrico externo $\vec{\xi}_{ext}$, el efecto que éste produce sobre las cargas es tender a separarlas, haciendo que tiendan a moverse en sentidos opuestos. Sin embargo, esta separación de cargas de distinto signo induce un campo eléctrico interno $\vec{\xi}_{int}$. Dicho campo genera una fuerza que atrae los electrones hacia los huecos. El campo eléctrico total será la suma vectorial de ambos:

$$\vec{\xi}_{tot} = \vec{\xi}_{ext} + \vec{\xi}_{int} \quad .$$

Dado que, como se remarcó, $\vec{\xi}_{int}$ tiene a juntar los excesos de carga Δn y Δp , puede ocurrir que estos difundan - o se muevan por deriva - en conjunto con un único coeficiente de difusión efectivo y una única movilidad efectiva. Este fenómeno se conoce como *transporte o difusión ambipolar*.

Numerosos autores estudiaron el fenómeno de transporte ambipolar en semiconductores como el silicio amorfo hidrogenado, el cual tiene la particularidad de que la mayor parte de las cargas eléctricas se encuentran atrapadas en estados localizados del gap [30, 31, 32]. El coeficiente de difusión ambipolar se define como [32]

$$D_{amb} = \frac{\mu_n^d D_p^d + \mu_p^d D_n^d}{\mu_n^d + \mu_p^d} \quad ,$$

donde μ^d y D^d se refieren a la movilidad y el coeficiente de difusión promedio para portadores libres y atrapados. La relación de Einstein vincula las movilidades con los coeficientes de difusión a través de

$$D_n^d = k_b T \mu_n^d \quad , \quad D_p^d = k_b T \mu_p^d \quad ,$$

con lo que la ecuación anterior resulta

$$D_{amb} = 2 k_b T \frac{\mu_n^d \mu_p^d}{\mu_n^d + \mu_p^d} \quad .$$

La longitud de difusión ambipolar se define como [32]

$$L_{amb} = \sqrt{D_{amb} \times \tau_R} \quad ,$$

donde τ_R es el tiempo de recombinación (tiempo total desde que los portadores son generados por la iluminación hasta que se recombinan o son extraídos en los contactos). Este tiempo incluye el tiempo que los portadores pasan en estados extendidos de las bandas más el tiempo que están atrapados en estados localizados, y es el mismo para electrones y huecos ya que los portadores se recombinan de a pares. La movilidad promedio μ^d y el tiempo de recombinación τ_R se relacionan con la movilidad

de estados extendidos μ y la vida media de los portadores libres τ a través de las relaciones [1]

$$\mu_n^d \tau_R = \mu_n \tau_n \quad , \quad \mu_p^d \tau_R = \mu_p \tau_p \quad .$$

La longitud de difusión ambipolar resulta entonces

$$L_{amb} = \sqrt{2 k_b T \frac{\mu_n \tau_n \mu_p \tau_p}{\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p}} = \sqrt{2 k_b T (\mu \tau)_{amb}} \quad . \quad (1.15)$$

En un semiconductor tipo n, como el silicio amorfo hidrogenado no dopado intencionalmente, se tiene que $\mu_n \tau_n \gg \mu_p \tau_p$. En este caso, la ecuación anterior se reduce a

$$L_{amb} \cong \sqrt{2 k_b T \mu_p \tau_p} \quad , \quad (1.16)$$

es decir que la longitud de difusión ambipolar es gobernada por las propiedades de los portadores minoritarios.

Supongamos ahora que tenemos un semiconductor *tipo n* que recibe en una de sus superficies ($x = 0$) una iluminación uniforme y que es fuertemente absorbida. En ausencia de un campo eléctrico externo, y teniendo en cuenta que la generación de portadores será $G = 0$ excepto en $x = 0$, la ecuación de continuidad para huecos (portadores minoritarios) se reduce en el estado estacionario a

$$D_p \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \frac{p(x)}{\tau_p} = 0 \quad ,$$

en la cual D_p es el coeficiente de difusión para huecos en estados extendidos. La solución de esta ecuación diferencial es del tipo

$$p(x) = p(0) \exp \left[-\frac{x}{\sqrt{D_p \tau_p}} \right] \quad ,$$

es decir que la concentración de huecos decae exponencialmente hacia el interior del semiconductor desde la fuente en $x = 0$. El factor $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ se conoce como *longitud de difusión* de los huecos, y es la distancia característica que los huecos difunden antes de recombinarse.

De manera análoga puede definirse la longitud de difusión para electrones como $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$. Utilizando estas definiciones, la ecuación (1.15) puede escribirse como

$$L_{amb} = \sqrt{2 \frac{L_n^2 L_p^2}{L_n^2 + L_p^2}} \quad .$$

1.1.4.5. Tiempo de relajación dieléctrica

Otro tiempo característico en los semiconductores es el tiempo que tarda éste en restablecer la neutralidad de carga en caso que se inyecten portadores, ya sean estos positivos o negativos. Este tiempo es conocido como *tiempo de relajación dieléctrica*, τ_{diel} . Para encontrar la expresión

que define τ_{diel} se asumirá que se inyecta una concentración uniforme Δp de portadores sobre la superficie de un semiconductor *tipo n*.

La corriente y la conductividad se relacionan según la ecuación de Ohm:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad , \quad (1.17)$$

mientras que la divergencia de \vec{J} se calcula según:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad , \quad (1.18)$$

siendo ρ la densidad de carga, la cual según la primera ecuación de Maxwell se relaciona con la divergencia del campo eléctrico:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad , \quad (1.19)$$

donde ϵ se conoce como la permitividad relativa del material y ϵ_0 es la permitividad del vacío. Si se calcula la divergencia de \vec{J} se obtiene:

$$\frac{\sigma \rho}{\epsilon \epsilon_0} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad .$$

Dado que dicha ecuación solo depende del tiempo (pues se asume que los portadores inyectados crean una densidad de carga uniforme), se puede resolver la ecuación diferencial y proponer una solución de la forma:

$$\rho(t) = \rho(0) e^{-t/\tau_{diel}} \quad , \quad (1.20)$$

en la cual $\tau_{diel} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma}$. De esta manera, midiendo la conductividad σ , la cual se infiere a partir de la corriente eléctrica, el campo eléctrico y las dimensiones de la muestra, y conociendo la permitividad del material se puede medir dicho tiempo característico de las muestras.

1.1.5. Propiedades ópticas

Hay importantes razones para estudiar las propiedades ópticas del silicio amorfo hidrogenado. Las propiedades ópticas de los semiconductores cristalinos están muy bien estudiadas, con lo cual al estudiar las propiedades ópticas en sus contrapartes amorfas se puede llevar a cabo una comparación, analizando similitudes y diferencias, logrando así un mayor conocimiento del semiconductor en cuestión. Por otro lado, las propiedades ópticas están estrechamente relacionadas con la estructura electrónica del sólido. En particular el coeficiente de absorción α puede dar una gran cantidad de información sobre su estructura, densidad de estados, propiedades de transporte, etc.

Típicamente los materiales amorfos presentan un comportamiento de α que se puede separar en tres regiones bien diferenciadas, como se muestra en la figura 1.13 [33]. La zona A de absorción *fuerte* corresponde a transiciones ópticas desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. El coeficiente de absorción en esta zona fue primeramente modelado por Wood y Tauc [34] según la ecuación:

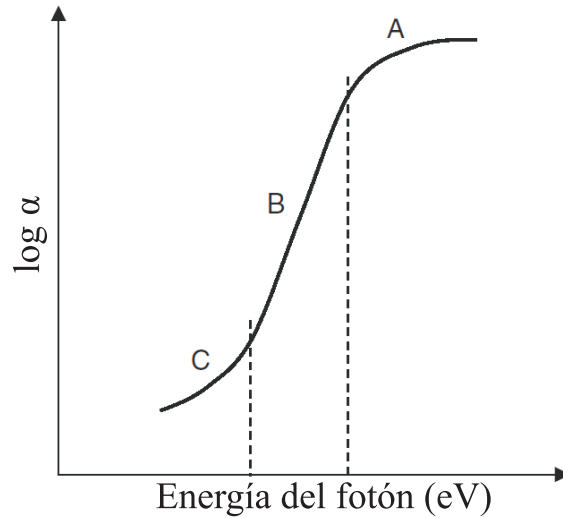


Figura 1.13: Comportamiento típico del coeficiente de absorción α en materiales amorfos, en función de la energía del fotón incidente. Típicamente hay tres zonas diferenciadas A, B y C

$$\alpha \cdot \hbar\omega \propto (\hbar\omega - E_g)^2, \quad (1.21)$$

la cual se escribe de forma más práctica como sigue:

$$(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2} = C (\hbar\omega - E_g). \quad (1.22)$$

En esta ecuación $\hbar\omega$ es la energía del fotón incidente mientras que E_g es el gap óptico del material y C es una constante de proporcionalidad. Cuando graficamos según la ecuación (1.22) el gráfico es conocido como *Gráfico de Tauc*. De esta manera, al graficar $(\alpha \hbar\omega)^{1/2}$ en función de $\hbar\omega$ se obtiene un gráfico lineal como el que se muestra en la figura 1.14, en el cual, teniendo en cuenta nuevamente la ecuación (1.22), una extrapolación de la parte lineal da un estimativo de la energía del gap del semiconductor. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el gap óptico obtenido a partir del gráfico de Tauc es sólo una estimación del gap de movilidades (definido como la separación entre los bordes de banda de valencia y conducción), siendo en general este último mayor en 0,1 - 0,2 eV.

La región de absorción media (zona B) corresponde a transiciones desde la banda de valencia hacia la cola de banda de conducción, o desde la cola de banda de valencia hacia la banda de conducción. Debido a la variación exponencial de las colas de banda, el coeficiente de absorción α también presenta un comportamiento exponencial:

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_{Urbach}}\right), \quad (1.23)$$

en la cual E_{Urbach} está asociada al ancho de la cola de banda de valencia, ya que en a-Si:H es esta cola de banda la que domina la absorción óptica por su mayor ancho. Esta zona exponencial (la cual se ve lineal en los gráficos $\log(\alpha)$ como el gráfico 1.13) es conocida como *Cola de Urbach*.

La zona de baja absorción C corresponde a transiciones ópticas que involucran estados de defecto; es por ello que una medición precisa de $\alpha(\hbar\omega)$ en esta zona puede proveer información

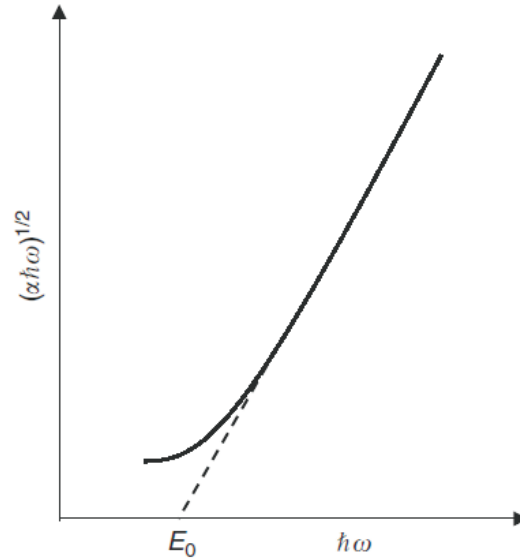


Figura 1.14: Gráfico de Tauc para un material amorfo.

respecto de la densidad de estados en el gap. La técnica de Espectroscopía de Deflexión Fototérmica (*PDS*), ya descrita anteriormente, posee suficiente sensibilidad como para permitir una medición de α en esta zona. Del mismo modo, el Método de la Fotocorriente Constante (*CPM*) [35] o la técnica de Fotocapacitancia [36] también tienen suficiente sensibilidad como para medir la absorción débil de esta zona C.

1.2. Métodos basados en la fotoconductividad

En las siguientes subsecciones se mostrarán las ideas generales sobre diferentes técnicas propuestas hasta la fecha para la caracterización de muestras de silicio amorfo hidrogenado, y que se basan en mediciones de fotoconductividad. Dichas técnicas poseen diferentes características, comenzando por la fotoconductividad de estado estacionario, la cual implica medir la corriente que se genera cuando una muestra es iluminada de manera homogénea en el espacio y constante en el tiempo. Luego se desprenden diferentes posibilidades, como realizar una iluminación constante en el tiempo pero no homogénea, denominada *Red de Fotoportadores de Estado Estacionario, SSPG*. A continuación se muestra la técnica de *Fotoconductividad Modulada*, en la cual se realiza una iluminación homogénea en el espacio pero modulada en el tiempo. Por último se muestran dos técnicas cuya iluminación varía tanto espacial como temporalmente, denominadas *Red Modulada de Fotoportadores, MPG* y *Técnica de Red Móvil, MGT*. La idea central de esta sección es hacer una breve reseña histórica de cada técnica, puesto que varias de ellas serán analizadas en detalle a lo largo de la presente Tesis.

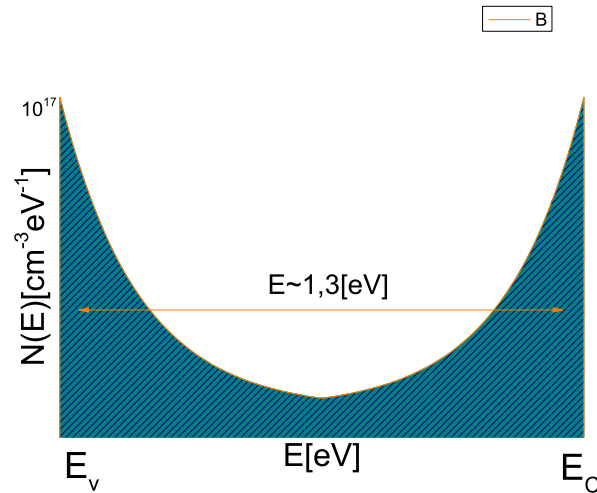


Figura 1.15: Densidad de estados para el gap propuesta por Simmons y Taylor para realizar todos los cálculos de su trabajo.

1.2.1. Fotoconductividad de estado estacionario, SSPC

A comienzos de la década del '70 no había todavía una teoría unánimemente aceptada por la comunidad científica sobre los fenómenos de fotoconductividad en materiales amorfos, siendo los vidrios calcogénicos los materiales sobre los cuales más información experimental se tenía. Un primer trabajo que buscó hacer un tratamiento general de la fotoconductividad para materiales desordenados fue el efectuado por Simmons y Taylor [37], el cual está basado en trabajos anteriores realizados por Mott [38] en 1967 y Cohen *et al.* [39] en 1969. El trabajo de Simmons y Taylor propone una densidad de estados para el gap del material amorfo constituida por exponenciales que decrecen desde las bandas (tanto de valencia como de conducción) y que posee una cantidad total de defectos del orden de $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, lo cual era acorde a lo que se sabía para los vidrios calcogénicos. Se suponen estados aceptores para la cola de banda de conducción y estados donores para la cola de banda de valencia. Un esquema representativo de dicha densidad de estados es dado en la figura 1.15.

La teoría propuesta para realizar los cálculos de fotocorriente se basa en la estadística de Shokley-Read y Hall [40, 41] para calcular los procesos de captura, la cual será explicada en detalle en el capítulo 3, y en las ecuaciones de transporte derivadas en el *Apéndice A*. Gracias a este procedimiento, mostrado en un trabajo anterior [42] de los mismos autores, se logra llegar a una expresión para la corriente:

$$I_f = \frac{qG\xi_{ext}}{v} \left\{ \mu_n \left(\sigma_n \int_{E_F}^{E_{fn}} N(E) dE \right)^{-1} + \mu_p \left(\sigma_p \int_{E_F}^{E_{fp}} N(E) dE \right)^{-1} \right\}$$

donde μ son los coeficientes de movilidad, σ los de captura, q es la carga del electrón, G la generación de portadores usada, v es la velocidad térmica de portadores y ξ_{ext} el campo eléctrico externo aplicado. Los términos que contienen integrales son equivalentes a los tiempos de vida media τ , y dichas integrales están calculadas entre la energía de Fermi E_F y el quasinivel de Fermi para

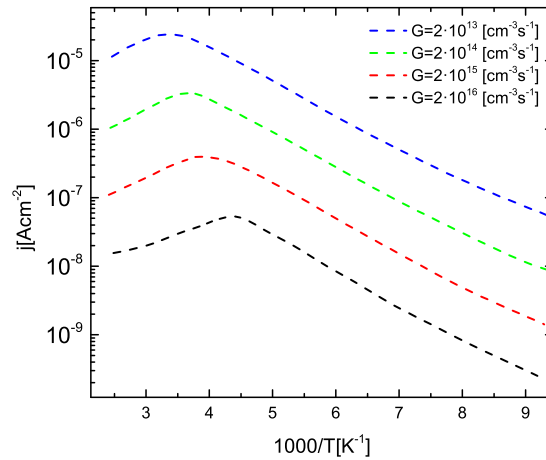


Figura 1.16: Curvas de fotocorriente en función de la inversa de la temperatura para diferentes valores de generación, simuladas por Simmons y Taylor [42] en base a su desarrollo teórico propuesto .

electrones o huecos, según corresponda. En base a dicha fórmula se puede computar la dependencia de la corriente en función de la temperatura, la cual es mostrada en la figura 1.16 para diferentes valores de generación. Dichos resultados fueron satisfactorios teniendo en cuenta el modelo ideal de distribución de trampas en el gap. También se realiza un análisis de la variación de I_f con respecto a G y se llega a conclusiones similares, siendo la principal conclusión de dicho trabajo el hecho de anticipar que a partir de experimentos de fotoconductividad se puede obtener mucha información concerniente a la caracterización de la muestra.

En la década de los '80, los estudios de fotoconductividad realizados por Staebler y Wronski [18] descubrieron que cuando muestras de silicio amorfo hidrogenado son expuestas durante largo tiempo a la luz, se produce un decaimiento en la fotoconductividad. Sin embargo, este decaimiento puede ser revertido mediante un calentamiento de la muestra a más de 130 °C, proceso denominado *annealing* o *recocido térmico*. En aquel trabajo se explica dicho decaimiento de la corriente a partir de un incremento reversible de la densidad de estados en el gap, los cuales actúan como centros de recombinación para los fotoportadores de corriente, implicando un corrimiento del nivel de Fermi *de oscuras* E_f hacia la zona central del gap del semiconductor. Dicho efecto se conoce hoy con el nombre de ambos autores (*Efecto Staebler-Wronski*, o SWE por sus siglas en inglés). Hacia 1985, un extenso trabajo es realizado por Stutzmann *et al.* [25], en el cual se estudia dicho efecto mediante técnicas de fotoconductividad y resonancia de spin electrónica en una gran variedad de circunstancias, ya sea cambiando parámetros intrínsecos de las muestras (como el espesor o las impurezas) como así también los parámetros externos, como son los tiempos de iluminación, intensidad de luz y temperatura de recocido. De su extenso análisis se concluye que el SWE es un efecto de bulk más que un fenómeno superficial, mientras que en cuanto a la naturaleza química de la causa, el modelo de ruptura de enlaces $Si - Si$ dando lugar a *dangling bonds* explica mejor los resultados obtenidos que el modelo de energías de correlación negativas, el cual postula la captura de electrones o huecos en exceso como causante del decaimiento de la fotoconductividad.

En un trabajo realizado por McMahon y Li [17] en 1986 se realizaron mediciones de fotoconductividad tanto sobre muestras en su estado inicial, como después de ser sometidas a 90 horas de iluminación uniforme, dando lugar al SWE. Para poder ajustar los datos estos autores utilizan la teoría propuesta por Simmons y Taylor, proponiendo densidades de estados que ajustan los datos experimentales, las cuales se mostraron en la figura 1.8.

Hacia la década del noventa Fritzche *et al.* [43] realizan un extenso análisis sobre la región de temperaturas en la cual la fotoconductividad presenta un comportamiento anómalo, ya que un aumento de la temperatura implica una disminución en la fotoconductividad (fenómeno conocido como *thermal quenching*, zona desde el origen del eje x hasta el máximo de fotoconductividad en las curvas de la figura 1.16). Una importante conclusión que se saca de dicho análisis en conjunto con mediciones del coeficiente de movilidad es que generalmente, una vez traspasada la zona de *quenching*, se cambia el tipo de portador de conducción (de electrones a huecos, por ejemplo).

De esta manera se puede apreciar cómo a partir de mediciones de fotoconductividad se puede ganar mucha información sobre muestras amorfas. En las posteriores secciones se verán técnicas alternativas que permiten obtener mayor conocimiento sobre parámetros de importancia en materiales amorfos.

1.2.2. Red de fotoportadores de estado estacionario, SSPG

La técnica de Red de Fotoportadores de Estado Estacionario, o SSPG por sus siglas en inglés, fue propuesta Ritter, Zeldov y Wiesser en 1986 [30]. En este primer trabajo la técnica fue propuesta como un método alternativo para medir la longitud de difusión de fotoportadores minoritarios, L_{dif} . La técnica más empleada hasta ese momento para medir L_{dif} era la espectroscopía de red transitoria [44], la cual consiste en hacer incidir sobre la muestra dos haces de luz que forman un perfil de interferencia, el cual produce un cambio periódico en el índice de refracción y en el coeficiente de absorción de la muestra. Luego se envía un tercer haz de luz y se mide la intensidad difractada en función del tiempo y del período de interferencia, para luego con estos datos estimar la longitud de difusión. El problema de esta técnica es que dicha difracción puede ser afectada por efectos térmicos inducidos por el propio láser, además de ser compleja porque involucra mediciones transientes. En cambio, la técnica SSPG mide una fotocorriente en el estado estacionario, la cual no se ve afectada mayormente por efectos térmicos.

La propuesta de Ritter *et al.* [30] es producir una interferencia sobre una muestra con contactos coplanares. Para lograr dicha interferencia se utilizan dos haces coherentes de luz láser, con intensidades I_1 e I_2 , que inciden sobre la muestra generando un perfil de intensidades que varía de forma sinusoidal. El cálculo de este perfil de intensidades se realiza en el *Apéndice B*, y el resultado es:

$$I(x) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda_x}\right). \quad (1.24)$$

En esta ecuación x es la coordenada perpendicular a la dirección del haz I_2 , como se aprecia en la figura 2.9, Λ_x es el período espacial de la interferencia en la dirección x , y vale $\Lambda_x = \frac{\lambda}{\sin(\delta)}$, siendo λ la longitud de onda de la luz y δ el ángulo que forman los dos haces entre sí. La dependencia de Λ_x con

el ángulo δ puede variar si se usa otra geometría en el experimento, como la utilizada en [30].

La propuesta hecha por Ritter *et al.* para calcular la distribución de los portadores de corriente es utilizar la ecuación de continuidad derivada en el Apéndice A, utilizando la aproximación de campo débil, con lo cual el término de arrastre eléctrico será despreciado. De esta forma, la cantidad $N(x)$ esta determinada por la ecuación diferencial:

$$D \frac{d^2 N(x)}{dx^2} + G(x) - R(x) = 0. \quad (1.25)$$

Como se explica en el Apéndice A, se tiene una ecuación de continuidad para electrones (los cuales se denominan con la letra n) o para huecos (los cuales se denominan con la letra p). Por lo general el transporte es dominado por uno de ambos portadores, siendo electrones en el caso del a-Si:H no dopado; es por esto que en la ecuación (1.25) se utiliza la ecuación para electrones. Es válido aclarar que en el contexto del trabajo de Ritter, N significa la cantidad *total* de electrones, los cuales son los electrones libres en la banda de conducción más electrones atrapados en el gap. Luego, cuando se presente el modelo teórico utilizado en nuestro trabajo, n será usado solo para electrones de conducción (asimismo p será usado para huecos en la banda de valencia). El término de generación G es función de x debido a que la generación de fotoportadores es proporcional a la intensidad de iluminación, la cual es función de la coordenada x . $R(x)$ es el término de recombinación y D es la constante de difusión efectiva, la cual puede ser función de parámetros del material. Para trabajar el término de recombinación Ritter *et al.* proponen introducir el tiempo de vida media de pequeña señal, el cual está definido a partir de

$$\frac{1}{\tau(N)} = \left. \frac{dR}{dN} \right|_{N_0}, \quad (1.26)$$

es decir que da cuenta de cuánto cambia la recombinación ante un pequeño cambio en la concentración total de electrones respecto del estado estacionario.

De esta manera, en este trabajo Ritter *et al.* no utilizan la teoría estadística de Shokley-Read para los procesos de recombinación, sino que proponen trabajar con un parámetro fenomenológico como es el tiempo de vida media de pequeña señal. Para poder resolver la ecuación diferencial Ritter *et al.* proponen trabajar bajo la condición $I_1 \gg I_2$, lo cual permite linealizar las ecuaciones pues da lugar a una componente de iluminación $I_0 = I_1 + I_2$ que aporta términos uniformes mientras que la componente $\Delta I = 2\sqrt{I_1 I_2}$ aporta los términos no uniformes.

Al resolver analíticamente las ecuaciones, Ritter *et al.* encuentran que cuando no hay interferencia entre los haces I_1 e I_2 (por ejemplo para polarizaciones cruzadas) la fotoconductividad total es equivalente a la suma de las fotoconductividades, $\sigma(I_1) + \sigma(I_2)$, lo cual es esperable. Sin embargo, el hecho poco intuitivo es que al haber interferencias la fotoconductividad puede ser menor incluso a la del haz I_1 actuando solo, llegando incluso hasta $\sigma(I_1) - \sigma(I_2)$. Luego los autores proponen un método experimental para realizar mediciones de fotoconductividad para diversos ángulos entre los haces, afectando así el periodo de la interferencia Λ . En cada uno de los ángulos elegidos se mide la fotoconductividad cuando los haces interfieren y cuando no interfieren, y de dicho cociente, el cual es denominado por la letra β , se conforma un gráfico $\beta(\Lambda)$ *vs.* Λ . Teniendo en cuenta el análisis teórico realizado, los autores proponen una fórmula para ajustar los datos experimentales y así obtener

información sobre la longitud de difusión de portadores minoritarios, L_{dif} .

De esta manera los autores logran una técnica sencilla que permite estimar de una manera rápida uno de los parámetros más relevantes a la hora de caracterizar materiales amorfos para usos fotovoltaicos, pues L_{dif} representa la distancia promedio recorrida por los fotoportadores antes de recombinarse. Debido a su practicidad la técnica SSPG fue adoptada como método usual para conocer L_{dif} en materiales desordenados. Su popularidad también se manifestó en la gran cantidad de trabajos subsiguientes realizados por diversos autores en vistas a mejorar la técnica.

En 1991 Balberg [45] realiza los cálculos analíticos incluyendo campos eléctricos fuertes, utilizando una técnica perturbativa. De esta manera se logra obtener información sobre los portadores de corriente *mayoritarios*. Luego, en 1996, Li [32] realiza un profundo estudio sobre la validez de la hipótesis de transporte ambipolar, en conjunto con un análisis sobre las condiciones necesarias para que sea válida la sencilla fórmula derivada por Ritter para estimar L_{dif} (ecuación (3.16)). Todos estos trabajos, incluyendo también un estudio realizado por Hattori *et al.* [46] en el cual se realiza un análisis a segundo orden en las perturbaciones, tienen en común el hecho de tratar las ecuaciones de transporte considerando a n y p como las cantidades *totales* de portadores (portadores libres más carga atrapada). De esta manera se deben utilizar parámetros "promedio" (como el coeficiente de difusión, por ejemplo). Asimismo, todos estos trabajos proponen reemplazar el término de recombinación utilizando un parámetro fenomenológico, el tiempo de recombinación τ definido en 1.1.4.3, para luego utilizar los datos experimentales para ajustar dicho parámetro.

Una forma diferente de estudiar las ecuaciones de transporte es la de hacer la distinción entre carga atrapada y carga libre. Este enfoque fue primeramente adoptado por Abel y Bauer [47], en el cual logran desarrollar la teoría completa de SSPG bajo este marco teórico, y derivan soluciones analíticas capaces de ser ajustadas con datos experimentales. En conjunto con este análisis, los autores estudian simulaciones numéricas para validar sus expresiones analíticas. El nuevo enfoque adoptado ayudó a lograr una mejor comprensión de la física relacionada con el método SSPG, pues permitió discernir compartimientos de carga libre o carga atrapada.

En 1994 Haridim *et al.* [48] utilizan SSPG en conjunto con técnicas de fotoconductividad transitoria para obtener información sobre la carga atrapada en silicio amorfo hidrogenado. Mientras que las técnicas transcientes logran dar información sobre el tiempo de vida media de portadores, Haradim *et al.* realizan mediciones de SSPG en función del campo eléctrico aplicado, obteniendo información sobre la movilidad de deriva, la cual logran correlacionar con el cociente entre carga libre y carga atrapada.

En 2005 Schmidt *et al.* [49] realizan un extenso análisis sobre SSPG utilizando la estadística de Schokley-Read, introduciendo así la densidad de estados dentro del tratamiento analítico del problema. Asimismo, logran obtener una expresión para obtener dicha densidad de estados a partir de mediciones de SSPG realizadas bajo ciertas condiciones experimentales, logrando así una espectroscopía basada en SSPG.

Por último, en 2010 Brüggemann [50] realiza una extensa revisión sobre la técnica, analizando la configuración experimental, mostrando la dependencia de la técnica con respecto a parámetros externos (como la temperatura, la tasa de generación de portadores y el campo eléctrico externo aplicado), analizando qué ocurre con las muestras sometidas a *light soaking* y recocidos térmicos,

y cómo se puede extender la técnica a diversos semiconductores. De dicho análisis se pone en evidencia la gran gama de estudios posibles que se pueden realizar con SSPG.

En el capítulo 3 se hará un extenso análisis de SSPG, se mostrará cómo se resuelven las ecuaciones de transporte, cómo se calcula la fotoconductividad y cómo se desarrolla el experimento SSPG. Asimismo, se analizará el alcance de la fórmula propuesta por Ritter *et al.* [30] para estimar la longitud de difusión.

1.2.3. Fotoconductividad modulada, MPC

Complementando el estudio de fotoconductividad de estado estacionario, SSPC, en la década del '70 se reportan los primeros resultados de variaciones en la fotocorriente medidas cuando la iluminación es uniforme pero cambiante en el tiempo. En particular, se notó que cuando se variaba en forma periódica la iluminación, la fotocorriente resultante cambiaba si se utilizaban distintas frecuencias de modulación de la luz. Los primeros reportes de dicho fenómeno son los encontrados por Kolomiets [51] en 1972 y Kitao [52] en 1973, ambos vistos en la estructura $a\text{-As}_2\text{Se}_3$. Luego Oheda [53] realiza un estudio más profundo, realizando mediciones para diferentes valores de energía de los fotones, y para cada una de esas energías variando la frecuencia de modulación de la luz. En este trabajo comprobó que, sin importar la energía de los fotones, la fotocorriente decaía monótonamente con la frecuencia de modulación. Un planteamiento matemático del fenómeno es realizado por Oheda en 1981 [54]. Como consecuencia de dicho análisis, Oheda logra relacionar el desfase de la fotocorriente con respecto a la iluminación con la distribución de estados localizados. En dicho trabajo el método es utilizado en cristales de sulfuro de cadmio obteniéndose resultados satisfactorios, y se anticipa su posible uso en materiales amorfos. Estos experimentos son realizados por Oheda *et al.* en 1981 [55], obteniendo así los primeros indicios de estados asociados a *dangling bonds* cercanos al centro del gap. Como se menciona en dicho trabajo, la espectroscopía propuesta solo puede dar resultados relativos de la densidad de estados, con lo cual solo se puede obtener la forma de la curva.

En 1990 Brügemann *et al.* [56] mejoran el análisis realizado previamente por Oheda, realizando también simulaciones numéricas para determinar la validez de la fórmula utilizada para deducir la densidad de estados a partir del desfase entre la fotocorriente y la intensidad de luz.

Un análisis general de MPC es realizado en 1992 por Longeaud y Kleider [57], en el cual se tiene en cuenta la contribución de electrones y huecos. En este trabajo se logra mostrar que en el caso de tener un tipo predominante de portadores (como en el caso del silicio amorfo hidrogenado no dopado, en el cual los electrones dominan el transporte) se pueden obtener valores absolutos de la densidad de estados.

Se utilizará el formalismo propuesto en dicho trabajo para explicar a continuación las líneas generales de la técnica MPC. Debido a que esta técnica es espacialmente homogénea pero temporalmente variable, la intensidad de luz sobre la muestra se puede suponer de la forma

$$I(t) = I_0 + \Delta I \cdot \cos(\omega t) \quad (1.27)$$

Para obtener esta iluminación se pueden idear varios arreglos experimentales. Dos posibles arreglos

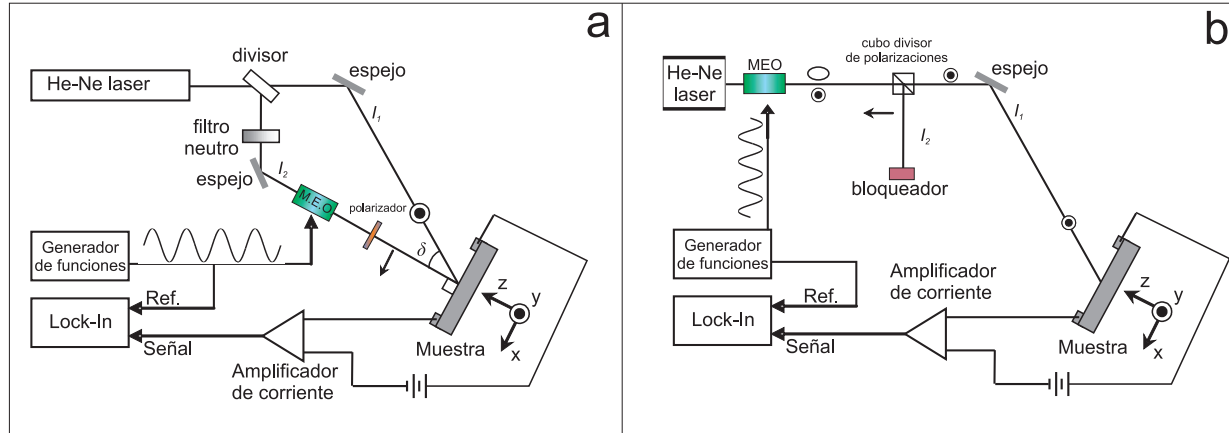


Figura 1.17: Dos posibles esquemas experimentales para implementar la técnica MPC.

experimentales son mostrados en la figura 1.17. Dichos arreglos son importantes pues ambos son analizados en diversos capítulos de esta Tesis. Más consideraciones sobre el arreglo (a) pueden obtenerse en el desarrollo de SSPG en el capítulo 3, mientras que para el arreglo (b) se realiza un análisis en detalle sobre el funcionamiento del modulador electro-óptico en el capítulo dedicado a la técnica MPG, capítulo 4.

Teniendo en cuenta que la iluminación solo posee variaciones temporales, las ecuaciones de transporte para electrones y huecos se reducen a:

$$\frac{dn(t)}{dt} = G(t) - R_n(t),$$

$$\frac{dp(t)}{dt} = G(t) - R_p(t),$$

en las cuales $G(t)$ puede ser escrita con la misma forma funcional de $I(t)$. En los capítulos subsiguientes se analizará en detalle cómo resolver las ecuaciones de transporte y así poder estimar la fotocorriente. Sin embargo es importante notar que de un análisis equivalente Longeaud y Kleider lograron obtener un correcto re-escalado para la densidad de estados, posibilitando así una espectroscopía absoluta de la densidad de estados.

Estos resultados siguen siendo utilizados en la actualidad, y en el último capítulo de esta Tesis serán usados en forma complementaria con otras técnicas para maximizar la cantidad de información de muestras de semiconductores amorfos.

1.2.4. Métodos de modulación en espacio y tiempo: MPG y MGT

Como alternativa a los métodos antes vistos, en los cuales la iluminación depende o bien del tiempo (MPC) o bien de coordenadas espaciales (SSPG), también se han ideado técnicas en las cuales el perfil de iluminación depende de ambos parámetros. En 1993 Hattori *et al.* [58] proponen la técnica de *Red Modulada de Fotoportadores*, abreviada MPG por sus siglas en inglés. La idea en esta técnica

es estudiar la fotocorriente que se genera cuando se tiene un patrón de interferencia cuyos nodos permanecen fijos, pero cuyos antinodos cambian su intensidad de manera periódica a una dada frecuencia, es decir una intensidad de iluminación del tipo

$$I(x, t) = I_0 + \Delta I \cdot \cos(kx) \cdot [1 + \cos(\omega t)], \quad (1.28)$$

donde $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$ y ω es la frecuencia angular de la modulación. En la figura 4.1 ubicada en la página 86 se muestra dicho perfil para tres tiempos diferentes. Para obtener una iluminación con dichas propiedades Hattori *et al.* proponen un esquema experimental que coincide con el mostrado en la figura 1.17 (a), en el cual se debe quitar el polarizador a la salida del modulador electro-óptico para el haz I_2 . Al resolver las ecuaciones de transporte para este tipo de iluminación y calcular la fotocorriente generada, Hattori *et al.* logran obtener una expresión para el desfase de dicha corriente con respecto a la iluminación. Comparando con resultados experimentales se puede obtener no solo información sobre la longitud de difusión ambipolar L_{dif} , parámetro que se podía conocer con la técnica SSPG, sino que también se puede conocer si el experimento se realiza bajo la hipótesis de transporte ambipolar requerida por SSPG (pero que el experimento SSPG no permite chequear). Un profundo análisis de esta técnica se presenta en el capítulo 4, en el cual se desarrolla la teoría inherente, se plantean posibles problemas que surgen del arreglo experimental sugerido por Hattori, y se propone un nuevo diseño experimental que permite solucionar dichos problemas, manteniendo inalteradas todas las propiedades de esta técnica. Asimismo se expondrá un método para, a partir de las corrientes medidas debidas a MPG y MPC, obtener información de la densidad de estados de muestras de silicio amorfo hidrogenado, espectroscopía que se desarrollará en la primera mitad del capítulo 6.

En 1995 Haken *et al.* [59] proponen la técnica de *Red Móvil de Fotoportadores*, MGT por sus siglas en inglés. En este caso la propuesta es lograr un perfil de intensidades del tipo onda viajera, es decir:

$$I(x, t) = I_0 + \Delta I \cdot \cos(kx - \omega t). \quad (1.29)$$

Para lograr este tipo de intensidad Haken *et al.* proponen usar dos moduladores acusto-ópticos, los cuales logran introducir una diferencia de frecuencia Δf entre dos haces de luz láser que inciden con idénticas polarizaciones sobre la muestra. Dicha diferencia de frecuencias entre los haces logra que el perfil de interferencias se mueva con una velocidad constante, proporcional a Δf . El esquema propuesto por Haken *et al.* se muestra en la figura 1.18.

Esta técnica fue propuesta para poder medir el tiempo de vida media de portadores, como así también las movilidades de portadores μ_n y μ_p . El método propuesto por Haken *et al.* [59] para llevar a cabo dicha caracterización consiste en resolver las ecuaciones de transporte para este tipo de iluminación introduciendo parámetros fenomenológicos, como por ejemplo el tiempo de vida media de portadores. Al obtener una expresión para la corriente en términos de dichos parámetros, Haken *et al.* proponen realizar mediciones para distintos valores de ángulo δ , lo cual no solo modifica las distancias entre las bandas de interferencia sino que también modifica la velocidad a la que se mueve dicho perfil. Otro punto importante en el trabajo realizado por Haken *et al.* es analizar y

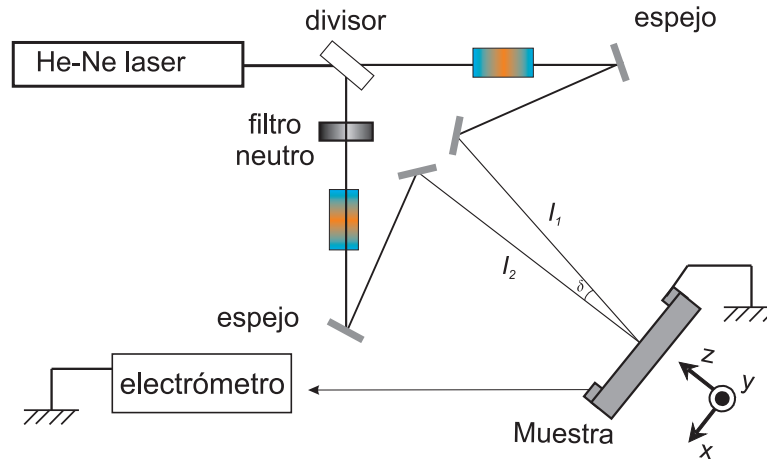


Figura 1.18: Esquema experimental propuesto por Haken *et al.* para lograr un perfil de intensidades que se mueva a velocidad constante. Los moduladores acusto-ópticos crean una diferencia de frecuencias entre los haces I_1 e I_2 que provoca que el perfil se mueva a una velocidad constante proporcional a Δf .

explicar porqué en esta técnica se puede tener un valor no nulo de corriente inclusive ante la ausencia de un campo externo aplicado, hecho que se puede apreciar en la configuración experimental. Una explicación formal sobre este hecho será dada en el capítulo 5 dedicado al método de red oscilante.

Es importante mencionar un hecho común a ambos trabajos, y es que en el análisis de las ecuaciones de transporte realizados tanto por Hattori *et al.* [58] y por Haken *et al.* [59], los términos de recombinación son tratados de manera fenomenológica, con lo cual son reemplazados por tiempos de vida medios. La propuesta de esta Tesis es tratar dichos términos utilizando la estadística de Shokley-Read [40]. Esta propuesta puede a primera vista resultar complicada, pues como se ha visto en estos dos trabajos, utilizar parámetros fenomenológicos permite que las ecuaciones resulten más sencillas y a su vez, a través de ajustes con datos experimentales, permite conocer parámetros de importancia. Sin embargo, al incluir los términos de recombinación se introduce la densidad de estados en el formalismo, lo cual puede dar lugar a espectroscopías que permitan conocer partes de la misma, siendo este uno de los principales objetivos de este trabajo de Tesis.

1.3. Motivación

En la presente introducción se han listado las principales propiedades y características del silicio amorfo hidrogenado, mayormente en estado intrínseco. En los subsiguientes capítulos se estudiarán diversas técnicas cuyo principal objetivo será caracterizar muestras intrínsecas de este material; sin embargo hasta aquí no se ha mencionado el motivo de elegir silicio amorfo hidrogenado, en su estado no dopado, para realizar el extenso estudio de técnicas fotoconductoras que se llevará a cabo a lo largo de esta Tesis.

Dicha elección se basa principalmente en la capacidad que posee el silicio amorfo hidrogenado de ser usado para la fabricación de celdas solares de *lámina delgada*. El interés en la investigación y desarrollo de una tecnología fotovoltaica de lámina delgada utilizando a-Si:H se debe principalmente a su mayor capacidad de absorber luz solar comparada con el silicio cristalino. Tal como se

mencionara en la sección 1.1.2, la regla de selección de conservación de \vec{k} no se aplica a las transiciones ópticas en semiconductores amorfos, con lo cual aumenta mucho su capacidad de absorber luz. De esta manera, un capa con un espesor menor al micrón es suficiente para absorber el 90% del espectro solar utilizable que incide sobre el silicio en estado amorfo. Esto, en conjunto con la capacidad de depositar silicio amorfo sobre sustratos económicos a baja temperatura, permite que el proceso general de fabricación de módulos se pueda realizar a un bajo costo. Por otro lado, se ha estimado que el tiempo requerido para que el módulo genere la energía usada en su fabricación (tiempo de repago energético) es menor a 2 años [60], sobre un tiempo de vida útil que ronda los 25 años de uso. Asimismo, los módulos de lámina delgada presentan ventajas en cuanto a la portabilidad, como ser su bajo peso o su flexibilidad.

En cuanto a la elección de los materiales para fabricar celdas de lámina delgada, la ventaja de utilizar silicio en comparación con otros tipos de materiales se basa principalmente en los desechos contaminantes que otras celdas poseen, como ser el cadmio en celdas $CdTe$ o la gran cantidad de indio utilizado en las celdas CIS . Estos factores, en conjunto la investigación realizada por más de 30 años sobre celdas de silicio amorfo hidrogenado, ubican a este material como uno de los más usados para el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas de lámina delgada.

La figura 1.19 muestra un esquema típico de una celda solar de lámina delgada de silicio amorfo hidrogenado. Dicho tipo de celda es denominado *celda de juntura simple pin* debido a que esta conformada por una capa dopada tipo p (denominada capa *ventana*), luego una capa intrínseca, y en la parte posterior una capa dopada tipo n . En el esquema mostrado en 1.19 también se muestra el vidrio que protege la parte superior del módulo, seguido por una capa de un conductor transparente (TCO) el cual es utilizado como contacto delantero. A continuación de la estructura *pin* se coloca el contacto posterior, el cual usualmente consta de una capa de óxido de zinc (ZnO) más una capa de metal, generalmente plata o aluminio. También se esquematiza una superficie *rugosa*, la cual se emplea para absorber más eficientemente la luz.

La función que cumplen las capas dopadas es la de generar el campo eléctrico interno, cuya función es separar las cargas fotogeneradas. A continuación describiremos brevemente dicho proceso.

Si uno deposita muestras dopadas *tipo n* y *tipo p*, los niveles de Fermi de ambas muestras serán muy diferentes. Para el caso de muestras fuertemente dopadas *tipo p* el nivel de Fermi se acerca a la banda de valencia, mientras que para muestras fuertemente dopadas *tipo n* ocurre lo contrario y su nivel de Fermi se acerca a la banda de conducción. Cuando se conforma una juntura simple *pin*, para lograr el equilibrio térmico todos los niveles de Fermi deben igualarse. Para lograr dicho equilibrio, electrones desde la capa n son donados hacia la capa p y viceversa, creándose de esta manera un potencial interno denominado *potencial built-in*, V_{bi} . De esta manera, ahora los niveles E_C y E_V varían a lo largo de la juntura, pero el nivel de Fermi permanece constante. Es así que se puede pensar que la diferencia entre los niveles de Fermi de las capas dopadas se convierte en el potencial eV_{bi} . En la figura 1.20 realizada por Deng y Schiff [61] se muestran simulaciones numéricas de dicho potencial V_{bi} , tanto para la juntura a oscuras como para el caso con iluminación presente. En esta simulación los niveles de Fermi de las muestras dopadas son de $E_F = E_C - 1,7(eV)$ para la muestra *tipo p* y $E_F = E_C - 0,05(eV)$ para la muestra *tipo n*.

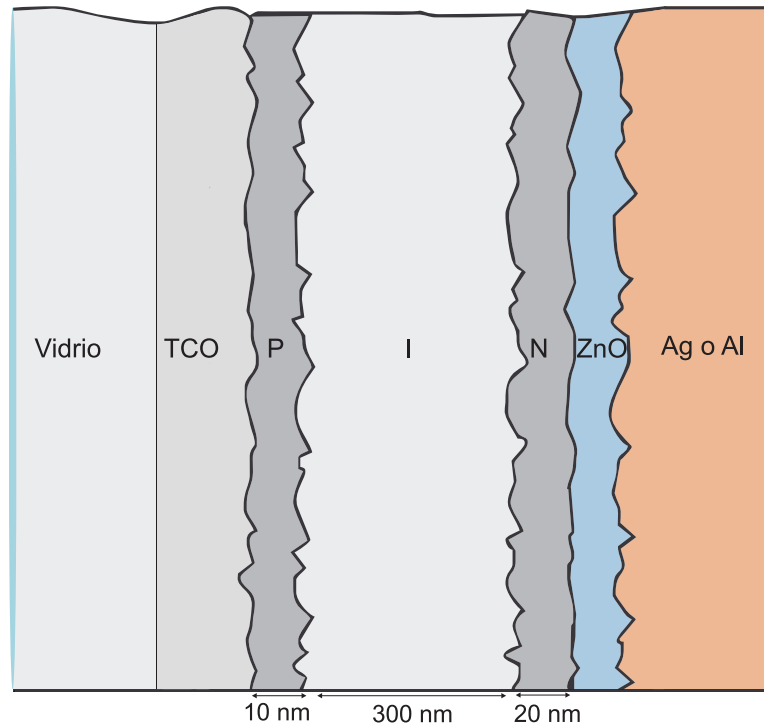


Figura 1.19: Esquema típico de una celda *pin* de silicio amorfo hidrogenado. La luz incide desde la izquierda.

Otro rol importante que cumplen las capas dopadas es la de minimizar las pérdidas eléctricas entre la juntura y los electrodos externos. De esta manera, el principal requerimiento de dichas capas es tener una alta conductividad, para así asegurar un potencial V_{bi} grande y una resistencia baja con los electrodos externos.

Como se puede apreciar en ambas figuras 1.19-1.20, el espesor de las capas dopadas es mucho menor al espesor de la capa intrínseca (en la simulación realizada por Deng y Schiff la capa *p* es de 10 *nm* y la capa *n* de 20 *nm*, mientras que la capa intrínseca es de 320 *nm*), con lo cual la absorción de luz en estas capas es insignificante. Más aún, se busca que dichas capas no absorban luz (usualmente se busca que la capa *p* tenga un gap del orden 2 *eV* para atenuar la absorción). Esto se debe a la corta longitud de difusión de los portadores minoritarios en estas capas en silicio amorfo. Los electrones generados en la capa *p* tendrían que recorrer una distancia de centenas de nanómetros para llegar a ser colectados en el electrodo posterior (adyacente a la capa *n*), cuando su longitud de difusión es menor a 100 nanómetros en las capas dopadas [62]. Es por esto que no se realizan celdas de silicio amorfo basadas en junturas *pn*, como sí ocurre en el caso cristalino.

Debido a ello, el rol de absorber y generar fotoportadores lo cumple la capa intrínseca. Estos serán separados debido a la presencia del campo eléctrico interno que se muestra en la figura 1.20. La calidad de la capa intrínseca, en conjunto con la magnitud del potencial V_{bi} , determinarán la eficiencia en la colección de portadores. Es así que la principal variable en el estudio de optimización de celdas *pin* realizadas con silicio amorfo hidrogenado es sobre los parámetros de la capa intrínseca, como ser su espesor, su densidad de defectos, etc. [63, 64].

Es principalmente debido a ello que en esta Tesis nos abocaremos al estudio de silicio amorfo

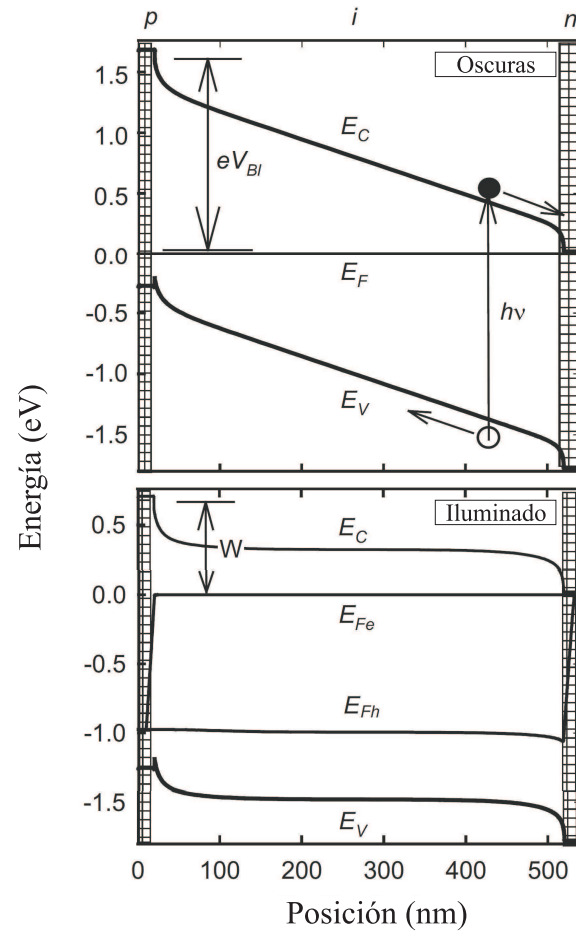


Figura 1.20: Simulación numérica realizada por Deng y Schiff [61] en la cual se muestra cómo se curvan las bandas E_C y E_V en una juntura *pin* para lograr el equilibrio térmico (a oscuras), y la situación bajo iluminación.

hidrogenado en estado intrínseco. Esto se tendrá en cuenta tanto a nivel teórico, empleando aproximaciones que solo son correctas en el caso específico de silicio amorfo hidrogenado en estado no dopado, en el caso de simulaciones numéricas, para las cuales se buscarán *emular* muestras intrínsecas, como así también en el caso experimental, puesto que las muestras utilizadas a lo largo de esta Tesis cumplirán con dicha característica.

1.4. Objetivos y organización de la Tesis

La presente Tesis se ha realizado en el *Grupo de Física de Semiconductores*, perteneciente al *Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química* (INTEC) ubicado en la ciudad de Santa Fe. Dentro de este grupo, uno de los objetivos principales es obtener una celda solar de *lámina delgada* como fuente renovable de energía. Enmarcado en este contexto, el objetivo específico de esta Tesis es el perfeccionamiento de técnicas experimentales ya existentes, en conjunto con el desarrollo de nuevos métodos experimentales, que permitan ser utilizados para caracterizar semiconductores, enfocándonos principalmente en el silicio amorfo hidrogenado. Dicho proceso de caracterización es importante pues permite evaluar la calidad de los materiales individuales depositados que conformarían la celda solar.

Del conjunto de técnicas de caracterización disponibles se optó por estudiar los métodos de redes fotogeneradas. Estos constan en hacer incidir dos haces coherentes de luz láser sobre la muestra que se desea caracterizar, la cual debe poseer contactos eléctricos con geometría coplanar. Como se mencionó en esta introducción, dichos métodos han probado, a lo largo de los años, ser herramientas muy eficaces para obtener gran parte del conocimiento que hoy se posee sobre el silicio amorfo hidrogenado. Además poseen la gran ventaja de no requerir equipamiento complejo, como se verá en las secciones específicas dedicadas a las configuraciones experimentales.

Los objetivos específicos de esta Tesis son investigar tres de dichas técnicas, ya mencionadas en la introducción. La técnica SSPG propuesta por Ritter *et al.* [30], la técnica MPG propuesta por Hattori *et al.* [58], y la técnica MGT propuesta por Haken *et al.* [59]. Uno de los objetivos propuestos es investigar si las técnicas MPG y MGT pueden ser usadas para desarrollar una espectroscopía de la densidad de estados, como lograron Schmidt *et al.* para la técnica SSPG [49].

También se propone como objetivo estudiar la posibilidad de desarrollar alguna nueva técnica de red fotogenerada, que pueda ser implementada con los mismos equipos necesarios para las técnicas ya desarrolladas.

En base a los objetivos propuestos, la presente Tesis se organiza de la siguiente manera. El capítulo 2 presenta aspectos experimentales y teóricos necesarios para el desarrollo posterior. Es así como se comienza con una descripción sobre cómo obtener muestras de silicio amorfo hidrogenado. Para eso se enumeran las diferentes técnicas conocidas en la actualidad que permiten obtener silicio en su fase amorfa. Luego se comentan más específicamente cómo se obtuvieron las muestras que se utilizaron a lo largo de este estudio. A continuación se mencionan aspectos necesarios para realizar los diferentes experimentos que se han hecho a lo largo de la Tesis, mencionando los equipos utilizados y dando a conocer aspectos teóricos que involucran a los mismos. Dado que en esta Tesis

también se llevan a cabo análisis teóricos, tanto analíticos como utilizando simulaciones numéricas, el resto de este capítulo está destinado a dar parte de la teoría que será común en los subsiguientes capítulos, como así también se menciona el esquema básico de las simulaciones numéricas.

El los capítulos 3, 4 y 5 se presentan tres métodos de *redes fotogeneradas* que han sido investigados a lo largo de esta Tesis. La estructura general de dichos capítulos se basa en realizar una introducción a cada una de las técnicas que allí se desarrolla, para luego analizar los aspectos teóricos en detalle. Esto se hace bajo el marco de las ecuaciones de transporte derivadas en el *Apéndice A*. Una vez realizado el análisis teórico correspondiente se presentan los resultados experimentales en conjunto con la discusión de los resultados obtenidos. Por último se presentan las conclusiones particulares de cada capítulo.

El capítulo 6 está destinado a investigar la capacidad de las técnicas vistas en los capítulos 4 y 5 para obtener información de la densidad de estados de muestras de silicio amorfo hidrogenado. Se comienza con la técnica MPG (desarrollada en el capítulo 4), analizando de manera teórica cómo obtener una espectroscopía de la DOS basada en esta técnica. Luego se muestra cómo implementar experimentalmente dicha espectroscopía, analizando las ventajas y desventajas encontradas. Por último se muestra cómo obtener información de la DOS utilizando la técnica OPG (desarrollada en el capítulo 5), técnica ideada y desarrollada en el transcurso de esta Tesis. Primeramente se explica cómo relacionar las mediciones de OPG con la carga atrapada, a partir de la cual se muestra cómo relacionarla directamente con la DOS. Las mediciones realizadas son mostradas a continuación, para concluir el capítulo con las correspondientes conclusiones.

Un análisis global del trabajo realizado se presenta en las Conclusiones Generales, donde también se discuten posibles líneas de continuación.

Esta Tesis concluye con dos apéndices, el *Apéndice A* dedicado a la deducción de las ecuaciones de transporte y el *Apéndice B* dedicado a la deducción del patrón de interferencias que se induce sobre las muestras.

Capítulo 2

Aspectos experimentales y teóricos

En el presente capítulo se hará una descripción general de los aspectos experimentales y teóricos que serán necesarios para el resto de los capítulos de esta Tesis. La primera sección está dedicada a la preparación y características principales de las muestras utilizadas. Luego se detallan los equipos utilizados para realizar las mediciones, como así también las configuraciones típicas de los experimentos realizados. Luego se describen aspectos teóricos necesarios para estudiar las técnicas fotogeneradas. Se analizan los posibles procesos de recombinación y cómo teniéndolos en cuenta se puede definir una nueva función de ocupación para electrones y huecos. Por último se hará una descripción de cómo están diagramados los programas de cómputo que serán usados en los siguientes capítulos.

2.1. Preparación de muestras

Las primeras muestras de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) fueron obtenidas por Chittick *et al.* [65] utilizando una descarga inducida por radio frecuencia sobre gas silano (SiH_4). Esta técnica es actualmente conocida como *Deposición Química desde la Fase Vapor Asistida por Plasma* (PECVD por sus siglas en inglés). En la figura (2.1) se muestra un esquema típico de un reactor de PECVD.

El procedimiento genérico para realizar deposición química [61] consiste en hacer fluir gas silano hacia una cámara de vacío, eventualmente diluido con hidrógeno (H_2) o con algún gas inerte como el argón (Ar). Dentro de la cámara se encuentran dos electrodos metálicos paralelos entre los cuales se aplica un campo eléctrico de radio frecuencia (rf). A un dado voltaje, va a haber un rango de presiones de gas que inducirán plasma, en el cual las moléculas de SiH_4 se disocian dando radicales $-\text{SiH}_x$ y iones libres. Estas especies químicas reaccionan sobre la superficie de un sustrato caliente, dando como resultado la deposición de una capa amorfa de silicio. El hidrógeno que está presente en la atmósfera de la reacción se incorpora también a la película amorfa, y su efecto es beneficioso para las propiedades eléctricas del material ya que satura enlaces colgantes de silicio. Para mejorar la calidad de las muestras los sustratos son calentados, de esta forma la difusión mejora por un proceso denominado *difusión superficial termoactivada*.

Se han propuesto diferentes variantes para realizar la deposición química. Cuando se utiliza *RF PECVD* la frecuencia típica de excitación es 13.56 MHz. En los comienzos la opción de plasma *dc* era

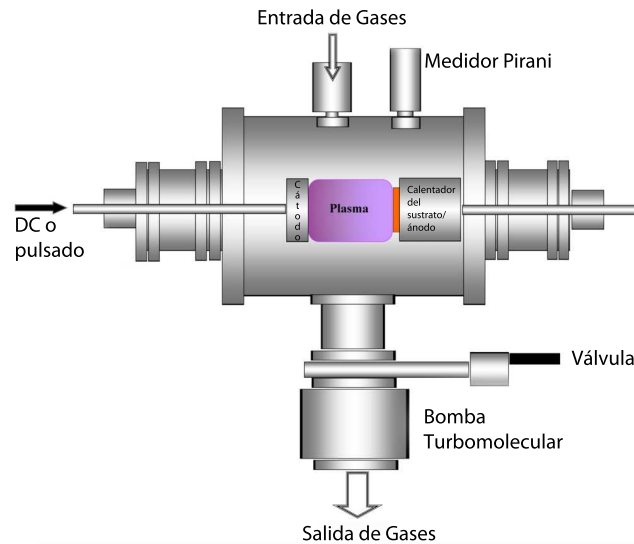


Figura 2.1: Esquema de un sistema PECVD.

utilizada como alternativa, pero se ha dejado de usar debido a que es más fácil mantener activado el plasma con la ayuda de una radiofrecuencia. Asimismo la velocidad de deposición se incrementa cuando aumenta la frecuencia del plasma [66], con lo cual se han estudiado deposiciones con alta frecuencia de plasma (*VHF PECVD*) [67] en la cual el rango de frecuencias utilizado puede ir desde 20 a 150 MHz y en el caso de frecuencias de micro ondas [68] utilizando una frecuencia de 2.45 GHz (*MWF PECVD*).

Otra variante posible es reemplazar el electrodo *rf* por un filamento que se puede calentar. En este caso la mezcla de gases es catalíticamente descompuesta en radicales e iones debido a la alta temperatura del filamento (entre 1800 y 2000 grados centígrados) [69, 70]. Es por esto que esta técnica es denominada de *Filamento Caliente* o *Catalítico*, cuyas siglas en inglés son *HW CDV*.

En la tabla 2.1 se enumeran las ventajas y desventajas de las principales variantes.

Tabla 2.1: Posibles variantes del método de deposición química.

Proceso	Máxima Velocidad de deposición	Ventajas	Desventajas
RF PECVD	3 Å/s	alta calidad y uniformidad de película	lento
DC PECVD	3 Å/s	alta calidad y uniformidad de película	lento
VHF PECVD	15 Å/s	rápido	poca uniformidad
MWF PECVD	50 Å/s	muy rápido	baja calidad de película
HW CVD	50 Å/s	muy rápido	poca uniformidad

Las muestras utilizadas a lo largo de esta Tesis fueron preparadas utilizando la técnica de PECVD, a partir de diferentes mezclas de gases, las cuales serán detalladas en cada capítulo.

Para determinar el gap de las muestras se realizaron estudios por elipsometría [71]. Esta espectroscopía estudia el cambio en la polarización que sufre una onda electromagnética al reflejarse sobre la muestra. Un haz de luz linealmente polarizado incide con un ángulo Ψ sobre la muestra a analizar, estudiándose mediante un polarizador y un detector la intensidad de luz reflejada para cada componente de polarización. El estado de polarización de la onda incidente se puede separar en dos, utilizando la onda *s* (perpendicular al plano de incidencia) o la onda *p* (paralela al plano de incidencia). Luego se mide como cambian las intensidades de estas dos ondas luego de la reflexión en la muestra, en función del ángulo de incidencia. Para determinar parámetros como el gap, el índice de refracción, la constante dieléctrica o el espesor de la muestra, se debe suponer un modelo de capas en el cual se asignan valores semilla para dichos parámetros. Luego se utilizan las ecuaciones de Fresnel para dichas ondas *s* o *p*, en conjunto con procesos recursivos, para determinar la mejor elección de parámetros que da como resultado la intensidad medida para las dos componentes de polarización de la onda reflejada.

2.2. Equipos y técnicas de medición

En la siguiente sección se detallan los sistemas y equipos utilizados a lo largo de la Tesis para realizar las mediciones de fotoconductividad. En la primera sección se detalla el sistema de vacío en conjunto con el crióstato utilizados, luego se da un esquema simple de la configuración típica utilizada para los experimentos de fotoconductividad.

2.2.1. Crióstato

Para realizar mediciones de fotoconductividad sobre muestras de a-Si:H con el fin de lograr caracterizar dicho material, debemos poder realizar los experimentos en forma controlada en un amplio rango de temperaturas, como se verá en subsiguientes secciones. Para poder trabajar a bajas temperaturas sin que exista condensación de humedad y a altas temperaturas evitando la oxidación de las muestras (en esta Tesis se llegó a trabajar en un rango que va desde los $-145\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$), se debe trabajar en condiciones de vacío con presiones de al menos 10^{-6} Torr. Para esto se utilizó un crióstato conectado a una bomba turbo-molecular *Boc Edwards* modelo *EXT70* en conjunto con una bomba mecánica *Pfeiffer Duo 2.5*. Las presiones en el interior del crióstato son medidas mediante un manómetro de cátodo frío *Varian EYESIS MINI-ING* para las altas presiones, mientras que se usó un manómetro Pirani *Cindelvac* para bajas presiones.

A fin de poder generar las variaciones de temperatura deseadas, el crióstato tiene incluido un recipiente en el cual se introduce aire líquido para enfriar el sistema hasta $-145\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que para calentarlo se utiliza una resistencia embebida en el portamuestras, a la cual se le aplica una corriente para lograr un aumento de temperatura por efecto Joule. La temperatura se mide mediante un resistor de platino *Pt100* pegado sobre la superficie de la muestra mediante pintura de plata. El control de temperatura se realiza mediante un controlador *PID* que comanda una fuente de voltaje que alimenta la resistencia. En la figura 2.2 se muestra un esquema de dicho crióstato.

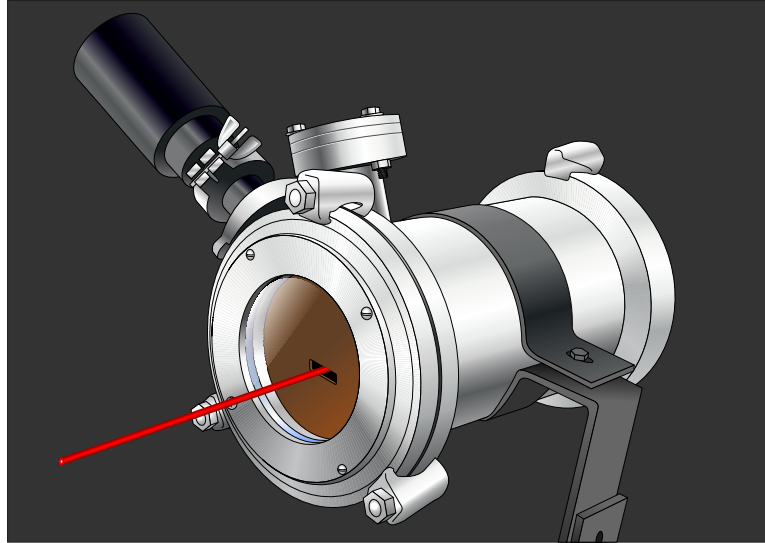


Figura 2.2: Esquema del crióstato utilizado a lo largo de la Tesis.

La parte delantera está cerrada con un vidrio transparente que permite el paso de la luz láser, la cual será utilizada para los experimentos de fotoconductividad. La luz láser incidirá sobre la muestra, la cual se encuentra asegurada sobre el portamuestras. Tanto los cables que se conectan a los contactos de la muestra, como los cables utilizados para leer la temperatura o bien para calentar la muestra, van ubicados por el interior del cilindro portamuestras, protegiendo de ruidos eléctricos externos las corrientes que se generaran en las mediciones.

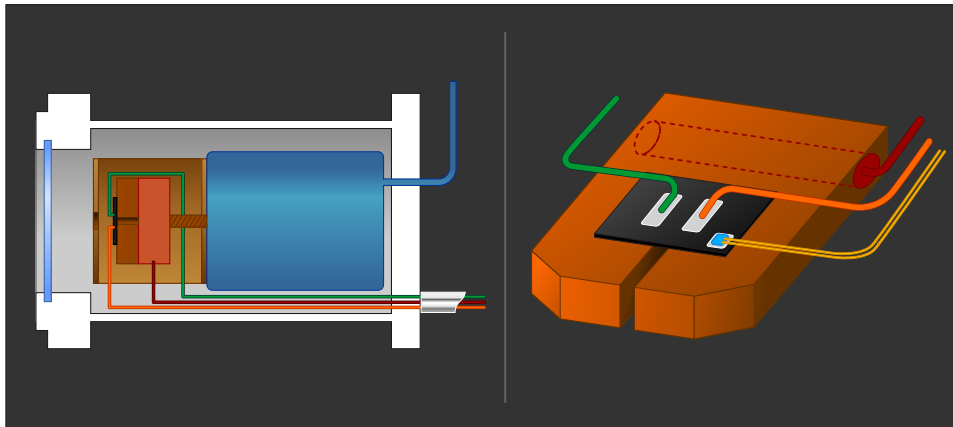


Figura 2.3: Esquema del interior del crióstato (izq.) En celeste se muestra el reservorio de aire líquido utilizado para enfriar. Mediante una resistencia ubicada abajo del portamuestra (cable rojo) se calienta la muestra. En la figura derecha se muestra en detalle el portamuestra, en el cual se aprecia el dispositivo *Pt100* (cables amarillos) utilizado para medir las temperaturas, adosado con pintura de plata a la muestra.

Como se aprecia en la figura 2.3, el depósito de aire líquido (esquemático en celeste) se encuentra en contacto térmico con el portamuestras a través de un tornillo de cobre, el cual asegura una buena transmisión del calor. Para disminuir al máximo los efectos de calentamiento por radiación, todo el sistema del portamuestras puede ser aislado con una cobertura de cobre en

contacto con el reservorio de aire líquido, la cual posee una pequeña abertura para la entrada del haz de láser. Sin dicha cobertura las temperaturas mínimas alcanzadas eran de -80°C , con lo cual su uso es necesario si se requiere disminuir la temperatura lo máximo posible. Como se verá en el capítulo 6, dichos valores de temperatura cobrarán radical importancia en la espectroscopía de la densidad de estados.

Las muestras utilizadas tienen contactos coplanares, lo cual significa que ambos contactos se encuentran en el mismo plano de la muestra, a diferencia de las configuraciones *tipo sandwich* en las cuales los contactos se ubican en planos diferentes (uno en el plano superior y otro en el inferior). Los contactos se realizan utilizando pintura de plata; tienen un ancho de $\approx 1\text{ cm}$ y una separación entre ellos de $0,1\text{ cm}$. Antes de realizar las mediciones se realiza un recocido de los contactos y se verifica su carácter óhmico. Luego se disponen cables de cobre esmaltados que transportan la corriente que se genera en la muestra hasta las conexiones en la parte posterior del crióstato. Dichos detalles de la disposición de la muestra se aprecian en la imagen derecha de 2.3.

Un detalle importante que allí se ve es una rendija ubicada debajo de la zona de la muestra entre los contactos de plata. Esto se debe a que, para una correcta medición de los fenómenos de interferencia que serán necesarios en todas las técnicas de redes fotogeneradas (capítulos 3, 4 y 5), es necesario evitar la reflexión de la luz en la parte superior del portamuestras, la cual podría generar una interferencia no deseada. La ranura mencionada previene dicho efecto.

2.2.2. Mediciones de *dc* y *ac*

A lo largo de la Tesis se realizaron mediciones de fotocorrientes, tanto de naturaleza continua o *dc*, como alterna, o *ac*. En esta subsección se mostrarán los equipos utilizados para realizar dichas mediciones, como así también se definirán términos necesarios para el resto de los capítulos como ser la fotoconductividad σ o la generación estacionaria de portadores G_0 .

Mediciones de naturaleza dc

Para generar una diferencia de potencial entre los contactos coplanares se utilizó una fuente de tensión continua *Kepeco*[®] *ABC 125-1DM* (ver imagen 2.4), la cual puede entregar hasta 125 Voltios con una corriente límite de 1 Amper, siendo el menor incremento posible de 0.01 Volt.



Figura 2.4: Imagen de la fuente de voltaje utilizada *Kepeco*[®] *ABC 125-1DM*.

Para detectar corrientes continuas se utilizó un electrómetro *Keithley*[®] 6514. Este electrómetro tiene un rango de escalas que cubren desde 20 *pA* hasta 20 *mA*. En el menor rango, de 20 *pA*, nominalmente se pueden medir corrientes del orden de 0.001 *pA*. Como se verá a lo largo de esta Tesis, los valores usuales de fotocorriente que se medirán quedan muy por encima de este valor (0,1 *nA* ~ 1,5 *mA*), convirtiendo a este electrómetro en un óptimo instrumento para las mediciones de *dc* que se realizarán en el resto de la Tesis. La figura 2.5 muestra una imagen del mismo.



Figura 2.5: Imagen del electrómetro utilizado *Keithley*[®] 6514.

La situación más usual en la que se utilizará dicho instrumento es para medir la fotoconductividad estacionaria σ_0 , siendo este un parámetro intensivo de mayor utilidad que la fotocorriente generada. Para obtener σ_0 a partir de la corriente medida I se debe recordar que la conductividad se obtiene a partir de la ecuación

$$\sigma_0 = \frac{I}{S\xi_{ext}} \quad , \quad (2.1)$$

lo cual se puede interpretar como la corriente que circula por unidad de área S y por unidad de campo eléctrico externo ξ_{ext} . A su vez se define la densidad de corriente como $j = \frac{I}{S}$. En el caso de muestras coplanares de a-Si:H intrínseco, la sección por la cual circula la fotocorriente es $S = T \times T$, siendo T el espesor de la muestra y H la altura de la zona iluminada. Debe notarse que esta altura H generalmente es menor a la altura de los contactos, puesto que el spot del láser no llega a iluminar toda la altura del contacto. Para calcular correctamente la densidad de corriente solo debe ser tenida en cuenta la altura del spot del láser, pues es en esta altura en la cual se crean fotoportadores que son los que contribuyen mayormente a la corriente medida (en los experimentos realizados la fotocorriente es, por lo general, mucho mayor que la corriente de oscuras).

También se utiliza este instrumento para medir la generación estacionaria de portadores G_0 . Para ello se utilizó un diodo calibrado al cual se le adosó una máscara que permitía definir un área conocida de iluminación. Para el diodo utilizado el factor de conversión c entre corriente y potencia, para $\lambda = 633 \text{ nm}$ es de $c = 0,38722 \text{ A/W}$. Si al valor de potencia se lo divide por el área A de la máscara utilizada y por la energía de cada fotón, $h\nu$, entonces se obtiene el flujo de iluminación incidente F_0 :

$$F_0 \left(s^{-1} cm^{-2} \right) = \frac{I(A) \cdot c(W/A)}{A(cm^2) \cdot h\nu(J)} \quad .$$

Para obtener la generación G_0 es necesario conocer el coeficiente de absorción de la muestra a utilizar. Una de las técnicas más utilizadas para conocer dicho parámetro es la espectroscopía de transmitancia óptica, utilizando el método desarrollado por R. Swanepoel [72, 73]. Dicho método consiste en medir el espectro de transmitancia en el rango visible para una muestra amorfa depositada sobre un sustrato transparente y aprovechar el patrón de interferencia para extraer las constantes ópticas. Un ejemplo de dicho espectro de transmitancia para una muestra de silicio amorfo hidrogenado es presentado en la figura 2.6.

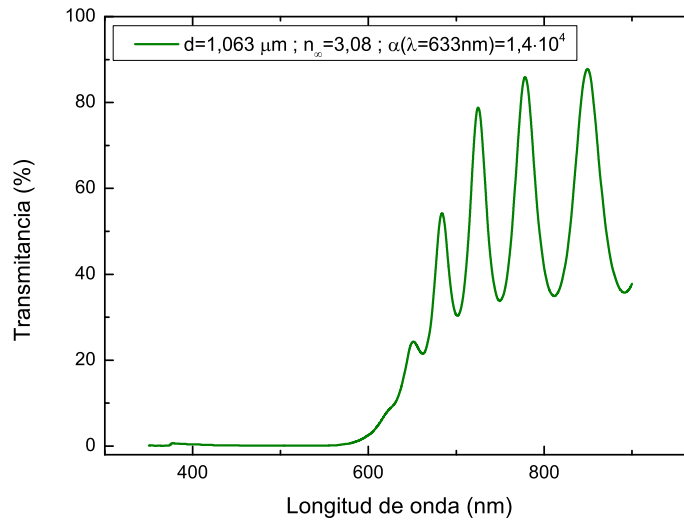


Figura 2.6: Espectro de transmitancia óptica de una muestras de silicio amorfo hidrogenado. Los valores indicados para el espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción fueron calculados utilizando el método propuesto por R. Swanepoel [72, 73].

Las oscilaciones se deben a las interferencias constructivas y destructivas entre la luz que se transmite directamente y la que antes se refleja en las interfases película/vidrio y película/aire. Utilizando la información de la curva y aplicando el procedimiento descrito por R. Swanepoel [72, 73] se pueden obtener los parámetros que mejor ajustan (coeficiente de absorción, espesor de la muestra e índice de refracción) dichos datos experimentales. Valores típicos para silicio amorfo hidrogenado son del orden de $\alpha \sim 1 \cdot 10^4, cm^{-1}$ para la longitud de onda del láser de He-Ne utilizado en esta Tesis.

Teniendo conocimiento del flujo de fotones F_0 debido a la intensidad de luz, y el coeficiente de absorción α para la longitud de onda utilizada, la generación de portadores se puede escribir como sigue [33]:

$$G_0 (s^{-1} cm^{-3}) = \frac{\eta \cdot F_0 \cdot (1 - R)}{d} (1 - e^{-\alpha d}) \quad , \quad (2.2)$$

en la cual η denota la eficiencia cuántica interna y R la reflectividad. Para el caso de $\alpha d \ll 1$ el término $(1 - e^{-\alpha d})$ se puede desarrollar con series de Taylor al rededor de 0 dando como resultado:

$$G_0 \left(s^{-1} cm^{-3} \right) = \eta \cdot F_0 \cdot (1 - R) \cdot \alpha \quad . \quad (2.3)$$

Mediciones de naturaleza ac

Por más que se cuente con equipos que permitan medir valores muy bajos de corriente, como el electrómetro mencionado en el apartado anterior, hay situaciones donde el ruido eléctrico imposibilita cierto tipo de mediciones. Para poder aumentar la relación *señal/ruido* es necesario utilizar la detección sincrónica con amplificadores de tipo *lock-in*, los cuales filtran gran parte del ruido eléctrico. Para esto es necesario generar una señal alterna de una dada frecuencia a partir de la corriente que se genera en la muestra, y configurar el lock-in para que mida a esa frecuencia.

Para introducir una variable oscilante en los sistemas de medición se utilizó un modulador electro-óptico *Quantum Technology*[®] modelo *HVA-100K-2*, al cual se le introducía una señal eléctrica generada con un generador de ondas *Rigol*[®] 2041A. Ambos equipos se muestran en la figura 2.7.

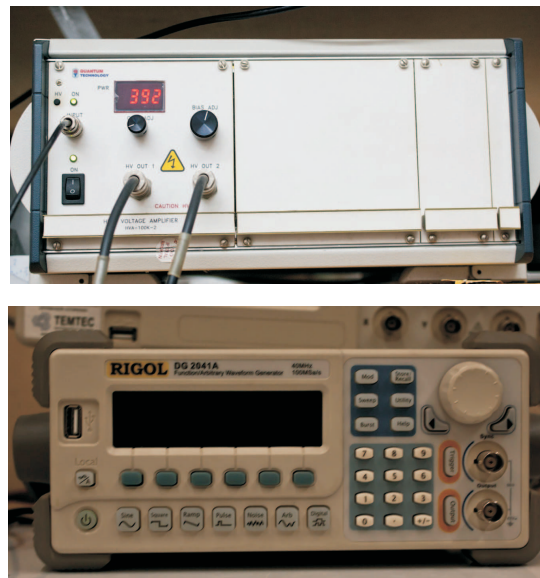


Figura 2.7: Imagen del amplificador de voltaje usado para alimentar el modulador electro-óptico *Quantum Technology*[®] (arriba) y del generador de ondas *Rigol*[®] (abajo) utilizados para modular las señales de forma que estas puedan ser leídas por un amplificador de tipo *lock-in*.

Las características más importantes del generador de ondas, relacionadas con esta Tesis, conciernen al rango de frecuencias sobre el cual puede generar funciones típicas. En esta Tesis se utilizarán tres tipos de funciones: senoidales, escalonadas y triangulares. Para el caso de funciones senoidales y ondas cuadradas, la frecuencia máxima de trabajo del generador es de 40 MHz, mientras que para ondas triangulares la frecuencia máxima es de 400 KHz. Como se mencionará posteriormente, dado que la frecuencia máxima de trabajo del lock-in utilizado es de 100 KHz, dicho generador de ondas es apropiado para esta Tesis.

Como se verá en los capítulos subsiguientes, para lograr las características típicas de cada técnica fotoconductiva será necesario alterar propiedades de los haces de luz láser, ya sea su intensidad, su

polarización o su fase. Para esto se utilizará el modulador electro-óptico, con lo cual es importante entender cómo funcionan dichos moduladores. A continuación se dará una breve reseña.

Los materiales que exhiben el efecto electro-óptico cambian su índice de refracción por aplicación de un campo eléctrico *dc* o de baja frecuencia. Los moduladores electro-ópticos pueden producir una modulación en la fase, la amplitud o la polarización de una señal óptica, aprovechando el efecto electro-óptico de algunos cristales. Cuando un haz de luz polarizado linealmente entra en un medio cristalino birrefringente, se separa en dos haces: uno polarizado en el plano formado por el haz y el eje óptico (rayo extraordinario) y el otro polarizado en el plano perpendicular al eje óptico y al haz (rayo ordinario). Las dos ondas se propagan con diferentes velocidades debido a los distintos índices de refracción n_e y n_o , respectivamente. A medida que las ondas se propagan por el cristal surge una diferencia de fase (φ) entre ellas, que depende de la diferencia entre los índices de refracción, y por lo tanto del campo eléctrico aplicado al cristal. A su vez, la diferencia de fase hace que cambie la polarización resultante de la onda que emerge del cristal.

Para un uso correcto del modulador electro-óptico se sigue un protocolo de alineación utilizando uno de los dos controladores que este posee, el control *Bias Adj* (perilla derecha en la figura 2.7 (arriba)). Una vez finalizado dicho protocolo se le da intensidad a la modulación con el control de *Gain* (perilla izquierda). En el capítulo 4 se verá una aplicación directa del funcionamiento de los moduladores electro-ópticos, y de cómo el correcto conocimiento de su funcionamiento puede ayudar a mejorar un arreglo experimental.

Una vez que se introdujo un tipo de modulación en el sistema a una dada frecuencia (por ejemplo, modulando la intensidad de uno de los haces que inciden sobre la muestra), es esperable que la fotocorriente que se genera en la muestra también esté modulada a la misma frecuencia. Dado que para utilizar un amplificador de tipo *lock-in* se debe convertir dicha fotocorriente a voltaje, se debe utilizar un conversor *corriente/voltaje*. Por otro lado, el uso del *lock-in* es ventajoso en situaciones de baja señal y alto ruido, con lo cual se lo suele acompañar por amplificadores de corriente de bajo ruido. En nuestro caso se utilizó un amplificador corriente/voltaje de bajo ruido *FEMTO*[®] *DLPCA 200* cuyas principales características conciernen a los multiplicadores de amplificación y los anchos de banda de frecuencia correspondientes, datos que son mostrados en la tabla 2.2. El amplificador posee dos configuraciones de operación: *bajo ruido* y *alta ganancia*. En general se lo utilizó en la configuración de bajo ruido, ya que de lo contrario el ruido eléctrico presente en las señales impedía una correcta medición.

Tabla 2.2: Principales características del amplificador *FEMTO*[®] *DLPCA 200*.

Amplificación <i>bajo ruido</i> [V/A]	Amplificación <i>alta ganancia</i> [V/A]	Ancho de banda [KHz]
$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^5$	500
$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^6$	500
$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$	400
$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^8$	200
$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$	50
$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{10}$	7
$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{11}$	1

Una vez amplificada y convertida a voltaje, la señal se envía a un amplificador *lock-in* *Stanford Research Systems*[®] *SR 830*. Este *lock-in* cubre un rango de escalas de medición que va desde *1 nanoV* hasta *1 Volt*. Como se nombró anteriormente, en cuanto al rango de frecuencias en el cual trabaja tiene un valor límite de operación de *100 KHz*.

Se pueden apreciar imágenes de ambos equipos en la figura 2.8.

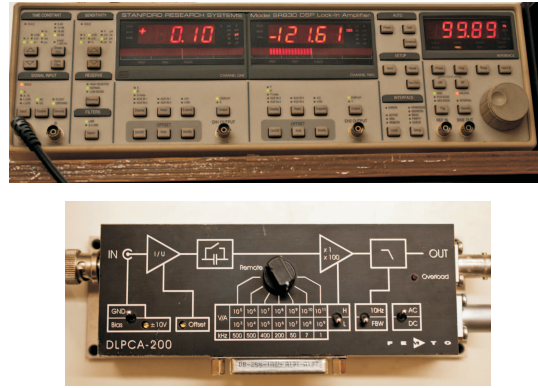


Figura 2.8: Imagen del amplificador *lock-in* *Stanford Research Systems*[®] (arriba) y del amplificador de corriente *FEMTO*[®] (abajo) utilizados para medir las señales de naturaleza modulada.

Para finalizar esta subsección se menciona que el pasaje de corriente a voltaje, y su posterior medición con el *lock-in*, conlleva un factor de conversión. Esto se debe a que el *lock-in* devuelve el valor cuadrático medio de la señal que recibe, conocido como valor *RMS* por sus siglas en inglés. Para funciones senoidales dicho valor equivale a $1/\sqrt{2}$ del valor *pico a pico*. De esta manera, para obtener el valor equivalente de corriente a partir de la medición del *lock-in* se utiliza la siguiente relación:

$$I = V_{lock-in} \cdot \sqrt{2} \cdot 10^{-n} [A/V]$$

en la cual n representa el factor de amplificación elegido.

2.3. Configuración básica de los experimentos

En esta sección se mostrará un esquema básico del arreglo experimental necesario para llevar a cabo experimentos de fotoconductividad.

En la figura 2.9 se muestra un esquema de la configuración experimental utilizada a lo largo de la Tesis. Para todos los experimentos realizados se utilizó un láser de Helio-Neon, el cual tiene una longitud de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$. Esto corresponde a una energía de $1,96 \text{ eV}$, levemente superior al gap del silicio amorfo (aproximadamente $1,8 \text{ eV}$), con lo cual se aseguran transiciones ópticas *banda a banda* y absorción relativamente uniforme de la luz en el espesor de la muestra. Utilizando un divisor óptico (*splitter*), la luz del láser se divide en dos haces, I_1 e I_2 . Para trabajar en condiciones de pequeña perturbación (las cuales son explicadas en el capítulo 3 dedicado a la técnica SSPG), uno de los haces se hace más débil con la ayuda de un filtro neutro. Luego, con la ayuda de espejos se hacen coincidir ambos haces sobre la muestra. Los dispositivos indicados como 1 y 2 en la figura

pueden ser diferentes elementos ópticos puestos en el camino de los haces con el fin de modificar sus propiedades ópticas (polarización, fase o frecuencia). Dicho esquema experimental permite cambiar el ángulo de incidencia del haz I_1 con la ayuda del espejo correspondiente, de manera tal de variar el ángulo de interferencia δ . Si los haces poseen la misma polarización, dichos haces interferirán dando lugar a un patrón de interferencias cuya distancia entre zonas de interferencia constructiva y destructiva está directamente relacionada con δ . Esto permitirá realizar diferentes tipos de mediciones en las técnicas que se desarrollarán en los capítulos 4,5 y 6.

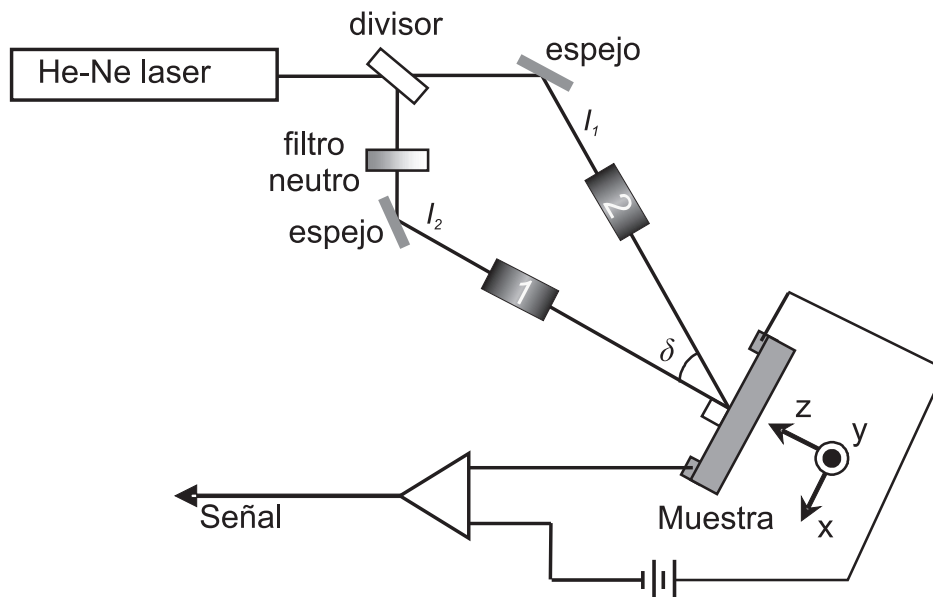


Figura 2.9: Esquema representativo de la configuración utilizada en de los experimentos de fotoconductividad realizados en la presente Tesis.

Las diferentes técnicas que se estudian a lo largo de la Tesis implican diferentes dispositivos en los lugares 1 y 2, pero manteniendo siempre este esquema experimental. En la figura 2.10 se muestra una fotografía del esquema típico utilizado a lo largo de esta Tesis.

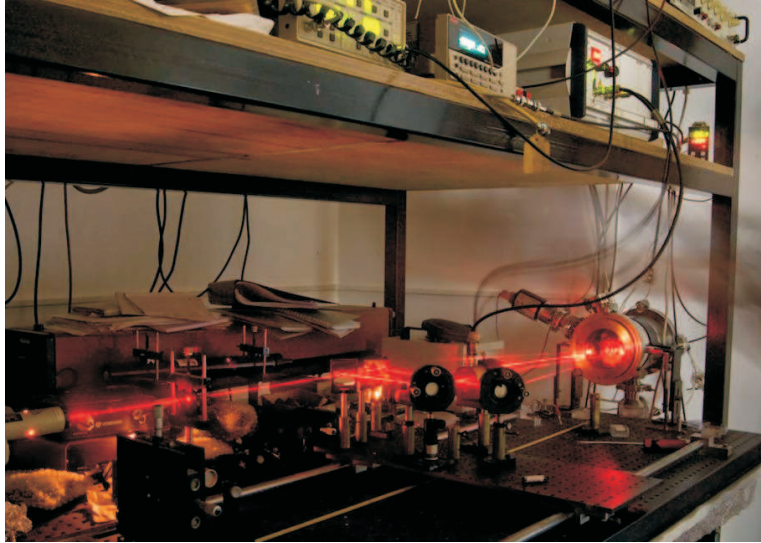


Figura 2.10: Fotografía de la mesa óptica y la configuración utilizada en de los experimentos de fotoconductividad realizados en la presente Tesis.

2.4. Teoría de la fotoconductividad de estado estacionario

La teoría desarrollada por Simmons y Taylor [42], en base a los trabajos de Shockley, Read y Hall [40, 41], será fundamental a lo largo de los capítulos subsiguientes. Esto se debe a que, en materiales como el a-Si:H, la recombinación de portadores se da a través de procesos de captura y emisión que tiene lugar desde estados localizados en el gap del semiconductor. Las técnicas que se desarrollarán en los próximos capítulos utilizan la hipótesis de *pequeña perturbación*, la cual implica iluminar la muestra con una generación de portadores estable G_0 sobre la cual se agrega una pequeña perturbación δG . Este procedimiento es realizado para linealizar las ecuaciones de transporte derivadas en el *Apéndice A*, y será analizado en detalle en el Capítulo 3. Sin embargo es necesario conocer el efecto de tener una iluminación de base G_0 , pues ésta definirá parámetros y funciones de importancia, como ser la función de ocupación f_0 , la posición de los quasi-niveles de Fermi E_{fn} y E_{fp} , y determinará el valor de la fotoconductividad σ_0 , por ejemplo. A continuación se presentarán las bases de la teoría propuesta por Simmons y Taylor, comenzando por analizar cuáles son los posibles casos de recombinación debidos a estados monovalentes presentes en el gap del semiconductor.

Procesos de recombinación y función de ocupación

De acuerdo con el desarrollo de Simmons y Taylor [74], consideremos un único estado monovalente (o trampa) ubicado en el gap del semiconductor a energía E_t y con una concentración N_t [trampas/cm³]. Este estado puede participar en los cuatro procesos básicos que se muestran en la Figura 2.11, y que son:

- Proceso 1: captura de un electrón desde la banda de conducción hacia la trampa vacía. Este proceso será proporcional al coeficiente de captura (c_n), a la concentración de electrones en la

banda de conducción (n) y a la densidad de trampas vacías $[(1-f) \cdot N_t]$, es decir que el número de transiciones por unidad de volumen y unidad de tiempo será

$$c_n \cdot n \cdot (1-f) \cdot N_t;$$

- Proceso 2: captura de un hueco desde la banda de valencia hacia la trampa ocupada. Este proceso será proporcional al coeficiente de captura (c_p), a la concentración de huecos en la banda de valencia (p) y a la densidad de trampas ocupadas $[f \cdot N_t]$, es decir que el número de transiciones por unidad de volumen y unidad de tiempo será

$$c_p \cdot p \cdot f \cdot N_t;$$

- Proceso 3: emisión de un electrón desde una trampa ocupada hacia la banda de conducción. Este proceso será proporcional a la probabilidad de emisión, la cual esta definida por la función $e_n(E)$, y a la densidad de trampas ocupadas $[f \cdot N_t]$, es decir que el número de transiciones por unidad de volumen y unidad de tiempo será

$$e_n \cdot f \cdot N_t;$$

- Proceso 4: emisión de un hueco desde una trampa desocupada hacia la banda de valencia. Este proceso será proporcional a la probabilidad de emisión, la cual esta definida por la función $e_p(E)$, y a la densidad de trampas vacías $[(1-f) \cdot N_t]$, es decir que el número de transiciones por unidad de volumen y unidad de tiempo será

$$e_p \cdot (1-f) \cdot N_t.$$

Si el semiconductor se encuentra en equilibrio térmico, la emisión de electrones desde las trampas del gap debe igualarse a la captura de electrones desde la banda de conducción, de esta forma:

$$c_n \cdot n_{eq} \cdot [1 - f_{eq}(E_t)] \cdot N_t = e_n(E_t) \cdot f_{eq}(E_t) \cdot N_t \quad ,$$

Recordando la definición de la función de Fermi,

$$f_{eq}(E_t) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_t - E_{f_0}}{k_b T}\right)} \quad ,$$

donde E_{f_0} es la energía de Fermi y $k_b T$ la energía térmica, trabajando con la expresión anterior se llega a

$$e_n = c_n \cdot n_{eq} \cdot e^{\left(\frac{E_t - E_{f_0}}{k_b T}\right)} \quad .$$

La definición de n_{eq} , cuando el sistema está en equilibrio a oscuras, es

$$n_{eq} = N_C \cdot e^{-\frac{(E_C - E_{f_0})}{k_b T}} \quad ,$$

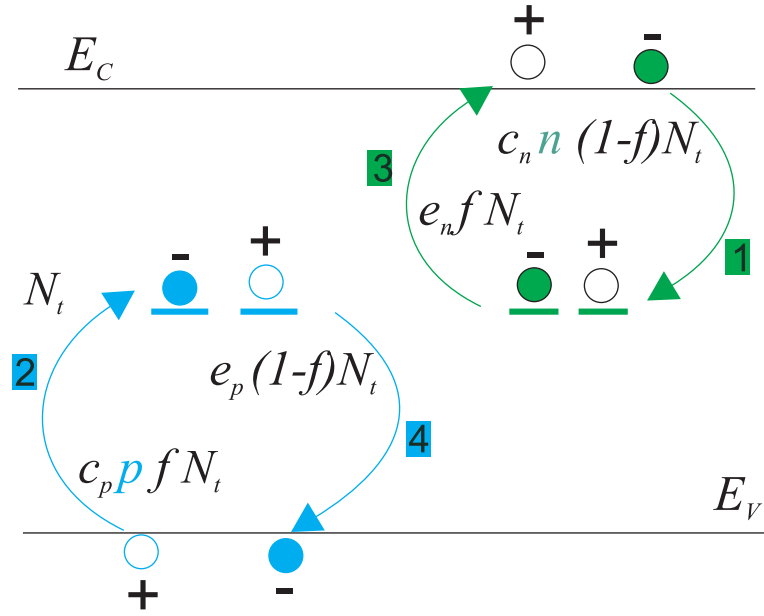


Figura 2.11: Posibles procesos tenidos en cuenta en la estadística de Schokley-Read; en verde se ven los procesos de captura y emisión de electrones, mientras que en celeste se aprecian los procesos que involucran a huecos. E_C y E_V son los bordes de banda de conducción y valencia, respectivamente.

con N_C la densidad efectiva de estados (la cual para el silicio toma un valor de $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Juntando ambas expresiones se llega a la tasa de emisión para electrones

$$e_n(E_t) = c_n \cdot N_C \cdot e^{\left(\frac{E_t - E_C}{k_b T}\right)} \quad . \quad (2.4)$$

De la misma manera se trabaja para huecos, y se llega a la expresión

$$e_p(E_t) = c_p \cdot N_V \cdot e^{\left(\frac{E_V - E_t}{k_b T}\right)} \quad . \quad (2.5)$$

Ambas funciones decaen exponencialmente desde el borde de banda correspondiente hacia el interior del gap, es decir que la probabilidad de emisión es alta para trampas poco profundas, mientras que es pequeña para estados situados en las proximidades del centro del gap.

Si el semiconductor se encuentra fuera del equilibrio, los procesos 1 y 3 de la Figura 2.11 ya no estarán balanceados. La captura neta de electrones desde la banda de conducción (electrones que se recombinan) vendrá dada por

$$R_n = c_n \cdot n \cdot [1 - f(E_t)] \cdot N_t - e_n(E_t) \cdot f(E_t) \cdot N_t \quad ,$$

y la captura neta de huecos desde la banda de valencia será

$$R_p = c_p \cdot p \cdot f(E_t) \cdot N_t - e_p(E_t) \cdot [1 - f(E_t)] \cdot N_t \quad .$$

Si en lugar de tener una única trampa a energía E_t tenemos una distribución de estados $N(E)$ en el gap del semiconductor, los términos de recombinación se pueden escribir como la integral sobre

el gap de los anteriores:

$$R_n = \int_{E_v}^{E_c} \{c_n n [1 - f(E)] - e_n(E) f(E)\} N(E) dE \quad , \quad (2.6)$$

$$R_p = \int_{E_v}^{E_c} \{c_p p f(E) - e_p(E) [1 - f(E)]\} N(E) dE \quad .$$

Supongamos ahora que el semiconductor se encuentra iluminado por una luz que provoca G transiciones de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción por unidad de tiempo y de volumen (función generación). Una vez alcanzado el estado estacionario se deben cumplir

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \int_{E_v}^{E_c} \{c_n n [1 - f(E)] - e_n(E) f(E)\} N(E) dE = 0 \quad , \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \int_{E_v}^{E_c} \{c_p p f(E) - e_p(E) [1 - f(E)]\} N(E) dE = 0 \quad . \quad (2.8)$$

Restando ambas ecuaciones se llega a:

$$\int_{E_v}^{E_c} \left\{ \begin{array}{l} -c_n n [1 - f(E)] + e_n(E) f(E) \\ +c_p p f(E) - e_p(E) [1 - f(E)] \end{array} \right\} N(E) dE = 0 \quad ,$$

la cual debe ser válida para toda densidad de estados $N(E)$, con lo cual el término entre llaves debe anularse. Despejando para $f(E)$ se llega a la función de ocupación para estados fuera de equilibrio [40, 74]:

$$f(E) = \frac{c_n n + e_p(E)}{c_n n + c_p p + e_n(E) + e_p(E)} \quad . \quad (2.9)$$

Esta nueva función de ocupación será denominada f_0 en esta Tesis.

En el caso de tener más de una especie de trampas (es decir, trampas con distintos coeficientes de emisión y de captura), se deberían haber escrito los términos de recombinación como sigue:

$$R_n = \sum_i \int_{E_v}^{E_c} \{c_n^i n [1 - f^i(E)] - e_n^i(E) f^i(E)\} N^i(E) dE \quad , \quad (2.10)$$

$$R_p = \sum_i \int_{E_v}^{E_c} \{c_p^i p f^i(E) - e_p^i(E) [1 - f^i(E)]\} N^i(E) dE \quad ,$$

en las cuales el supra-índice i define las diferentes especies de trampas. Rehaciendo los pasos ya mostrados es sencillo advertir que las diferentes funciones ocupación f^i estarán definidas por:

$$f^i(E) = \frac{c_n^i n + e_p^i(E)}{c_n^i n + c_p^i p + e_n^i(E) + e_p^i(E)} \quad (2.11)$$

Es válido notar que de (2.11) pareciera que si se tienen m especies de trampas se deberían tener m funciones de ocupación. Sin embargo, una inspección de la forma funcional de f revela que la función de ocupación será la misma para todas las especies de trampas que tengan el mismo valor para el cociente $r = \frac{c_n^i}{c_p^i}$ [74].

Para entender cómo se modifica la función de ocupación cuando se cambian parámetros externos, tales como la temperatura absoluta T o la generación de portadores G_0 , se deben calcular las cantidades n y p para cada condición. Los coeficientes de emisión, que se calculan según las ecuaciones (2.4) y (2.5) suponiendo condiciones de equilibrio térmico, se supondrá que no cambian su valor bajo iluminación ya que solo dependen de las características de la trampa. Por simplicidad se trabajará con una sola familia de trampas, con lo cual $i = 1$.

La figura 2.12 muestra la evolución de la función de ocupación f_0 para el caso de tener una muestra cuya densidad de estados sea simétrica en el gap (muestra intrínseca). La forma de realizar el cálculo se explicará en la próxima sub-sección.

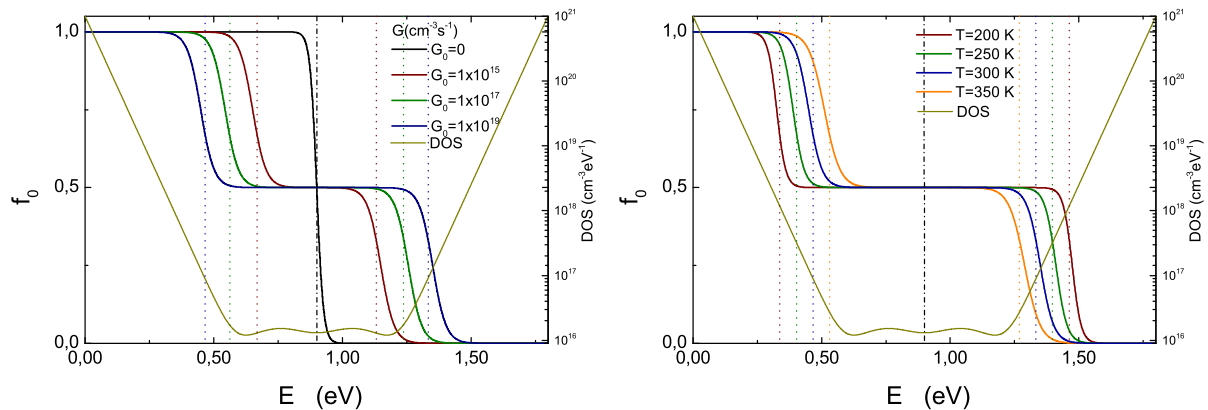


Figura 2.12: Diferentes funciones de ocupación (ejes izquierdos) cuando se varía la generación G_0 (panel izquierdo), o cuando se varía la temperatura (panel derecho). Las líneas punteadas representan los quasi-niveles de Fermi para electrones y huecos, mientras que la línea discontinua negra indica el nivel de Fermi a oscuras. La densidad de estados utilizada es una función simétrica en el gap, que no representa a ningún semiconductor en particular sino que sólo se introduce con fines ilustrativos (color amarillo, ejes derechos).

Como es esperable, para una muestra intrínseca el nivel de Fermi de oscuras se ubica en el centro del gap, y es representado por la línea discontinua negra. Los resultados de variar la generación de portadores se aprecian en el panel izquierdo de la figura 2.12. Para $G_0 = 0$ la función de ocupación es la función de Fermi-Dirac (línea continua negra). Al agregar una iluminación la función f_0 se convierte en un doble escalón, como se aprecia para las tres generaciones utilizadas ($G_0 = 1 \times 10^{15}$; 1×10^{17} ; $1 \times 10^{19} [cm^{-3}s^{-1}]$). La temperatura absoluta utilizada en dicha gráfica es de 300 K. Como se aprecia, el efecto de aumentar la generación de portadores es el de hacer más ancho el escalón

central.

En el capítulo 1, al estudiarse las propiedades eléctricas de semiconductores, se definieron los quasi-niveles de Fermi para electrones y huecos, E_{fn} y E_{fp} respectivamente, según las ecuaciones (1.10) y (1.11). Dichos niveles eran los equivalentes al nivel de Fermi de oscuras para calcular las poblaciones de electrones y huecos. Dado que para obtener los gráficos de las diferentes funciones de ocupación fue necesario conocer las poblaciones de electrones y huecos, a partir de estos datos se pueden calcular los valores de E_{fn} y E_{fp} . Estos niveles son representados en las figuras por líneas punteadas del mismo color que la función de ocupación correspondiente. De esta manera se aprecia cómo al aumentar la generación los quasi-niveles de Fermi se acercan a las bandas correspondientes, aumentando la cantidad de portadores libres.

También se puede modificar la forma de f_0 si se deja fijo G_0 y se cambia la temperatura absoluta T . Dicho caso es planteado en el panel derecho de la figura 2.12. La generación se fijó en $G_0 = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, mientras que la temperatura se cambió desde 200 hasta 350 K, en pasos de 50 K. Para el caso de aumentar la temperatura se aprecia un efecto opuesto al de aumentar la iluminación, pues en este caso para ensanchar el escalón central es necesario disminuir la temperatura, con lo cual para reobtener la función de Fermi-Dirac se debería incrementar el valor de T .

En ambas gráficas se presenta la densidad de estados utilizada (la cual está referenciada a los ejes derechos de cada una de las gráficas), que como se notó anteriormente representa una hipotética muestra intrínseca.

Como es sabido, en el silicio amorfo hidrogenado no intencionalmente dopado los portadores mayoritarios son los electrones [75], con lo cual la densidad de estados empleada para realizar la figura 2.12 no es representativa de este material. Para mostrar como varía f_0 en una muestra *tipo* de a-Si:H, se debe cambiar la densidad de estados por una cuyos parámetros sean los más comúnmente aceptados [1]. Esto es realizado en la figura 2.13.

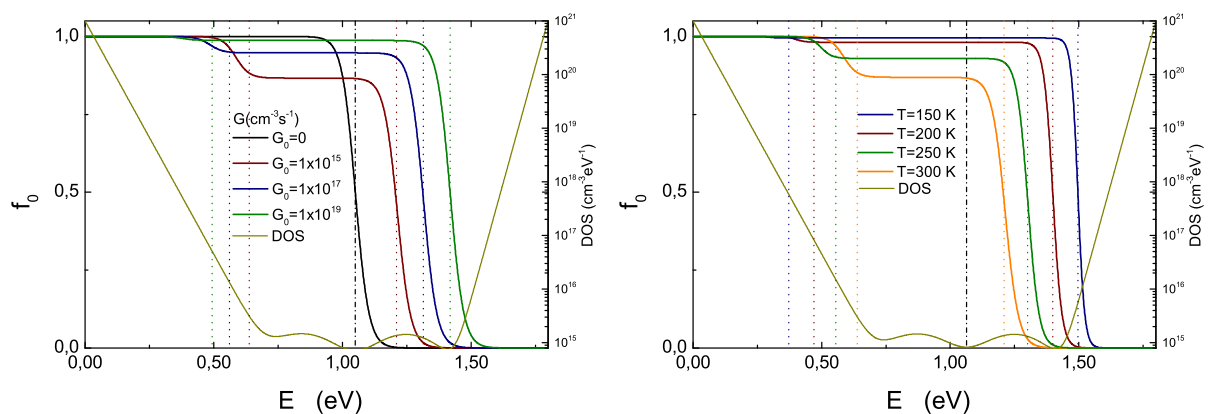


Figura 2.13: Diferentes funciones de ocupación cuando se varía la generación G_0 (panel izquierdo), o cuando se varía la temperatura (panel derecho). Las líneas punteadas representan los quasi-niveles de Fermi para electrones y huecos, mientras que la línea discontinua negra indica el nivel de Fermi a oscuras. La densidad de estados utilizada es una función típica de silicio amorfo hidrogenado. En color amarillo se aprecia la densidad de estados utilizada (ejes derechos).

A diferencia de la figura 2.12, en la 2.13 el nivel de Fermi de oscuras se encuentra más cercano a la banda de conducción, denotando el carácter ligeramente tipo n del material. Como se aprecia al hacer una comparación directa de dichas gráficas (2.12 y 2.13), por más que las características generales se mantienen (como ser el ensanchamiento del escalón central al aumentar G_0 o disminuir T), se aprecian cambios significativos, como ser la altura a la cual se encuentra dicho escalón. Para entender el origen de esta diferencia es necesario notar que según las definiciones dadas para los coeficientes de emisión, ecuaciones (2.4) y (2.5), estos disminuyen su valor a medida que nos adentramos en el gap. Por lo tanto, a partir de (2.9), la altura de dicho escalón puede ser aproximada por

$$f_0(\text{centro}) \approx \frac{c_n n}{c_n n + c_p p} \quad . \quad (2.12)$$

Para semiconductores intrínsecos $n \sim p$ y $c_n \sim c_p$, por lo tanto $f_0(\text{centro}) \approx 1/2$, que es el valor que se obtiene para todos escalones de la figura 2.12. Sin embargo para semiconductores extrínsecos, el desbalance de carga libre ocasiona que dicho escalón no esté siempre a la misma altura. Al aumentar G_0 aumenta la cantidad de portadores libres, con lo cual al ser $p \ll n$ la ecuación $f_0(\text{centro}) \approx \frac{n}{n} \rightarrow 1$, mientras que al ir disminuyendo G_0 el valor de p comienza a ser más significativo achicando el cociente (2.12). Un análisis similar se puede hacer para la temperatura.

Una consecuencia importante del trabajo realizado por Simmons y Taylor [74] es la de poder *catalogar* las trampas de acuerdo al lugar energético que estas ocupan en el gap:

Trampas poco profundas (*shallow traps*) Estas son las trampas ubicadas entre la banda de conducción E_C y el quasi-nivel de Fermi para electrones E_{fn} (para el caso de huecos es equivalente con E_V y E_{fp}). Los portadores que dichas trampas capturan muy probablemente se vuelvan a emitir a la banda correspondiente, ya que estas trampas se encuentran en equilibrio térmico con la banda.

Centros de recombinación Son las trampas ubicadas entre los quasi-niveles de Fermi E_{fp} y E_{fn} . Su nombre se debe a que la mayor parte del *tráfico* de recombinación pasa por estas trampas, ya que un portador que sea capturado por estos estados tiene mayor probabilidad de recombinarse que de ser re-emitado hacia las bandas.

En la próxima sección se verá cómo se realizaron los programas de cómputo que permiten calcular y simular numéricamente experimentos de fotoconductividad como los presentados en esta sección, y que son la base para poder simular las técnicas que se desarrollarán en los capítulos subsiguientes.

2.5. Simulaciones numéricas

En la presente sección se mostrará cómo se diseñaron los programas de cómputo con los cuales se trabajará a lo largo de la Tesis. La idea de introducir cálculos numéricos es la de replicar la

forma en que se trabaja experimentalmente, en donde se toma una dada muestra de silicio amorfo hidrogenado y se la mide bajo ciertas condiciones experimentales. La muestra queda definida por su densidad de estados y los correspondientes coeficientes de captura. En el caso de las técnicas de redes fotogeneradas, lo que se medirá experimentalmente es la corriente que se genera en la muestra. Las condiciones experimentales vienen dadas por la generación de portadores $G(x, t)$, la temperatura a la que se realiza el experimento T y el campo eléctrico aplicado ξ_{ext} , los cuales son parámetros externos controlables. El diseño del programa de cómputo busca imitar esta idea.

2.5.1. Parámetros de entrada

El código numérico comienza con la definición de parámetros y constantes globales que serán necesarias para realizar los cálculos subsiguientes, como ser la carga del electrón q , la permitividad del vacío ϵ_0 y del silicio amorfo hidrogenado ϵ , la constante de Boltzmann k_b , entre otros. También se debe establecer una grilla de valores de energía E que conformen la banda prohibida. Para la mayoría de la simulaciones a realizarse en esta Tesis se ha optado por tomar un valor de $E_V = 0$ y $E_C = 1,8 eV$, siendo estos el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción, respectivamente. El valor de $1,8 eV$ para el gap de movilidades es el más comúnmente aceptado para silicio amorfo hidrogenado [1]. Por otro lado la grilla se crea discretizando la energía, dividiendo el gap en intervalos más pequeños. En esta Tesis se trabajó con una división de $d = 1/1000$, con lo cual el eje de *energía* se convierte en un vector de dimensión 1×1800 . Achicar más dicho valor haría que la simulación tarde más tiempo sin incrementar notablemente la precisión, como se ha comprobado.

Luego se debe definir la densidad de estados, la cual representa a la muestra en cuestión. En las figuras 2.12 y 2.13 se mostraron dos ejemplos de diferentes densidades de estados, una simétrica que representaba una muestra intrínseca, y una muestra más semejante al silicio amorfo hidrogenado no intencionalmente dopado, la cual exhibe un carácter extrínseco con mayoría de electrones. Para definir dicha densidad de estados se toma como modelo la siguiente función [17]:

$$N(E) = N(E_V) e^{\frac{-E}{k_b T_V}} + N(E_C) e^{\frac{-(E-E_C)}{k_b T_C}} + \frac{A_d}{w_d \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_d)^2}{2w_d^2}} + \frac{A_a}{w_a \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_a)^2}{2w_a^2}},$$

la cual, como se aprecia, está constituida por colas de bandas de valencia y conducción, caracterizadas por temperaturas típicas T_V y T_C , y por valores de la densidad de estados en el tope de la banda de valencia $N(E_V)$ y en el fondo de la banda de conducción $N(E_C)$. Los estados profundos del gap, como se ha visto en la sección 1, pueden ser representados por funciones Gaussianas. Típicamente se utilizan dos de ellas, una de carácter aceptor posicionada más cercana a la banda de conducción y una de carácter donador ubicada más próxima a la banda de valencia, en acuerdo con la propuesta ya analizada de Halpern [28]. Ambas funciones se caracterizan por su posición central ($E_a, E_d [eV]$), por un ancho característico ($w_a, w_d [eV]$) y por su área ($A_a, A_d [cm^{-3}]$).

En todas estas funciones, E es el vector discretizado de energías definido anteriormente. Un ejemplo de una densidad de estados conformada de esta manera es dada en la figura 2.14, la cual coincide con la densidad de estados usada en la figura 2.13.

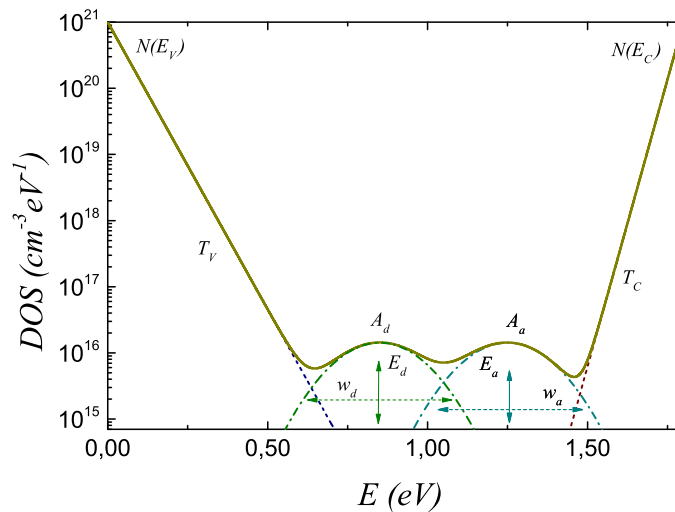


Figura 2.14: Densidad de estados típica para simular una muestra de silicio amorfo hidrogenado.

Para poder proseguir con el programa se debe fijar una temperatura absoluta T a la cual se realizará la simulación, pues esta define muchos de los parámetros que llevan al estado de equilibrio térmico discutido anteriormente.

2.5.2. Equilibrio térmico y fotoconductividad estacionaria

El siguiente paso en vistas a simular un experimento de fotoconductividad es determinar la energía de Fermi E_f del semiconductor elegido. Para eso se hace uso de la ecuación de neutralidad de carga definida anteriormente, ecuación (1.9). De esta manera, se entiende al nivel de Fermi como aquel valor de energías, ubicado en la banda prohibida, que asegura la neutralidad de carga. La ecuación (1.9) es trascendente para E_f , pero se puede resolver numéricamente utilizando herramientas típicas para hallar raíces de ecuaciones.

Una vez obtenido el nivel de Fermi E_f se pueden calcular las poblaciones a oscuras de electrones y huecos utilizando las fórmulas 1.7 y 1.8, deducidas en la sección 1.1.4.1. En dicha sección también se mostró cómo calcular las poblaciones de portadores cuando el semiconductor es iluminado (ecuaciones (1.10) y (1.11)) a partir de los quasi-niveles de Fermi. Sin embargo, para realizar las simulaciones se seguirá un camino distinto, calculando primero n y p para luego a partir de estos estimar los quasi-niveles de Fermi.

Para determinar los valores estacionarios de n y p bajo iluminación uniforme, se necesitan dos ecuaciones. Una de ellas es la de neutralidad de carga, que se tiene que seguir cumpliendo bajo iluminación. La otra condición que se debe cumplir es que la generación de portadores iguale a la recombinación. Proponiendo dichas igualdades se obtienen dos ecuaciones trascendentes para n y p , las cuales se pueden resolver numéricamente para obtener los valores estacionarios de portadores. Con estos valores se pueden simular curvas de fotoconductividad en función de la temperatura, como se aprecia en la figura 2.15.

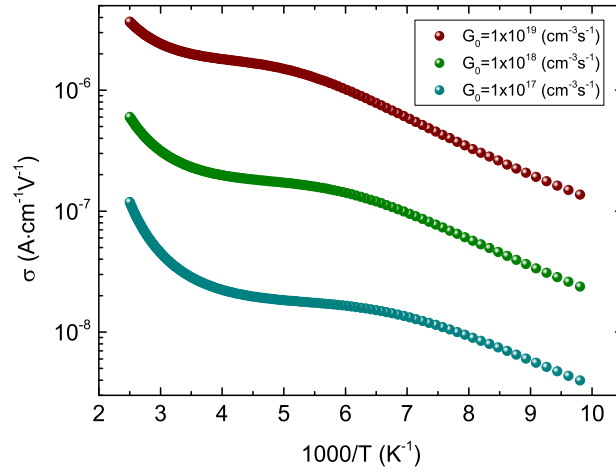


Figura 2.15: Simulación de la fotoconductividad en función de la temperatura para tres valores distintos de generación de portadores.

El rango de temperaturas elegido en la simulación es de $100\text{ K} - 400\text{ K}$, y se grafica según $1000/T$ como se ha mostrado en las figuras de fotoconductividad realizadas por Simmons y Taylor [74]. Dicha simulación se muestra para tres valores diferentes de generación de portadores, siendo estos $G_0 = 1 \times 10^{17}, 1 \times 10^{18}$ y $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Otro parámetro importante que puede ser extraído de las simulaciones es el coeficiente γ que relaciona la fotoconductividad σ con la generación de portadores G_0 . Para calcular dicho valor acudimos a su definición, $\sigma = C \cdot G^\gamma$. Si a dicha fórmula la diferenciamos con respecto a G obtenemos

$$\frac{\partial \sigma}{\partial G} = \frac{\gamma \sigma}{G} \quad ,$$

lo cual se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \sigma}{\sigma} \left(\frac{\partial G}{G} \right)^{-1} = \gamma \quad .$$

Utilizando la definición de la derivada logarítmica, y aproximando la derivada por el cociente entre las diferencias, la expresión anterior se reduce a:

$$\frac{\Delta \log(\sigma)}{\Delta \log(G)} = \gamma \quad .$$

Para utilizar dicha expresión es válido considerar dos valores cercanos de G , los cuales se pueden definir como $G_1 = G_0 + \delta$, donde δ representa un leve aumento en la generación. Del programa de cómputo se pueden obtener los correspondientes valores σ_1 y σ_0 , con los cuales se calcula γ como sigue, haciendo uso de las propiedades de los logaritmos:

$$\gamma = \frac{\log(\sigma_1/\sigma_0)}{\log(G_1/G_0)} \quad . \quad (2.13)$$

En la figura 2.16 se muestran las simulaciones para la evolución del factor γ a partir de las

fotoconductividades simuladas en la figura 2.15.

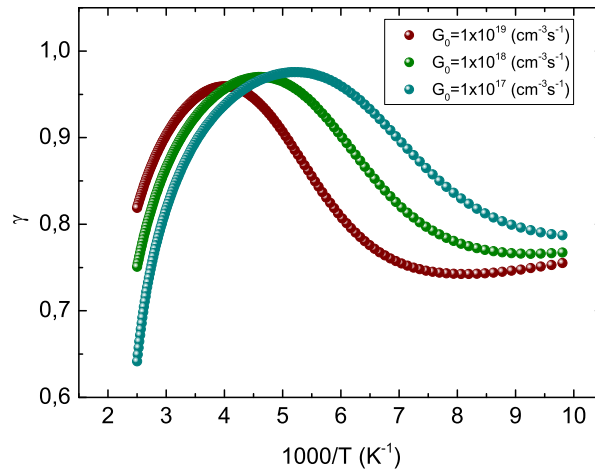


Figura 2.16: Simulación del factor γ en función de la temperatura para tres valores distintos de generación de portadores.

2.5.3. Métodos de redes y evolución en frecuencia

Como se verá en los capítulos subsiguientes, las condiciones estacionarias analizadas en la sección anterior serán utilizadas como valores de fondo sobre los cuales se aplicarán pequeñas perturbaciones. Dichas perturbaciones suelen crear desbalances de carga en el espacio y/o en el tiempo, con lo cual dejan de cumplirse las condiciones $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ y $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$. Como se analizará en cada técnica en particular, el tratamiento matemático de las ecuaciones en el régimen de pequeña perturbación dará lugar a soluciones particulares para n y p , las cuales podrán ser funciones del tiempo y/o el espacio. Para calcular la densidad de corriente se procederá a multiplicar las densidades de cargas libres por el campo eléctrico total, el cual estará conformado por el campo externo aplicado ξ_{ext} y por el campo que se desarrolla en el interior de la muestra debido al desbalance de cargas ξ_{int} .

Cuando sea necesario realizar una evolución en función de alguna frecuencia de modulación ω , el proceso anterior se repetirá para diferentes valores de dicha frecuencia, conformando así una curva δj como función de ω . Los detalles específicos de cada técnica serán tratados en los capítulos correspondientes.

Capítulo 3

El método de red de fotoportadores de estado estacionario, SSPG

3.1. Introducción

Como se expuso en el Capítulo 1, el método SSPG [30], propuesto en 1986 para estimar la longitud de difusión ambipolar L_{amb} en materiales amorfos, tuvo una gran relevancia debido su rapidez y simpleza experimental. Luego del trabajo de Reitera *et al.* [30] se realizaron una serie de estudios que buscaban poner a prueba la validez del experimento, como así también buscaban analizar más profundamente la teoría utilizada [76, 77].

Como se mencionó en el breve análisis histórico hecho sobre SSPG en la sección 1.2, en los diversos trabajos que se han publicado sobre la técnica se han utilizado dos maneras diferentes de tratar las ecuaciones de transporte. Una posibilidad es considerar a n y p como las cantidades *totales* de portadores (portadores libres más carga atrapada). De esta manera se deben utilizar parámetros "promedio" (como para el coeficiente de difusión, por ejemplo). Asimismo, se debe reemplazar el término de recombinación utilizando un parámetro fenomenológico, el tiempo de recombinación τ definido en 1.1.4.3, para luego utilizar los datos experimentales para ajustar dicho parámetro. En el caso de esta Tesis, se utilizará otro enfoque. Se aplicarán las ecuaciones de transporte sobre las cargas libres, y se trabajará utilizando la teoría estadística de Simmons y Taylor [37] para dar cuenta de los términos de recombinación R_n y R_p . De esta manera se introducirá la densidad de estados del material tanto en el contexto teórico/numérico como en la parte de tratamiento experimental.

Uno de los objetivos propuestos para este capítulo es el de investigar el alcance de la fórmula deducida por Ritter *et al.* [30] para estimar la longitud de difusión, ecuación (3.16). Como se mencionó en la sección 1.2, para arribar a dicha fórmula no se tuvieron en cuenta las corrientes debidas al campo eléctrico, con lo cual solo se consideran corrientes de difusión en la ecuación de transporte. Nos proponemos analizar las consecuencias de dicha hipótesis estudiando dos clases de mediciones: por un lado se variará la temperatura a la que se realizan las mediciones, manteniendo el campo eléctrico externo fijo. Una segunda propuesta es variar el campo eléctrico dejando la temperatura fija. Sobre los resultados experimentales se utilizará la ecuación (3.16) derivada por Ritter *et al.* para calcular el valor aparente de L_{amb} . Para comparar dichos resultados se buscará proponer una

densidad de estados que reproduzca las mediciones experimentales. La posibilidad que esto brinda es la de calcular teóricamente el valor de L_{amb} según la ecuación (1.15) derivada en la Introducción.

Contar con una DOS que reproduzca los datos experimentales no solo será útil para comparar los valores de L_{amb} , sino que también será de ayuda para entender mejor la física presente en la experiencia. Esto se debe a que a partir de simulaciones numéricas se puede seguir la evolución de cantidades físicas que no son accesibles experimentalmente, como ser el campo eléctrico interno ξ_{int} , o la carga atrapada n^{atrap} , lo cual ayudará a tener un mejor entendimiento de la técnica SSPG.

Por último es válido aclarar que estudiar SSPG en esta primera parte de la Tesis es fundamental para ganar experiencia en el campo de métodos de redes fotogenerados, la cual serán de mucha ayuda para los capítulos subsiguientes.

3.2. Fundamentos teóricos

Cuando un semiconductor es iluminado con una intensidad de luz espacialmente no-uniforme pero constante en el tiempo, las concentraciones de estado estacionario de electrones en la banda de conducción, $n(x)$, y de huecos en la banda de valencia, $p(x)$, quedan determinadas por las siguientes ecuaciones de continuidad derivadas en el *Apéndice A*:

$$\begin{aligned} G(x) - R_n(x) &= -\mu_n \frac{d}{dx} [n(x) \cdot \xi(x)] - D_n \frac{d^2 n(x)}{dx^2} \quad , \\ G(x) - R_p(x) &= \mu_p \frac{d}{dx} [p(x) \cdot \xi(x)] - D_p \frac{d^2 p(x)}{dx^2} \quad , \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde $G(x)$ es el término de generación de fotoportadores, $R_{n,p}(x)$ es la recombinación de electrones y huecos respectivamente, $\mu_{n,p}$ es el coeficiente de movilidad en los estados extendidos, $D_{n,p}$ es el coeficiente de difusión y ξ es el campo eléctrico total. Este último se divide en dos términos, $\xi = \xi_{ext} + \xi_{int}$. ξ_{ext} es un campo externo que puede ser aplicado sobre la muestra, el cual se considerará uniforme, mientras que ξ_{int} es el campo eléctrico interno debido al acomodamiento de cargas dentro del material. Este último queda definido a partir de la ecuación de Poisson

$$\frac{d\xi_{int}(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \left\{ \begin{array}{l} p(x) + \int_{E_V}^{E_C} [1 - f(E, x)] N^{DON}(E) dE \\ -n(x) - \int_{E_V}^{E_C} f(E, x) N^{ACC}(E) dE \end{array} \right\} . \quad (3.2)$$

En esta ecuación, los límites de las integrales son el tope de la banda de valencia E_V y el fondo de la banda de conducción E_C , $f(E, x)$ es la función de ocupación, cuya forma funcional fue analizada en la sección 2.4, N^{DON} es la densidad de estados donores (los cuales, se definen como neutros cuando están ocupados y quedan cargados positivamente cuando están desocupados), y N^{ACC} la densidad de estados aceptores (neutros cuando están vacíos, y negativamente cargados cuando están ocupados).

De acuerdo a lo analizado en la sección 2.4 los términos de recombinación se pueden escribir

como sigue:

$$R_n(x) = \int_{E_v}^{E_c} \{c_n n(x) [1 - f(E, x)] - e_n(E) f(E, x)\} N(E) dE \quad , \quad (3.3)$$

$$R_p(x) = \int_{E_v}^{E_c} \{c_p p(x) f(E, x) - e_p(E) [1 - f(E, x)]\} N(E) dE \quad ,$$

donde los coeficientes $c_{n,p}$ son los denominados coeficientes de captura, las funciones $e_{n,p}(E)$ son las tasas de emisión y $N(E)$ la densidad de estados.

Al trabajar las ecuaciones de esta manera y al utilizar la definición de f_0 en términos de n y p , derivada en la ecuación (2.9), es inmediato notar la no-linealidad de las ecuaciones de continuidad, presente tanto en el término de campo eléctrico como en el término de recombinación. Esto dificulta su resolución, con lo cual para resolverlas se empleará un técnica de perturbaciones.

Teniendo en cuenta la ecuación (1.24), el término de generación se puede escribir de la siguiente manera:

$$G(x) = G_0 + \Delta G \cos(kx) = G_0 + \Re e \left[\Delta G e^{ikx} \right], \quad (3.4)$$

en la cual G_0 será la generación proveniente de la iluminación uniforme ($I_1 + I_2$) y ΔG será la componente proveniente del término no-uniforme ($2\sqrt{I_1 I_2}$). Para poder emplear la técnica perturbativa se debe atenuar uno de los haces (en este caso se atenuará el haz I_2) de manera tal de satisfacer la condición $I_1 \gg I_2$, garantizando así que el término de interferencia sea una pequeña perturbación sobre un fondo de iluminación uniforme. Dicha atenuación se manifiesta en el pequeño valor que toma ΔG comparado con G_0 . Por su parte el factor k se define como $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$, donde Λ es el período del patrón de interferencia y se calcula como $\Lambda = \frac{\lambda}{\sin(\delta)}$ (ver *Apéndice B*). En dicha definición λ es la longitud de onda del láser de He-Ne (633 nm) y δ es el ángulo con el que inciden los haces I_1 e I_2 sobre la muestra (ver figura 3.1). Es válido notar que a diferencia de 1.24, aquí optamos por escribir (3.4) en su forma equivalente compleja, por lo tanto $\Re e$ significa tomar la parte real del término entre corchetes.

Bajo estas condiciones es esperable que la distribución de cargas que se genera debido a dicha iluminación siga la misma forma funcional, por lo cual podremos escribir las cantidades n y p de la forma

$$\begin{aligned} n(x) &= n_0 + \Re e \left[\Delta n e^{ikx} \right] \quad , \\ p(x) &= p_0 + \Re e \left[\Delta p e^{ikx} \right] \quad , \end{aligned} \quad (3.5)$$

en la cual es importante notar que Δn y Δp son números complejos. De esta manera se representa el hecho que las cargas generadas, aún teniendo una forma funcional similar a la iluminación, pueden presentar algún retardo de fase debido a la propia naturaleza del material. Es factible pensar que la componente uniforme G_0 genera portadores n_0 y p_0 , mientras que la componente modulada ΔG genera portadores Δn y Δp .

Al utilizar la expresión (3.2) en conjunto con las expresiones (3.4) y (3.5) en las ecuaciones de continuidad (3.1), se llega a un conjunto de ecuaciones para las cantidades Δn y Δp . A su vez, estas magnitudes complejas pueden separarse en sus partes real e imaginaria, escribiendo $\Delta n = \Delta n_r + i\Delta n_i$

y $\Delta p = \Delta p_r + i\Delta p_i$, con lo cual resulta:

$$\begin{aligned}
 A_n \times \Delta n_r - B_n \times \Delta n_i + A_p^* \times \Delta p_r &= \Delta G \\
 B_n \times \Delta n_r + A_n \times \Delta n_i + A_p^* \times \Delta p_i &= 0 \\
 A_n^* \times \Delta n_r + A_p \times \Delta p_r - B_p \times \Delta p_i &= \Delta G \\
 A_n^* \times \Delta n_i + B_p \times \Delta p_r + A_p \times \Delta p_i &= 0
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Las definiciones para los coeficientes del sistema de ecuaciones son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 A_n &= k^2 D_n + n_0 \mu_n \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \left(1 + \int c_n (1 - f_0) \tau N dE \right) + \int c_n (1 - f_0) [1 - (c_n n_0 + e_n) \tau] N dE \\
 B_n &= -\mu_n k E_0 \\
 A_p^* &= -n_0 \mu_n \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \left(1 + \int c_p f_0 \tau N dE \right) + \int c_p f_0 (c_n n_0 + e_n) \tau N dE \\
 A_p &= k^2 D_p + p_0 \mu_p \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \left(1 + \int c_p f_0 \tau N dE \right) + \int c_p f_0 [1 - (c_p p_0 + e_p) \tau] N dE \\
 B_p &= \mu_p k E_0 \\
 A_n^* &= -p_0 \mu_p \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \left(1 + \int c_n (1 - f_0) \tau N dE \right) + \int c_n (1 - f_0) (c_p p_0 + e_p) \tau N dE
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

en las cuales se definió $\tau^{-1} = c_n n_0 + c_p p_0 + e_n + e_p$.

Una vez conocidas las soluciones para Δn y Δp , el cálculo de la densidad de corriente es:

$$j(\Lambda) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^\Lambda [q\mu_n n(x) + q\mu_p p(x)] [\xi_{ext} + \xi_{int}(x)] dx = j_0 + \Delta j(\Lambda) \quad .$$

Aquí podemos ver que aparecen dos términos no nulos, un término constante

$$j_0 = [q\mu_n n_0 + q\mu_p p_0] \times \xi_{ext}$$

y un término que depende del período de la interferencia

$$\Delta j(\Lambda) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^\Lambda [q\mu_n \Delta n(x) + q\mu_p \Delta p(x)] \times \xi_{int}(x) dx \quad .$$

Los términos cruzados, del tipo $[q\mu_n n_0 \times \xi_{int}]$ o $[q\mu_n \Delta n(x) \times \xi_{ext}]$, se anulan al integrarlos sobre un período porque tienen la misma periodicidad de la red. El término de interés es $\Delta j(\Lambda)$, y para poder calcularlo debemos expresarlo sólo en términos de Δn , Δp y la densidad de estados $N(E)$.

Primeramente procederemos a separar la función de ocupación, definida en la ecuación (2.9), en sus partes modulada y no-modulada. Para ello notamos que podemos escribir (2.9) como sigue:

$$f(x, E) \cdot [c_n n(x) + c_p p(x) + e_n(E) + e_p(E)] = c_n n + e_p(E) \quad ,$$

y expresaremos las cantidades f , n y p según la forma de la ecuación (3.4)

$$c_n (n_0 + \Delta n e^{ikx}) + e_p(E) = \left\{ \begin{array}{l} [f_0(E) + \Delta f(E) e^{ikx}] \times [c_n (n_0 + \Delta n e^{ikx}) + e_p(E)] \\ c_p (p_0 + \Delta p e^{ikx}) + e_n(E) + e_p(E) \end{array} \right\} \quad .$$

La igualdad debe ser cierta para cada componente de la ecuación, con lo cual tenemos una ecuación para la parte sin modulación e^{ikx} y otra para la parte modulada. El término uniforme es:

$$c_n n_0 + e_p(E) = f_0(E) [c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)] \quad ,$$

de la cual se obtiene la definición conocida de la función de ocupación de estado estacionario

$$f_0(E) = \frac{c_n n_0 + e_p(E)}{c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)} \quad . \quad (3.8)$$

Para la parte modulada e^{ikx} se obtiene la siguiente igualdad:

$$c_n \Delta n e^{ikx} = \left\{ \begin{array}{l} f_0(E) \cdot (c_n \Delta n e^{ikx} + c_p \Delta p e^{ikx}) + \\ \Delta f(E) e^{ikx} [c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)] \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\Delta f(E) = c_n [1 - f_0(E)] \tau(E) \cdot \Delta n - c_p f_0(E) \tau(E) \cdot \Delta p \quad . \quad (3.9)$$

Utilizando la expresión (3.9) podemos escribir la ecuación de Poisson (3.2) como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi_{int}}{\partial x} &= \frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} [\Delta p(x) - \Delta n(x) + \int \Delta f \cdot N(E) dE] \\ &= \frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} [A \cdot \Delta p(x) - B \cdot \Delta n(x)] \quad , \end{aligned} \quad (3.10)$$

en la cual por practicidad denominamos A y B a las siguientes funciones:

$$\begin{aligned} A &= 1 - \int c_p f_0 \tau N dE \quad , \\ B &= 1 - \int c_n (1 - f_0) \tau N dE \quad . \end{aligned}$$

Como vemos, $\xi_{int}(x)$ tendrá la misma periodicidad que $\Delta n(x)$ y $\Delta p(x)$, con lo que podemos escribir

$$\xi_{int}(x) = \Re e [\Delta \xi_{int} e^{ikx}] = \frac{1}{2} \Delta \xi_{int} e^{ikx} + \frac{1}{2} \Delta \xi_{int}^* e^{-ikx} \quad ,$$

donde la última expresión tiene la ventaja de ser real por definición. Derivando la expresión anterior se obtiene

$$\frac{\partial \xi_{int}(x)}{\partial x} = ik \left(\frac{1}{2} \Delta \xi_{int} e^{ikx} - \frac{1}{2} \Delta \xi_{int}^* e^{-ikx} \right) \quad . \quad (3.11)$$

Igualando componente a componente (3.10) con (3.11) obtenemos los valores de las cantidades $\Delta \xi_{int}$ y $\Delta \xi_{int}^*$

$$\begin{aligned} \Delta \xi_{int} &= \frac{-iq}{\varepsilon \varepsilon_0 2k} \left(A \frac{1}{2} \Delta p - B \frac{1}{2} \Delta n \right) \quad , \\ \Delta \xi_{int}^* &= \frac{iq}{\varepsilon \varepsilon_0 2k} \left(A \frac{1}{2} \Delta p^* - B \frac{1}{2} \Delta n^* \right) \quad . \end{aligned}$$

Por ultimo debemos calcular el producto

$$\Delta j(\Lambda) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} [q\mu_n \Delta n(x) + q\mu_p \Delta p(x)] \left[\frac{1}{2} \Delta \xi_{int} e^{ikx} + \frac{1}{2} \Delta \xi_{int}^* e^{-ikx} \right] dx \quad .$$

Para esto escribiremos las cantidades $\Delta n(x)$ y $\Delta p(x)$ en la forma alternativa:

$$\begin{aligned} \Delta n(x) &= \frac{1}{2} \Delta n \cdot e^{ikx} + \frac{1}{2} \Delta n^* \cdot e^{-ikx} \quad , \\ \Delta p(x) &= \frac{1}{2} \Delta p \cdot e^{ikx} + \frac{1}{2} \Delta p^* \cdot e^{-ikx} \quad . \end{aligned} \quad (3.12)$$

Al ingresar dichas cantidades y resolver los productos, teniendo en cuenta que $\Delta n = \Delta n_r + i\Delta n_i$ y que $\Delta n^* = \Delta n_r - i\Delta n_i$ (e igualmente para Δp), luego de un laborioso trabajo algebraico se llega a que $\Delta j(\Lambda)$ toma la forma:

$$\Delta j(\Lambda) = \frac{q^2}{2k\epsilon\epsilon_0} (\Delta n_r \Delta p_i - \Delta n_i \Delta p_r) (\mu_n A + \mu_p B) \quad . \quad (3.13)$$

En el presente trabajo se utilizó esta expresión para realizar las simulaciones que se verán en la sección de discusión 3.4.

3.3. Resultados

En la siguiente sección se presentan los resultados experimentales obtenidos. El esquema experimental utilizado se visualiza en la figura 3.1. Como se puede apreciar, este esquema difiere del propuesto por Ritter *et al.* [76] debido a que en este caso uno de los haces incide de forma perpendicular a la muestra. Es por esto que cuando se utiliza la geometría de la figura 3.1, el período del patrón de interferencia formado responde a la ecuación $\Lambda = \frac{\lambda}{\sin(\delta)}$.

Para poder trabajar con una mejor relación *señal/ruido* las mediciones se realizan de forma sincrónica con un amplificador de tipo *lock-in*. Para esto se utiliza un generador de ondas, el cual envía una señal de tipo senoidal a un modulador electro-óptico (M.E.O.) ubicado en el camino de haz de intensidad I_2 . Para que el experimento se realice dentro de la hipótesis de estado estacionario la frecuencia de modulación es de unos 100 Hz, lo cual implica tiempos que son órdenes de magnitud más largos que los tiempos de respuesta propios del silicio amorfo hidrogenado.

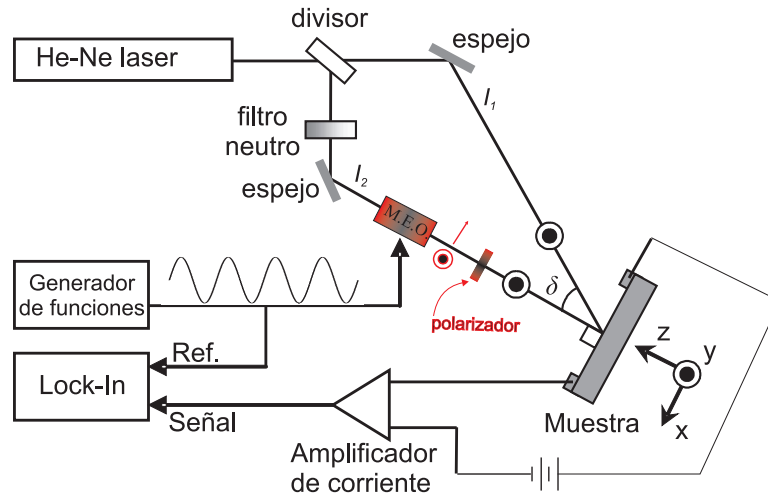


Figura 3.1: Esquema experimental utilizado para realizar las mediciones de SSPG.

Para utilizar el modulador electro-óptico como un modulador de intensidades sus ejes ópticos deben estar inclinados a 45° con respecto a la polarización del haz I_2 (la cual según el gráfico 3.1 apunta inicialmente en el eje y). El resultado neto de trabajar con esta configuración es rotar la polarización del haz I_2 . Colocando a la salida del modulador un polarizador lineal en posición vertical (solo deja pasar la polarización y) se obtiene la modulación de intensidades deseada para poder medir de manera sincrónica con el amplificador *lock-in*. Ambos haces llegan entonces a la muestra con polarización vertical, pero la intensidad del haz I_2 varía senoidalmente en el tiempo.

Una de las condiciones necesarias para realizar el experimento es trabajar en la condición de *pequeña modulación*, lo cual implica atenuar uno de los haces. Esto se logra haciendo pasar uno de los haces, en nuestro caso el haz de intensidad I_2 , por un filtro óptico neutro. Intensidades relativas de $\frac{I_{debil}}{I_{fuerte}} \approx \frac{1}{20}$ son suficientes para establecer dicho régimen.

Para realizar las mediciones de $\beta(\lambda)$ como es requerido en el procedimiento genérico de SSPG (descrito en la sección 1.2.2), uno debe medir tanto la fotocorriente generada cuando hay interferencia entre ambos haces como cuando no hay interferencia, pues la fórmula de β es

$$\beta(\lambda) = \frac{j(\lambda) - j_1}{j_0 - j_1} \quad , \quad (3.14)$$

siendo $j(\lambda)$ la fotocorriente que circula por la muestra cuando los haces interfieren, j_0 la que circula cuando los haces no interfieren y j_1 la fotocorriente debida al haz 1 solamente. La configuración experimental utilizada, en la cual sólo el haz 2 está modulado temporalmente, hace que la lectura del *lock-in* filtre la contribución del haz 1. Es decir, la lectura del *lock-in* será $j(\lambda) - j_1$ cuando los haces interfieren, y $j_0 - j_1$ cuando no interfieren. Dada la configuración utilizada, para que los haces no interfieran únicamente hay que rotar el polarizador lineal de modo que sólo deje pasar la componente x del haz I_2 (ver fig. 3.1) ya que dos ondas con polarizaciones cruzadas no interfieren. Por lo tanto la medición se realiza en una forma muy sencilla, siendo $\beta(\lambda)$ simplemente el cociente entre las dos lecturas del *lock-in*. A su vez, como $j(\lambda) = j_0 + \Delta j(\lambda)$, la ecuación (3.14) puede escribirse

como

$$\beta(\Lambda) = 1 + \frac{\Delta j(\Lambda)}{j_0 - j_1} \quad (3.15)$$

Las muestras utilizadas para las siguientes mediciones fueron depositadas utilizando el método de PE-CVD. En la tabla 3.1 se detallan las características de deposición de ambas muestras. Como se puede apreciar en dicha tabla, para fabricar la muestra $m1$ se utilizó un pequeño flujo de gas B_2H_6 . Esto fue hecho para obtener una muestra *compensada*, lo cual se logra añadiendo una pequeña cantidad de boro. Luego se evaporaron contactos óhmicos de geometría coplanar, con un ancho de 0.14 cm y separados entre sí 0.12 mm. A cada una de las muestras se le adosó un sensor de temperatura del tipo Pt100 con pintura de plata, la cual es a su vez un excelente conductor térmico. De esta manera se pudieron realizar mediciones sobre dos muestras denominadas arbitrariamente $m1$ y $m2$. Sobre la muestra $m1$ se realizaron mediciones variando la temperatura y manteniendo la tensión fija, mientras que se utilizó la muestra $m2$ para realizar mediciones variando la tensión aplicada manteniendo fija la temperatura.

Utilizando la espectroscopía basada en *elipsometría* se determinó un gap óptico de 1.7 eV para ambas muestras.

Tabla 3.1: Características de deposición de las muestras utilizadas para realizar las mediciones. La muestra $m1$ se dopó levemente con Boro para que resulte compensada, mientras que la muestra $m2$ se depositó intrínseca.

Parámetro	Muestra m1	Muestra m2
Presión [μbar]	920	920
Temperatura [$^{\circ}C$]	220	210
Flujo de SiH_4 [$sccm$]	40	40
Flujo de B_2H_6 [$sccm$]	$8 \cdot 10^{-4}$	0
Densidad de Potencia [$mWcm^{-2}$]	15	19
Frecuencia [MHz]	13,56	13,56
Espesor [nm]	900	1240

3.3.1. Influencia de la temperatura y del campo eléctrico externo sobre las curvas de SSPG

La implementación de la técnica SSPG consiste en medir el factor β como función del periodo de interferencia Λ . En la figura 3.2 se presentan las mediciones realizadas a cuatro temperaturas diferentes y con un campo eléctrico externo constante de $833 \frac{V}{cm}$, mientras que en la figura 3.3 se muestran las mediciones realizadas para diferentes campos eléctricos externos aplicados a temperatura ambiente. Las líneas punteadas son el ajuste hecho con la fórmula propuesta por Ritter *et al.* [30]

$$\beta = 1 - \frac{2\Phi}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L_{ap}}{\Lambda}\right)^2\right]^2} \quad (3.16)$$

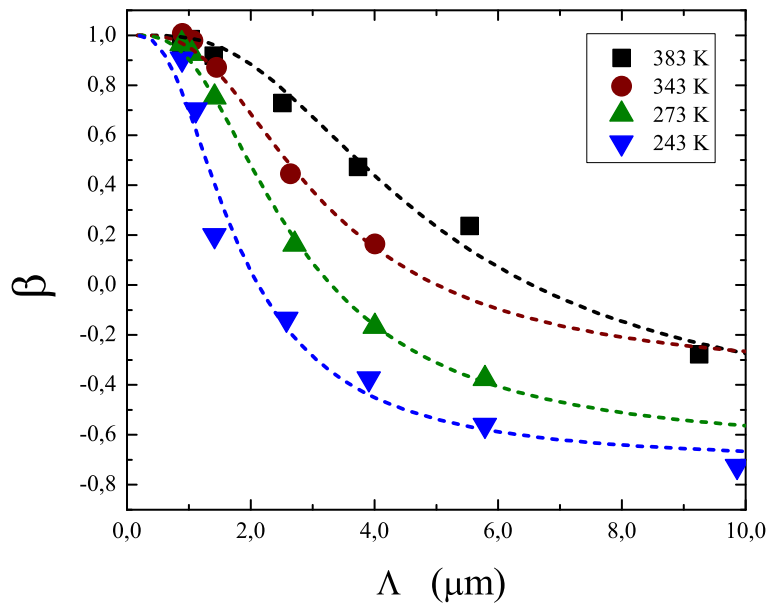


Figura 3.2: Medición del parámetro β en función del período Λ sobre la *Muestra 1* para distintos valores de temperatura indicados en la figura. Las líneas punteadas son el ajuste de los datos con la ecuación (3.16).

en la cual se tienen dos parámetros de ajuste, Φ y L_{ap} . El primer factor se define como $\Phi = \gamma\gamma_0^2$, siendo γ el exponente definido en la sección 2.5.2 que relaciona la fotoconductividad con la generación de portadores, $\sigma \propto G^\gamma$. El factor γ_0 es un número entre 0 y 1 que refleja la calidad de la interferencia, ya que el contraste entre las franjas de interferencia puede sufrir una reducción parcial por razones experimentales, como falta parcial de coherencia entre los dos haces, dispersión de la luz o vibraciones mecánicas. L_{ap} es la longitud de difusión aparente de los portadores minoritarios, la cual, como veremos, no necesariamente coincide con la longitud de difusión verdadera.

Sobre la muestra N° 1 se midió utilizando un campo eléctrico externo fijo de 833 V/cm y variando la temperatura. Los valores utilizados para realizar las mediciones fueron 243, 273, 343 y 383 K. El límite inferior de temperatura vino dado por limitaciones técnicas en el momento de realizar estas mediciones; para futuras mediciones, como las que se mostrarán en el capítulo 5, gracias a nuevos arreglos en la cámara de vacío se logró llegar a temperaturas del orden de los 130 K. El límite en las altas temperaturas viene dado por factores de recocido y corrientes de oscuras, los cuales ya empiezan a ser considerables en el orden de los 400 K; esto impone un límite superior para las temperaturas admisibles para hacer los experimentos.

Sobre la muestra N° 2 se midió manteniendo fija la temperatura en 298 K y variando el campo eléctrico externo mediante una fuente de tensión. Los valores seleccionados para el experimento fueron 833, 1667, 4167, 8333, 12500 y 16667 V/cm . Los resultados obtenidos para las longitudes de difusión y el coeficiente Φ utilizando la ecuación (3.16) propuesta por Ritter *et al.* [30] son mostrados en la tabla 3.2.

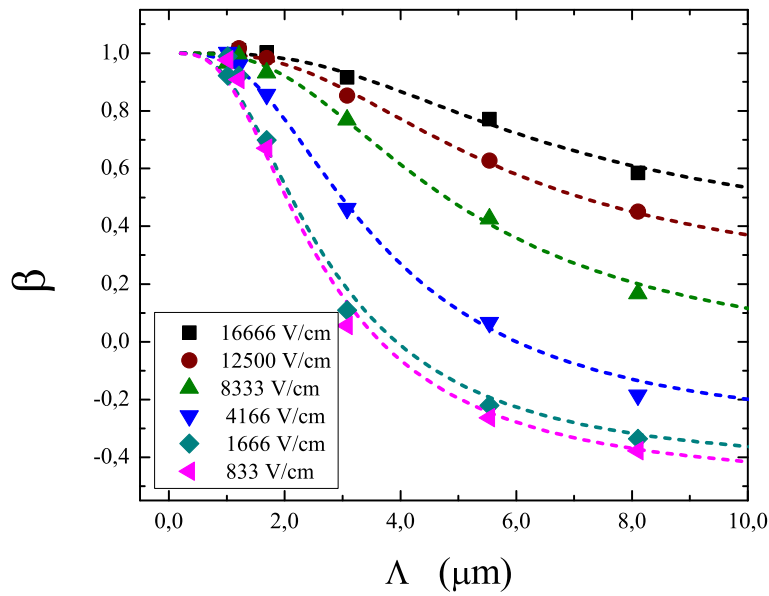


Figura 3.3: Medición del parámetro β en función del período Λ sobre la *Muestra 2* para distintos valores de campo eléctrico externo indicados en la figura. Las líneas punteadas son el ajuste de los datos con la ecuación (3.16).

Tabla 3.2: Valores obtenidos para la longitudes de difusión L_{ap} y para el coeficiente Φ utilizando la ecuación (3.16).

Muestra	Temp. [K]	Campo [V/cm]	L_{ap} [μm]	Φ
m1	243	833	0.213	0.84
m1	273	833	0.2851	0.81
m1	343	833	0.4133	0.66
m1	383	833	0.4720	0.77
m2	293	833	0.265	0.75
m2	293	1667	0.281	0.72
m2	293	4167	0.376	0.67
m2	293	8333	0.599	0.54
m2	293	12500	0.83	0.41
m2	293	16667	1.05	0.33

3.4. Discusión

En las secciones previas se mostraron las curvas obtenidas de β vs Λ para los casos en los cuales se varía el campo eléctrico externo, o para cuando se varía la temperatura. La propuesta de Ritter *et al.* [30] para analizar dichas mediciones consiste en ajustar cada una de las curvas con la ecuación (3.16), obteniendo así un parámetro fenomenológico que se asocia a la longitud de difusión ambipolar. Nuestra propuesta de trabajo, en cambio, consiste en utilizar las ecuaciones de transporte sin proponer parámetros de ajuste para el término de recombinación. Para esto se debe plantear una densidad de estados para tratar los términos de recombinación como los de la ecuación (3.3). Al elegir

una densidad de estados, se pueden conocer las soluciones al sistema (3.6), para luego poder conocer $j(\Lambda)$ según el desarrollo teórico hecho previamente.

La densidad de estados elegida se corresponde con los valores típicos para muestras de a-Si:H. Como se mencionó en la sección 1.1.3, una buena aproximación a la densidad de estados es la dada por la siguiente función:

$$N(E) = N(E_V) e^{\frac{-E}{k_b T_V}} + N(E_C) e^{\frac{-(E-E_C)}{k_b T_C}} + \frac{A_d}{w_d \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_d)^2}{2w_d^2}} + \frac{A_a}{w_a \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_a)^2}{2w_a^2}}.$$

Los valores utilizados para cada uno de los parámetros que definen la densidad de estados de cada muestra se pueden visualizar en la tabla 3.3, en la cual también se agregan los coeficientes de captura utilizados (c_n y c_p), los coeficientes de movilidad (μ_n y μ_p), como así también los valores de generación (G_1 y G_2) usados en el experimento. La elección de dichos parámetros se realizó partiendo de parámetros comúnmente aceptados para silicio amorfo hidrogenado [1]. Como puede apreciarse la muestra $m1$ posee una mayor densidad de defectos aceptores en la zona media del gap, y ambas Gaussianas se encuentran levemente desplazadas hacia la banda de valencia. Ambas características buscan reflejar el carácter de semiconductor *compensado* que dicha muestra posee.

Tabla 3.3: Parámetros que definen las densidades de estados utilizadas en las simulaciones numéricas. En conjunto con dichos valores se agregan también valores necesarios para correr la simulación numérica, como son los coeficientes de captura, y valores experimentales como los coeficientes de generación utilizados.

Parámetro	Muestra 1	Muestra 2
$N_V [cm^{-3} eV^{-1}]$	$8 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{21}$
$N_C [cm^{-3} eV^{-1}]$	$8 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{21}$
$T_V [K]$	480	600
$T_C [K]$	300	285
$A_d [cm^{-3}]$	$9 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$
$E_d [eV]$	0,8	0,9
$w_d [eV]$	0,1	0,15
$A_a [cm^{-3}]$	$6 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{15}$
$E_a [eV]$	1,2	1,3
$w_a [eV]$	0,12	0,15
$c_n [cm^3 s^{-1}]$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$8,1 \cdot 10^{-10}$
$c_p [cm^3 s^{-1}]$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-10}$
$\mu_n [cm^2 V^{-1} s^{-1}]$	10	10
$\mu_p [cm^2 V^{-1} s^{-1}]$	1	1
$G_1 [cm^{-3} s^{-1}]$	$1 \cdot 10^{19}$	$4,8 \cdot 10^{19}$
$G_2 [cm^{-3} s^{-1}]$	$1 \cdot 10^{18}$	$9,6 \cdot 10^{17}$

El procedimiento general para realizar las simulaciones, una vez definida la densidad de estados,

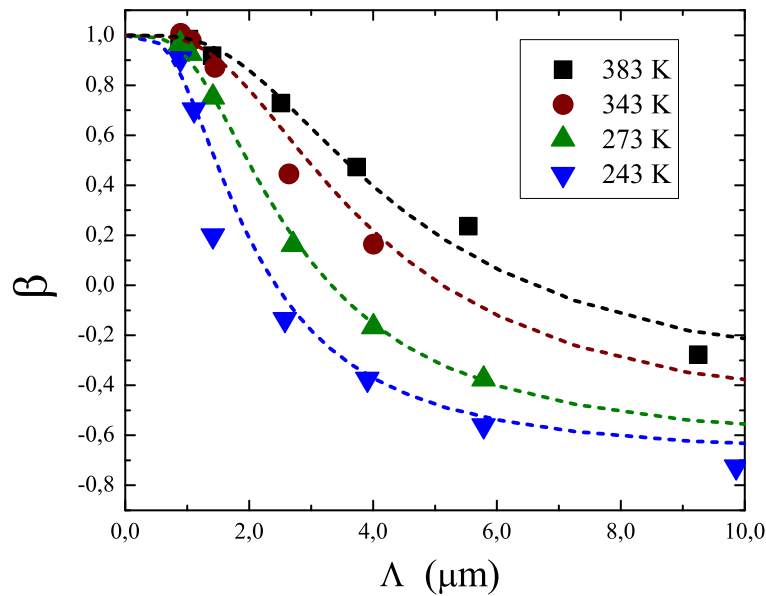


Figura 3.4: En líneas punteadas se presenta la simulación del parámetro β en función del periodo Λ para distintos valores de temperatura indicados en la figura. Los datos experimentales medidos en la *Muestra 1* se representan por símbolos.

es resolver el sistema de ecuaciones (3.6) para obtener los valores de Δn y Δp . Luego se calcula $\Delta j(\Lambda)$ con la ecuación (3.13), obteniéndose así el parámetro β a partir de (3.15) (teniendo en cuenta que los valores de j_0 y j_1 también son obtenidos de la simulación).

En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran los resultados de las simulaciones en conjunto con los datos de medición. Es importante recalcar que, por más que las figuras 3.4 y 3.5 se aprecian similares a las figuras 3.2 y 3.3, el procedimiento para obtenerlas es radicalmente diferente. A las figuras 3.2 y 3.3 se les hace un ajuste con la ecuación (3.16), pero eso se lleva a cabo para cada conjunto de datos, con lo cual se tienen 4 ajustes diferentes para la figura 3.2 y 6 ajustes diferentes para 3.3. Por otro lado, en las figuras 3.4 y 3.5 una vez definida una densidad de estados no hay ningún parámetro de ajuste, con lo cual todos los datos experimentales son simulados con la misma densidad de estados.

Como se aprecia en las figuras 3.4 y 3.5, las densidades de estados elegidas reproducen satisfactoriamente los datos experimentales. Cabe aclarar que en la elección de la densidad de estados la prioridad fue mantener los distintos parámetros dentro del rango de valores considerados razonables para el a-Si:H, y no realizar el mejor ajuste posible de los datos experimentales a costa de obtener una densidad de estados poco realista. Lo que se puede apreciar es que, con una densidad de estados que puede considerarse bastante típica, se consiguen reproducir razonablemente todos los comportamientos experimentales. El acuerdo con los datos medidos valida el desarrollo teórico empleado, ya que entonces podemos confiar en que las ecuaciones presentadas describen correctamente la esencia de la física del problema.

En este punto es importante interpretar correctamente las curvas típicas de SSPG, como las obtenidas en 3.4 y 3.5, por ejemplo. Como se puede apreciar en estas figuras, la tendencia general de $\beta(\Lambda)$ es a comenzar en un valor muy cercano a 1, para luego decrecer a un valor estable, por lo general negativo. Para comprender dicho comportamiento es necesario recordar el concepto

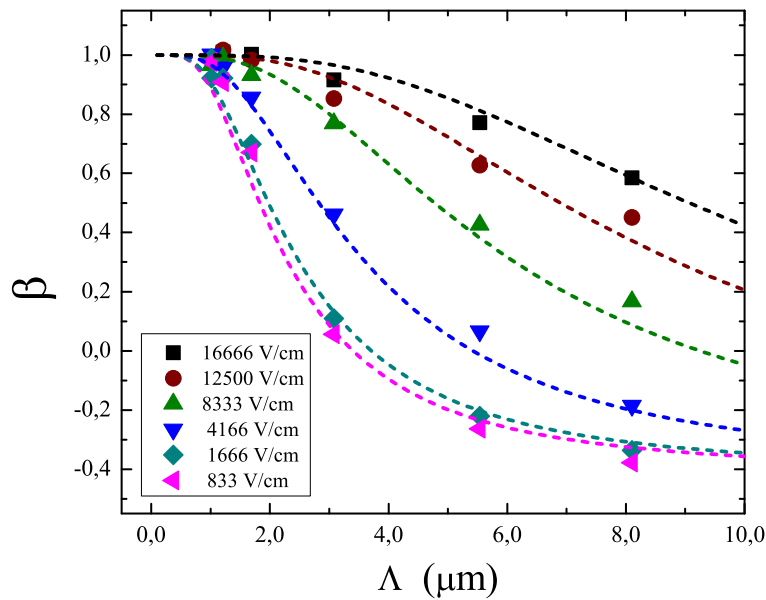


Figura 3.5: En líneas punteadas se presenta la simulación del parámetro β en función del periodo Λ para distintos valores de campo eléctrico externo indicados en la figura. Los datos experimentales medidos en la *Muestra 2* se representan por símbolos.

de *Longitud de Difusión*, el cual fue definido en la sección 1.1.4.4 como la distancia característica que recorren los portadores libres (electrones en la banda de conducción, o huecos en la banda de valencia) antes de recombinarse. Para el caso de transporte ambipolar, definido en la misma sección, los electrones y huecos se desplazan por difusión o por deriva en forma conjunta, con un coeficiente de difusión ambipolar D_{amb} y una movilidad ambipolar μ_{amb} comunes a ambos portadores. Definíamos entonces una longitud de difusión ambipolar L_{amb} , la cual en principio debería coincidir con el parámetro L_{ap} que surge del ajuste con la fórmula propuesta por Ritter *et al.* [30], ecuación (3.16).

En la Figura 3.6 podemos apreciar dos distribuciones de intensidad de iluminación, con diferentes períodos de interferencia Λ_1 y Λ_2 , sobre una muestra que tiene un dado valor de longitud de difusión ambipolar L_{amb} . Si comenzamos con un valor bajo de Λ (período pequeño de interferencia, $\Lambda_1 < L_{amb}$) la longitud que recorren los portadores antes de recombinarse será más grande que la longitud que separa las franjas.

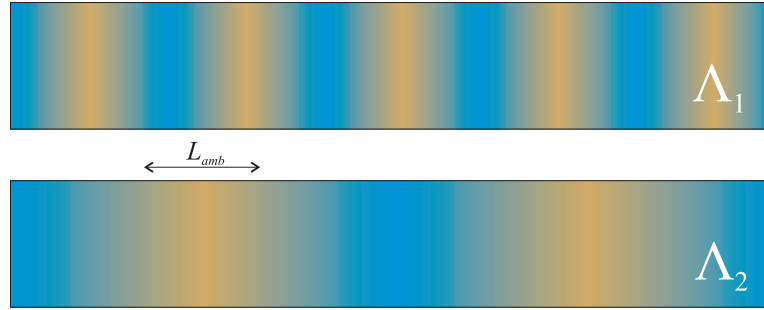


Figura 3.6: Esquema comparativo para una misma muestra (igual L_{amb}) para dos casos de diferente ángulo de interferencia entre los haces I_1 e I_2 . El primer caso, de ángulo mayor, genera períodos más cortos, por lo tanto los portadores pueden difundir desde las zonas de mayor concentración a las de menor, uniformizando la concentración de portadores sobre la muestra. Cuando el período de interferencia es mayor los portadores no llegan a difundir lo suficiente como para uniformizar la concentración. Se alternan zonas de alta densidad de portadores y de baja densidad de portadores, creando un efecto de *resistencias en serie* que logra disminuir la corriente total ($j_1 > j_1 + j_2$)

De esta manera los portadores se moverán por difusión desde zonas donde haya mayor concentración (las amarillas) hacia zonas donde la concentración es más baja (las azules). Por lo tanto, aún cuando la intensidad de iluminación sea no-uniforme, la concentración de portadores tenderá a uniformizarse a lo largo de la muestra. De esta manera, se obtendrá la misma corriente independientemente de que haya o no interferencia, con lo cual $j(\Lambda) \rightarrow j_0$ en la ecuación (3.14) y por lo tanto $\beta \rightarrow 1$. Por otro lado, si estamos en el caso $\Lambda_2 > L_{amb}$, la longitud que recorren los portadores será pequeña en comparación con la longitud que separa las franjas de interferencia. Esto asegura que la distribución de portadores respete la distribución de intensidad de iluminación, con zonas de alta concentración y zonas de baja concentración ubicadas en serie entre los contactos. Como serán las zonas de baja concentración (baja conductividad) las que dominen el transporte, la corriente que circule será $j(\Lambda) \rightarrow (j_1 - j_2)$, y por lo tanto a partir de la ecuación (3.14) $\beta \rightarrow -1$.

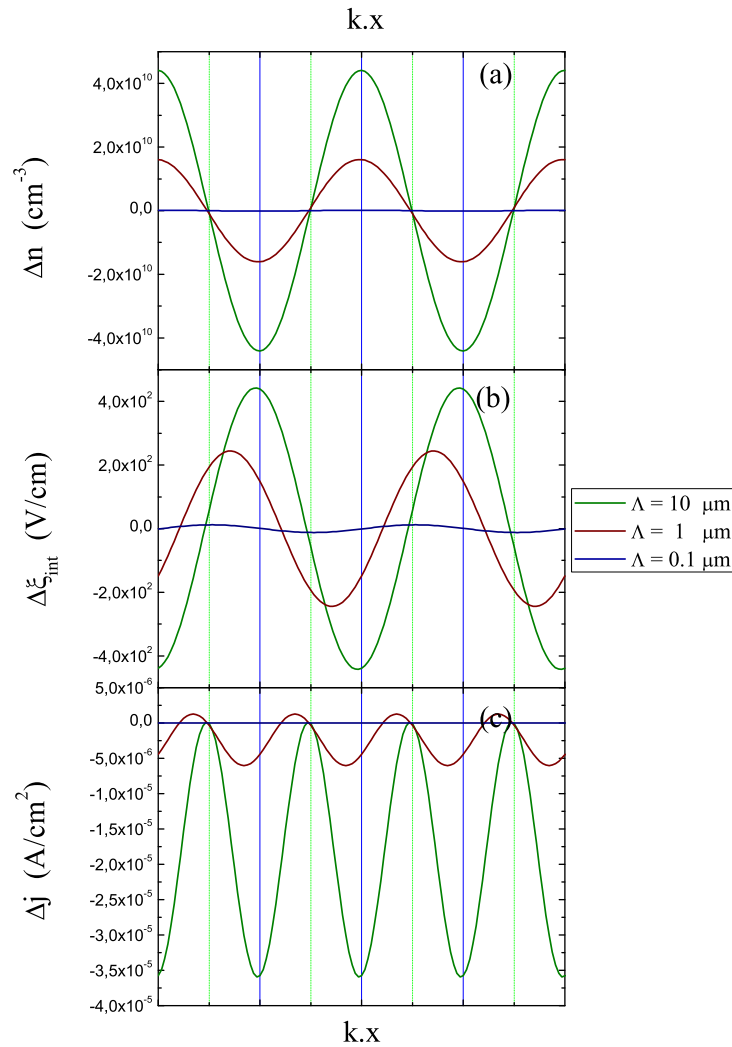


Figura 3.7: Simulación numérica de un experimento de SSPG sobre la *Muestra 1*, donde se aprecia la dependencia de varias magnitudes en función de la posición. En todos los casos se presentan las curvas para tres períodos de la interferencia indicados en la figura. En el eje x se dibuja el producto $k.x$, que resulta adimensional y permite comparar valores muy distintos de Λ . En el panel (a) se presenta la densidad de electrones libres, en el (b) el campo eléctrico interno, y en el (c) la densidad de corriente resultante. La línea vertical central simboliza un máximo de la intensidad de iluminación, común a todas las figuras.

Como el desarrollo teórico que utilizamos resuelve las ecuaciones de transporte para los portadores de carga, nos permite mejorar la comprensión de la física relacionada con el transporte eléctrico en semiconductores como el silicio amorfo. A través de simulaciones uno puede hacer el seguimiento de diversas cantidades que nos resulta imposible medir en el laboratorio, como son el campo interno inducido, la carga atrapada, etc. En particular, en la figura 3.7 podemos apreciar resultados simulados para la *Muestra 1*, con los parámetros de la tabla 3.3, a la temperatura de 243 K y con un campo externo aplicado de 833 V/cm . Allí vemos la densidad de electrones libres $\Delta n(x)$, el campo eléctrico interno $\xi_{int}(x)$ y la densidad de corriente $\Delta j(x)$ en función de la posición entre los contactos de la muestra, para tres períodos de interferencia $\Lambda_1 = 10 \mu\text{m}$, $\Lambda_2 = 1 \mu\text{m}$ y $\Lambda_3 = 0,1 \mu\text{m}$.

Para poder representar en el mismo gráfico períodos de interferencia tan distintos, la posición x está multiplicada por el factor de escala $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$. Por lo tanto, al analizar la figura 3.7 se debe tener presente que, si bien todas las curvas parecen tener el mismo período, las distancias características son muy distintas.

En la figura 3.7(a) vemos la densidad de electrones libres $\Delta n(x)$. En esta muestra compensada la densidad de huecos libres es similar tanto en magnitud como en distribución. Para el caso $\Lambda_1 = 10\mu m$, el cual resulta mucho mayor que L_{amb} , se tienen máximos y mínimos bien marcados en la concentración de electrones (curva verde). Cuando el período es $\Lambda_2 = 1\mu m$ la amplitud entre máximos y mínimos se vuelve más pequeña, debido a que la difusión tiende a uniformizar la concentración (curva roja). Esta uniformización se aprecia con total claridad para el caso $\Lambda_3 = 0,1\mu m$, ya que aquí se tiene $L_{amb} > \Lambda_3$ y por lo tanto la concentración resulta prácticamente uniforme (curva azul), aún cuando la intensidad de iluminación es la misma en todos los casos.

En la figura 3.7(b) vemos el campo eléctrico interno $\Delta\xi_{int}(x)$, el cual queda definido por la ecuación de Poisson (3.2), donde la contribución más importante proviene de los términos de carga atrapada. Para el caso $\Lambda_1 = 10\mu m$ vemos que el campo eléctrico interno se encuentra prácticamente en antifase con la intensidad de iluminación - y por lo tanto con la densidad de carga libre. En cambio, a medida que Λ disminuye se producen dos efectos: la disminución en la amplitud de los picos y un desfase distinto de π respecto de la distribución de cargas libres. La disminución en la amplitud se debe a la uniformización en la distribución de cargas, producto de que L_{amb} comienza a ser comparable o mayor a Λ . Por su parte, el corrimiento en la posición de los máximos se debe a un pequeño desplazamiento de las cargas por efecto del campo eléctrico externo (*drift*). Este desplazamiento, que se da en sentidos opuestos para cargas positivas y negativas, se vuelve más importante para los menores períodos de interferencia.

Finalmente, en la figura 3.7(c) se aprecia la densidad de corriente resultante, obtenida como

$$\Delta j(x) = q[\mu_n \Delta n(x) + \mu_p \Delta p(x)] \times \Delta\xi_{int}(x) \quad .$$

Para el caso $\Lambda_1 = 10\mu m$ vemos que, como $\Delta n(x)$ y $\Delta\xi_{int}(x)$ son grandes y se encuentran desfasados en π , la densidad de corriente $\Delta j(x)$ resulta grande y siempre negativa (curva verde). Una vez integrada a lo largo de un período, se obtiene un valor no nulo y negativo de densidad de corriente, que a su vez da como resultado un valor de β negativo (según la ecuación (3.15)) como se aprecia en la figura 3.4 para $\Lambda = 10\mu m$. Por su parte, cuando $\Lambda_2 = 1\mu m$ los menores valores de $\Delta n(x)$ y $\Delta\xi_{int}(x)$, y el desfase entre ambos, hacen que la curva de $\Delta j(x)$ tenga menor amplitud y oscile entre valores positivos y negativos. Una vez integrada, se obtiene un valor de densidad de corriente más chico (en valores absolutos) que en el caso anterior. Esta situación se vuelve más extrema en el caso $\Lambda_3 = 1\mu m$, donde la densidad de corriente es casi nula y por lo tanto resulta $\beta \rightarrow 1$.

Además de proporcionar la dependencia con la posición de las diferentes magnitudes, las simulaciones proporcionan también el valor teórico de la longitud de difusión ambipolar, L_{teo} . Más aún, el modelo provee los datos $\beta(\Lambda)$ tal como se medirían en un experimento de SSPG. Entonces, es posible ajustar estos datos simulados con la ecuación (3.16), obteniendo el valor aparente de la longitud de difusión, L_{ap} . Esto nos permite poner a prueba la capacidad de la fórmula propuesta por

Ritter *et al.* [30] para extraer el valor correcto de la longitud de difusión a partir de un ajuste de los datos $\beta(\Lambda)$.

En la Tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos. Allí se puede apreciar, en las primeras dos columnas, los valores de temperatura y tensión introducidos en el modelo (que coinciden con los usados en el experimento). En la tercera columna se muestra el valor teórico definido en la sección 1.1.4.4, $L_{teo} = \sqrt{2 k_b T (\mu\tau)_{amb}}$, el cual depende sólo de parámetros del material y por lo tanto queda definido una vez fijada la densidad de estados. Por último, en la cuarta columna se encuentra el valor aparente de longitud de difusión ambipolar, que se obtiene a partir del ajuste con la ecuación (3.16) de los datos $\beta(\Lambda)$ que proporciona el modelo.

Tabla 3.4: Valores de longitud de difusión aparente L_{ap} obtenidos de ajustar con la ecuación 3.16 datos simulados para diferentes condiciones de temperatura y campo eléctrico aplicado, y valores teóricos de longitud de difusión L_{teo} obtenidos con la simulación a partir de la densidad de estados elegida (ecuación (1.15)).

Temp. [K]	Campo [V/cm]	L_{ap} [μm]	L_{teo} [μm]
243	833	0.213 ± 0.0002	0.228
273	833	0.2851 ± 0.0002	0.301
343	833	0.4133 ± 0.0004	0.432
383	833	0.4720 ± 0.0005	0.503
293	833	0.240 ± 0.001	0.247
293	1666	0.260 ± 0.001	0.247
293	4166	0.371 ± 0.001	0.247
293	8333	0.616 ± 0.001	0.247
293	12500	0.870 ± 0.001	0.247
293	16666	1.12 ± 0.002	0.247

Estos mismos datos se presentan en forma gráfica en las figuras 3.8 y 3.9. Como se puede apreciar en la figura 3.8, cuando el campo eléctrico externo aplicado se mantiene en $\xi_{ext} = 833 V/cm$ se obtiene que L_{ap} subestima a L_{teo} en promedio en un 7%. Esto implica que la fórmula propuesta por Ritter *et al.* [30] describe de forma razonablemente adecuada la dependencia $\beta(\Lambda)$ cuando el campo eléctrico es relativamente bajo. Por otro lado, en la figura 3.9 vemos que, a medida que aumenta el campo externo, el valor de L_{ap} crece cada vez más. Para el valor más grande de campo que utilizamos, de $16667 V/cm$, la longitud de difusión aparente que surge de utilizar la fórmula (3.16) sobreestima al valor teórico en un factor 4,5. Este resultado es previsible, ya que la ecuación (3.16) fue deducida bajo la hipótesis de transporte ambipolar, considerando que la difusión es el mecanismo de transporte predominante. A medida que aumenta el campo eléctrico, se vuelve más importante el movimiento de los portadores por arrastre (*drift*) y se va perdiendo la neutralidad de carga local.

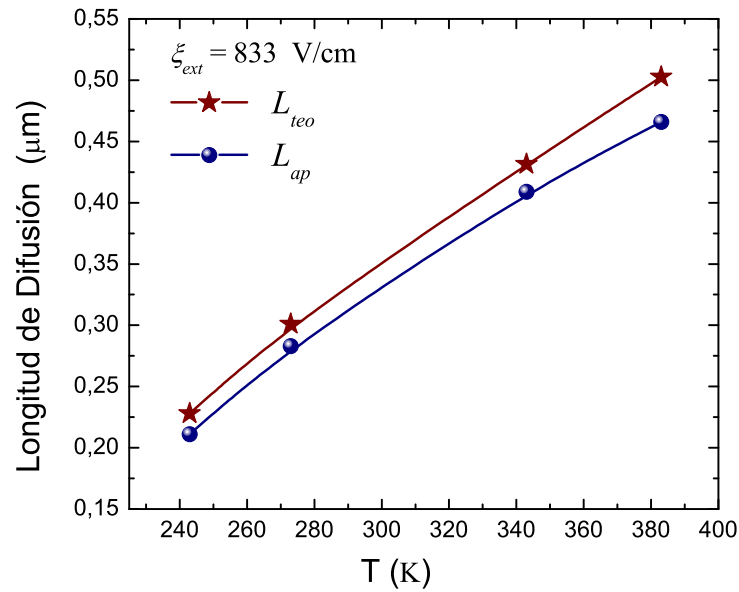


Figura 3.8: Dependencia con la temperatura de L_{teo} y L_{ap} a partir de datos simulados para la Muestra 1, con un campo eléctrico externo aplicado de 833 V/cm. L_{teo} surge de la solución de las ecuaciones de transporte para el estado estacionario, mientras que L_{ap} se obtiene de ajustar los datos simulados del experimento de SSPG con la fórmula (3.16).

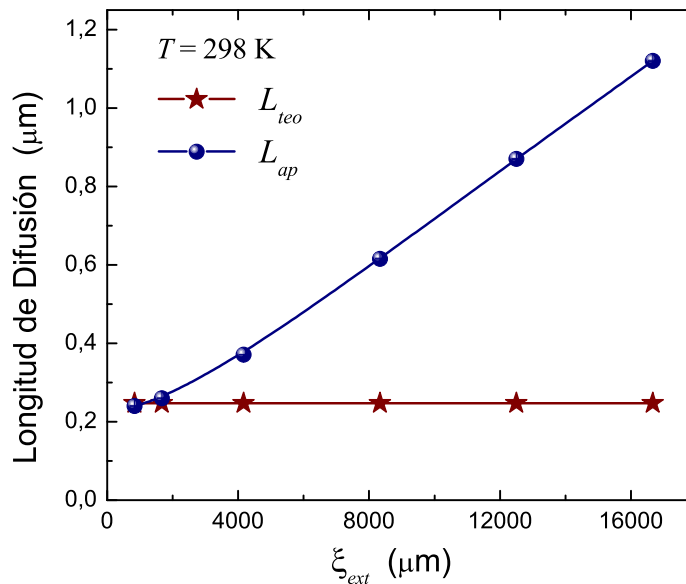


Figura 3.9: Dependencia con el campo eléctrico externo de L_{teo} y L_{ap} a partir de datos simulados para la Muestra 2, con una temperatura de 298 K. L_{teo} surge de la solución de las ecuaciones de transporte para el estado estacionario, mientras que L_{ap} se obtiene de ajustar los datos simulados del experimento de SSPG con la fórmula (3.16).

Las simulaciones numéricas realizadas también pueden usarse para testear la hipótesis ambipolar. Dicha hipótesis consta en suponer que se cumple la neutralidad de carga de manera local. En un

semiconductor como el silicio amorfo hidrogenado existe *carga libre* en las bandas y *carga atrapada* en estados localizados. La figura 3.10 muestra simulaciones de la densidad de carga total, obtenida como $\Delta p^{atrap} + \Delta p^{lib} - \Delta n^{atrap} - \Delta n^{lib}$, en función de la coordenada kx para diferentes valores de campo eléctrico.

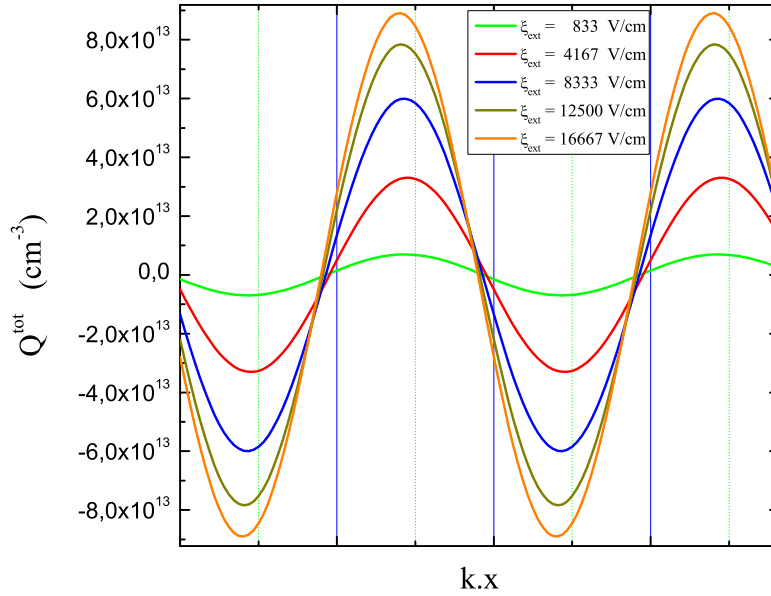


Figura 3.10: Dependencia de la carga en total $Q^{tot} = \Delta p^{atrap} + \Delta p^{lib} - \Delta n^{atrap} - \Delta n^{lib}$ en función del parámetro kx . En valor de Λ para la simulación es $10 \mu m$ y la temperatura 300 K.

De esta manera se puede apreciar cómo, a medida que aumenta el campo eléctrico externo, la distribución de carga tiende a ser cada vez más dependiente de la posición. Si bien en todos los casos se mantiene la neutralidad de carga global, porque la densidad de carga total oscila alrededor de cero, la hipótesis ambipolar tiende a dejar de ser válida porque localmente existen desbalances de carga. Este hecho se encuentra de acuerdo con lo visto en la figura 3.9.

En definitiva, la longitud de difusión obtenida ajustando los datos de un experimento de SSPG con la ecuación (3.16) debe tomarse con cierta precaución, teniendo en cuenta que el experimento siempre debe realizarse en el límite de valores pequeños de campo eléctrico externo para que se cumplan las condiciones de transporte ambipolar.

3.5. Conclusiones

El estudio realizado sobre la técnica de red de fotoportadores de estado estacionario muestra que la aproximación utilizada por Ritter *et al.* [30] puede llegar a sobreestimar el valor de L_{amb} cuando existe movimiento de las cargas por *arrastre* debido al campo externo. Para llegar a esta conclusión se realizaron mediciones de las curvas β vs. Λ para diferentes temperaturas y diferentes campos eléctricos. Luego se procedió a estimar la longitud de difusión *aparente* utilizando la fórmula propuesta por Ritter *et al.*, los cuales fueron denominados L_{ap} . En la búsqueda de obtener un

valor teórico con el cual comparar se optó por identificar una densidad de estados que represente adecuadamente a la muestra. Para encontrar una densidad de estados representativa de la muestra se realizaron simulaciones numéricas que emulaban las mediciones experimentales, lo cual implica que se optaba por una densidad de estados, luego se fijaban los parámetros externos (G_0 , T y ξ_{ext}) en los mismos valores utilizados experimentalmente, para así calcular los valores simulados de β para diferentes períodos de interferencia Λ .

Se partió de una densidad de estados con valores típicos y luego se fueron variando levemente algunos parámetros, dentro de límites pre-definidos, para así llegar a densidades de estados que representaban muy bien ambas mediciones realizadas. Una vez definida dicha densidad de estados se pudo calcular la longitud de difusión teórica L_{teo} para así poder compararlo con el valor aparente.

Los resultados para las simulaciones realizadas muestran que la fórmula empleada por Ritter *et al.* [30] provee estimaciones razonables para dicho parámetro, incluso ante variaciones de la temperatura, cuando el campo eléctrico externo se encuentra por debajo de $\sim 2000 V/cm$. Para valores mayores del campo externo, los valores de longitud de difusión aparente obtenidos con la fórmula de Ritter *et al.* pueden sobreestimar fuertemente a la longitud de difusión ambipolar verdadera.

El método propuesto por Ritter *et al.* ha sido ampliamente utilizado debido a su sencillez y rapidez experimental, convirtiéndolo en una referencia para obtener valores de L_{amb} . Sin embargo es válido notar que para obtener valores más precisos de este importante parámetro se deben emplear otras técnicas.

En cuanto al método propuesto para obtener la mejor densidad de estados que ajusta la muestra utilizada, este se ha implementado partiendo de valores conocidos y realizando los ajustes necesarios para representar lo mejor posible los datos medidos. Este método no es el óptimo para determinar la densidad de estados debido a la gran cantidad de parámetros a variar. De esta manera, la elección de los parámetros que caracterizan la densidad de estados (tabla 3.3) no solo puede no ser única, sino que la decisión de dichos valores se hace de una manera *arbitraria*, buscando que las simulaciones que luego se harán se ajusten lo mejor posible a los valores medidos. Es por esto que en las siguientes secciones se estudiarán métodos más directos de obtención de la densidad de estados, los cuales no se basarán en realizar ajustes sobre los datos experimentales sino que se buscará inferir la densidad de estados a partir de la medición de fotocorrientes bajo diversas condiciones, obteniendo así una reconstrucción que no posee la arbitrariedad antes mencionada. Luego se puede corroborar que dicha densidad de estados reconstruida representa bien los datos medidos a través de simulaciones en las cuales dicha densidad de estados es usada como entrada.

Esta forma de proceder ya fue realizada por Schmidt *et al.* [49] para SSPG. En dicho trabajo se mostró cómo, a partir de la medición del parámetro β en el límite de $\Lambda \rightarrow \infty$, se puede obtener una expresión para $N(E_{fn})$, en la cual E_{fn} es el quasi-nivel de Fermi para electrones. Luego, midiendo para diferentes valores de temperatura T o generación estacionaria de portadores G_0 , se puede variar dicho nivel energético para conformar la espectroscopía. Esta tratará de ser la manera de inferir la densidad de estados en capítulos subsiguientes.

Los resultados obtenidos sobre SSPG fueron publicados en los *Anales de la Asociación Física*

Argentina [78].

Capítulo 4

Método de red modulada de fotoportadores, MPG

4.1. Introducción

La técnica de Red Modulada de Fotoportadores (MPG por su nombre en inglés, *Modulated Photocarrier Grating*) fue propuesta por Hattori *et al.* [58] en 1993, como una propuesta de métodos fotogenerados para caracterizar semiconductores amorfos. Los métodos existentes más utilizados hasta ese momento eran el método SSPG analizado en el capítulo 3, y el método de red transitoria [44]. Ambos métodos requieren suponer la hipótesis de neutralidad de carga espacial local, también conocido como hipótesis de *transporte ambipolar*, pero no permiten chequear dicha hipótesis. Por otro lado, como se vio en la sección 3.4, los resultados expuestos en la tabla 3.4 mostraban que el valor sugerido por el ajuste (3.16) puede, bajo ciertas circunstancias, sobreestimar el valor teórico. De esta manera la nueva técnica propuesta por Hattori *et al.* [58] no sólo logra testear la hipótesis de transporte ambipolar sino que también logra obtener un valor más confiable de longitud de difusión.

La técnica consiste en hacer incidir dos haces coherentes de luz láser sobre una muestra con geometría coplanar. La propuesta original de Hattori *et al.* es hacer que la polarización de uno de los haces rote periódicamente, mientras la del otro haz permanece fija. De esta manera se obtiene un perfil de intensidades que varía tanto espacial como temporalmente, cuya expresión matemática es:

$$I(x, t) = I_0 + \Delta I \cdot \cos(kx) \cdot [1 + \cos(\omega t)] \quad , \quad (4.1)$$

en la cual I_0 es la intensidad de la iluminación homogénea, ΔI es la intensidad de la iluminación no homogénea, $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$ siendo $\Lambda = \frac{\lambda}{\sin(\delta)}$ el período de interferencia al igual que en SSPG, y ω es la frecuencia angular de rotación de la polarización. Dicho perfil de intensidades es mostrado en la figura 4.1 para tres tiempos diferentes, en función de la coordenada x . Allí se aprecia la evolución del término no homogéneo, desde que los haces no interfieren (para un tiempo arbitrario t_0) hasta el tiempo t_2 para el cual la interferencia es máxima, indicando que las polarizaciones de ambos haces tienen la misma dirección. Un hecho importante de hacer notar es que el requisito de la técnica MPG es lograr que tanto los nodos como los antinodos de la función $I(x, t)$ permanezcan

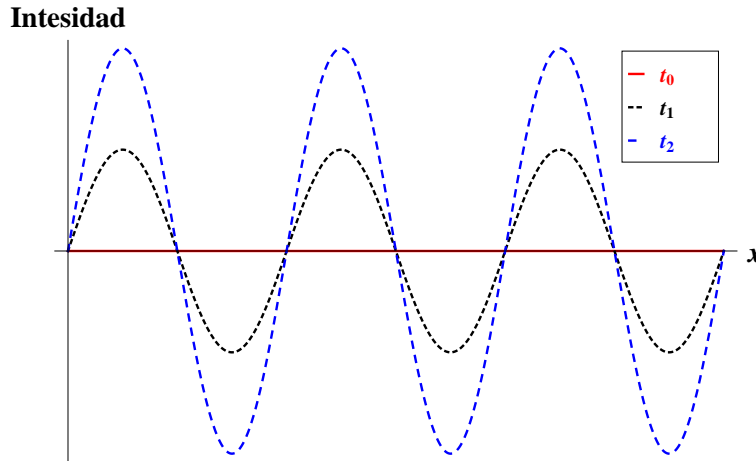


Figura 4.1: Perfil de intensidades para la parte no homogénea de $I(x, t)$ según la ecuación (4.1) para tres tiempos diferentes. Para t_0 la modulación es nula indicando que los haces I_1 e I_2 tienen polarizaciones perpendiculares entre ellos (no interfieren). Para t_2 la interferencia es máxima, indicando que ambos poseen polarizaciones en la misma dirección. El tiempo t_1 es un tiempo intermedio.

en posiciones fijas, es decir que se modifique la intensidad de las franjas de interferencia sin que cambie su posición.

Las mediciones propuestas por Hattori *et al.* [58] implican registrar la diferencia de fase entre la iluminación y la corriente fotogenerada, en función de la frecuencia a la cual rota una de las polarizaciones. El desarrollo teórico que realizan en [58] consiste en plantear las ecuaciones de transporte y utilizar parámetros fenomenológicos para describir el término de recombinación.

Siendo uno de los principales objetivos de esta Tesis el obtener técnicas espectroscópicas a partir de métodos fotoconductivos, es válido preguntarse cual es el alcance de esta técnica para lograr dicho objetivo. Para eso se retomará la teoría de MPG y se analizará teniendo en cuenta la estadística de Simmons y Taylor [37], pues al incluir los términos de recombinación y emisión es que se introduce la densidad de estados $N(E)$ en las ecuaciones. Dicho análisis permitirá mostrar que al iluminar la muestra con el perfil de intensidades mostrado en la figura 4.1 no solo se induce una respuesta a la frecuencia de modulación ω como había mostrado Hattori, sino que también se induce una respuesta a frecuencia 2ω , lo cual no había sido predicho en el trabajo original.

La búsqueda de medir experimentalmente dicha componente 2ω permitirá analizar en detalle el funcionamiento del modulador electro-óptico y encontrar dificultades técnicas en el arreglo experimental sugerido por Hattori. Es así que se propondrá un nuevo arreglo que permita realizar el experimento MPG sin los inconvenientes previos.

El nuevo arreglo experimental será analizado tanto de manera teórica como experimental. Es así que se medirán las curvas de MPG para diferentes condiciones experimentales con el fin de observar los comportamientos de dichas curvas. Luego se compararán con las simulaciones numéricas que surgen de emular las mismas condiciones experimentales, para así corroborar que las tendencias observadas experimentalmente se cumplan de manera teórica.

Al validar el nuevo arreglo experimental, se procederá a analizar la posibilidad de lograr una espectroscopía basada en MPG, sin embargo dicho análisis será realizado en su totalidad en el

capítulo 6.

4.2. Análisis teóricos

En la presente sección se desarrollan las ecuaciones de transporte teniendo en cuenta la tasa de generación propuesta por Hattori *et al.* [58]. La tasa de generación de portadores se puede expresar a partir de (4.1) como sigue:

$$G(x, t) = G_0 + \Delta G(x, t) = G_0 + g \cos(kx) + g \cos(kx) \cos(\omega t) \quad , \quad (4.2)$$

en la cual G_0 es una generación homogénea (proveniente del término I_0 en (4.1)) y g es la generación no homogénea (proveniente del término ΔI). El término $g \cos(kx) \cos(\omega t)$ es una onda estacionaria que puede ser escrita como la suma de dos ondas viajeras, una en cada sentido:

$$g \cos(kx) \cos(\omega t) = \frac{1}{2} \cos(kx + \omega t) + \frac{1}{2} \cos(kx - \omega t) \quad .$$

Por lo tanto podemos escribir (4.2) de la forma

$$G(x, t) = G_0 + \Re e \left\{ \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} g_{\Omega} e^{i(kx + \Omega t)} \right\} \quad , \quad (4.3)$$

donde $\Re e$ significa la parte real del número complejo, el índice Ω toma los valores $-\omega$, 0 y $+\omega$, y g_{Ω} vale $g_0 = g$, $g_{\omega} = g_{-\omega} = g/2$.

A continuación procederemos con la metodología utilizada en el capítulo 3, con lo cual escribiremos todas las cantidades que se generan a partir de $G(x, t)$ en la forma funcional (4.3) pero dando la libertad de una constante de fase. De esta manera las poblaciones de electrones en la banda de conducción o huecos en la banda de valencia se escribirán como sigue:

$$n(x, t) = n_0 + \Re e \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} [\Delta n_{\Omega} e^{i(kx + \Omega t)}] \quad , \quad (4.4)$$

$$p(x, t) = p_0 + \Re e \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} [\Delta p_{\Omega} e^{i(kx + \Omega t)}] \quad , \quad (4.5)$$

en la cual la libertad de la constante de fase es dada al permitir que Δn_{Ω} y Δp_{Ω} sean cantidades complejas.

La función de ocupación se tiene que escribir en la misma forma, con lo cual se propone:

$$f(x, t) = f_0 + \Re e \left\{ \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} \Delta f_{\Omega} e^{i(kx + \Omega t)} \right\} \quad . \quad (4.6)$$

Por otro lado, según los trabajos de Simmons y Taylor [74] en conjunto con los previos de Shokley y

Read [40], se debe cumplir:

$$\frac{df(x, t)}{dt} = c_n n(x, t) + e_p(E) - f(x, t) [c_n n(x, t) + c_p p(x, t) + e_n(E) + e_p(E)] \quad , \quad (4.7)$$

con lo cual, utilizando la definición (4.6) se la puede separar en dos ecuaciones, una para f_0 y otra para Δf .

Dado que f_0 es la función de estado estacionario, no cambia en el tiempo, por lo tanto se obtiene:

$$\begin{aligned} 0 &= c_n n_0 + e_p(E) - f_0 [c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)] \Rightarrow \\ f_0(E) &= \frac{c_n n_0 + e_p(E)}{c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)} \end{aligned} \quad (4.8)$$

lo cual era un resultado conocido y utilizado en SSPG.

Para escribir la parte no estacionaria de (4.6) emplearemos la manera de escribir un número complejo utilizada en (3.12):

$$\Delta f(E, x, t) = \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} \left[\frac{1}{2} \Delta f_{\Omega} e^{i(kx+\Omega t)} + \frac{1}{2} \Delta f_{\Omega}^* e^{-i(kx+\Omega t)} \right] \quad ,$$

es decir que se obtiene la parte real de un número complejo sumándole su complejo conjugado y dividiendo por 2. De la misma manera para $\Delta n(x, t)$ y $\Delta p(x, t)$ se tiene

$$\begin{aligned} \Delta n(x, t) &= \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} \left[\frac{1}{2} \Delta n_{\Omega} e^{i(kx+\Omega t)} + \frac{1}{2} \Delta n_{\Omega}^* e^{-i(kx+\Omega t)} \right] \quad , \\ \Delta p(x, t) &= \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} \left[\frac{1}{2} \Delta p_{\Omega} e^{i(kx+\Omega t)} + \frac{1}{2} \Delta p_{\Omega}^* e^{-i(kx+\Omega t)} \right] \quad . \end{aligned}$$

Reemplazando las ecuaciones anteriores en (4.7) se obtiene una ecuación para cada término de la base; por ejemplo para $e^{i(kx+\Omega t)}$ se obtiene:

$$\begin{aligned} i\omega \Delta f_{\Omega} &= c_n \Delta n_{\Omega} - \Delta f_{\Omega} (c_n n_0 + c_p p_0 + e_n + e_p) - f_0 (c_n \Delta n_{\Omega} + c_p \Delta p_{\Omega}) \Rightarrow \\ \Delta f_{\Omega} (i\omega + \tau^{-1}) &= c_n \Delta n_{\Omega} - f_0 (c_n \Delta n_{\Omega} + c_p \Delta p_{\Omega}) \Rightarrow \\ \Delta f_{\Omega} &= \frac{c_n (1 - f_0) \tau}{(1 + i\omega\tau)} \Delta n_{\Omega} - \frac{c_p f_0 \tau}{(1 + i\omega\tau)} \Delta p_{\Omega} \end{aligned} \quad (4.9)$$

en la cual se recuerda que Ω puede tomar los valores $0, \pm\omega$, y se definió $\tau^{-1} = c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)$.

Para la otra componente de la base $e^{-i(kx+\Omega t)}$ se obtiene de igual manera

$$\Delta f_{\Omega}^* = \frac{c_n (1 - f_0) \tau}{(1 - i\omega\tau)} \Delta n_{\Omega}^* - \frac{c_p f_0 \tau}{(1 - i\omega\tau)} \Delta p_{\Omega}^* \quad (4.10)$$

que es el complejo conjugado de la ecuación anterior.

De igual forma se puede proceder con el campo eléctrico total:

$$\xi(x, t) = \xi_{ext} + \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} \left[\frac{1}{2} \Delta \xi_{\Omega} e^{i(kx+\Omega t)} + \frac{1}{2} \Delta \xi_{\Omega}^* e^{-i(kx+\Omega t)} \right] . \quad (4.11)$$

Trabajando con la ecuación de Poisson (3.2) de la misma manera que se hizo con la ecuación de la función de ocupación (4.7), con lo cual hay que colocar todas las funciones en términos de Δn_{Ω} y Δp_{Ω} , y separando para cada elemento de la base, se obtienen las componentes $\Delta \xi_{\Omega}$ y $\Delta \xi_{\Omega}^*$

$$\begin{aligned} \Delta \xi_{\Omega} &= \frac{iq}{k\epsilon\epsilon_0} \left[(1+Q_{\Omega}^-) \Delta n_{\Omega} - (1+Q_{\Omega}^+) \Delta p_{\Omega} \right] \\ \Delta \xi_{\Omega}^* &= \frac{-iq}{k\epsilon\epsilon_0} \left[(1+Q_{\Omega}^-)^* \Delta n_{\Omega}^* - (1+Q_{\Omega}^+)^* \Delta p_{\Omega}^* \right] , \end{aligned}$$

en las cuales por comodidad se definieron las funciones

$$Q_{\Omega}^- = c_n \int \frac{(1-f_0)\tau}{1+i\Omega\tau} NdE \quad ; \quad Q_{\Omega}^+ = c_p \int \frac{f_0\tau}{1+i\Omega\tau} NdE .$$

De igual forma se pueden encontrar los valores de $\Delta R_n(x, t)$ y $\Delta R_n^*(x, t)$, como así también los equivalentes para p . Luego sólo resta utilizar la ecuación de transporte, para la cual utilizaremos el siguiente desarrollo de n :

$$\begin{aligned} \Delta n(x, t) &= \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} \left[\frac{1}{2} \Delta n_{\Omega} e^{i(kx+\Omega t)} + \frac{1}{2} \Delta n_{\Omega}^* e^{-i(kx+\Omega t)} \right] \Rightarrow \\ \frac{d\Delta n(x, t)}{dt} &= \sum_{\Omega=-\omega, 0, \omega} \left\{ i\Omega \left[\frac{1}{2} \Delta n_{\Omega} e^{i(kx+\Omega t)} - \frac{1}{2} \Delta n_{\Omega}^* e^{-i(kx+\Omega t)} \right] \right\} , \end{aligned}$$

y equivalentemente para Δp . De esta manera podemos reemplazar en las ecuaciones de transporte y expresar todas las cantidades en términos de Δn , Δp y $N(E)$ como se realizó para SSPG.

El sistema de ecuaciones se puede escribir de la siguiente manera:

$$\begin{cases} i(\Omega - k\mu_n \xi_{ext}) + \frac{1}{\tau_{nn,\Omega}} + k^2 D_n + \frac{1+Q_{\Omega}^-}{\tau_{dn}} \Delta n_{\Omega} + \left[\frac{1}{\tau_{pn,\Omega}} - \frac{1+Q_{\Omega}^+}{\tau_{dn}} \right] \Delta p_{\Omega} = g_{\Omega} \\ i(\Omega + k\mu_p \xi_{ext}) + \frac{1}{\tau_{pp,\Omega}} + k^2 D_p + \frac{1+Q_{\Omega}^+}{\tau_{dp}} \Delta p_{\Omega} + \left[\frac{1}{\tau_{np,\Omega}} - \frac{1+Q_{\Omega}^-}{\tau_{dp}} \right] \Delta n_{\Omega} = g_{\Omega} \end{cases} \quad (4.12)$$

lo cual es válido para los tres valores de $\Omega = -\omega, 0, \omega$. La definición de los coeficientes utilizados es la siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{nn,\Omega}} &= c_n \int \left(1 - \frac{(c_n n_0 + e_n)\tau}{1+i\Omega\tau} \right) (1-f_0) NdE , \\ \frac{1}{\tau_{np,\Omega}} &= c_n \int \frac{(c_p p_0 + e_p)\tau}{1+i\Omega\tau} (1-f_0) NdE , \\ \frac{1}{\tau_{pn,\Omega}} &= c_p \int \frac{(c_n n_0 + e_n)\tau}{1+i\Omega\tau} f_0 NdE , \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\tau_{pp,\Omega}} = c_p \int \left(1 - \frac{(c_p p_0 + e_p) \tau}{1 + i\Omega\tau} \right) f_0 N dE \quad ,$$

$$\tau_{dn} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{q \mu_n n_0} \quad , \quad \tau_{dp} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{q \mu_p p_0} \quad .$$

Al separar el sistema en parte real y parte imaginaria se obtiene, para cada valor de Ω , un sistema de 4×4 ecuaciones equivalente al sistema resuelto en el capítulo 3 en la ecuación 3.6. Una vez conocidos todos los coeficientes Δn_Ω y Δp_Ω se puede calcular la corriente, lo cual se hará a continuación.

Cálculo de la corriente

En el *Apéndice A* se dedujo la expresión para la corriente, y se vio que esta tenía dos componentes, una de *arrastre* o *drift*, j_{drift} debida a la presencia de un campo eléctrico, y otra de *difusión* j_{diff} debida a algún gradiente de concentraciones. Sin embargo, dicha deducción fue realizada en el caso de que el campo eléctrico no varíe en el tiempo. Dado que en esta técnica el campo interno es función del tiempo se debe tener cuidado con las corrientes de desplazamiento, con lo cual la expresión para la corriente total se puede escribir como sigue:

$$j(t) = j_n(x, t) + j_p(x, t) + \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \xi_{int}(x, t)}{\partial t} \quad , \quad (4.13)$$

en la cual los términos j_n y j_p contienen las corrientes debidas al arrastre y a la difusión.

La corriente total que se genera se calcula integrando la expresión (4.13) en la distancia L_x entre los electrodos, con lo cual la expresión para la corriente es:

$$L_x j(t) = \int_0^{L_x} [j_n(x, t) + j_p(x, t)] dx + \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{L_x} \xi_{int}(x, t) dx \quad .$$

Dicha expresión fue analizada en detalle por Stepanov [79] para el caso en que las cantidades que conforman ξ_{int} (como ser las cargas n y p) son funciones periódicas, y pudo demostrar que bajo esa hipótesis el término de corriente de desplazamiento se anula. Lo mismo ocurre con el caso de la corriente de difusión, la cual también se anula debido a la periodicidad de las componentes.

Teniendo en cuenta los resultados de Stepanov [79], la corriente solo es debida a la componente de arrastre, con lo cual su expresión es:

$$j(t) = j_0 + \Delta j(t) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^\Lambda [q \mu_n [n_0 + \Delta n(x, t)] + q \mu_p [p_0 + \Delta p(x, t)]] [\xi_{ext} + \xi_{int}(x, t)] dx \quad . \quad (4.14)$$

Aquí $j_0 = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \cdot \xi_{ext}$, mientras que los términos $[q \mu_n \Delta n(x, t) + q \mu_p \Delta p(x, t)] \xi_{ext}$ y $[q \mu_n n_0 + q \mu_p p_0] \xi_{int}(x, t)$ se anulan al integrar debido a su periodicidad, como ocurría en SSPG.

El término restante $\Delta j(t)$ proviene de realizar la integral

$$\Delta j(t) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} [q\mu_n \Delta n(x, t) + q\mu_p \Delta p(x, t)] \xi_{\text{int}}(x, t) dx \quad .$$

Al resolver dicha integral se obtienen tres componentes no nulas para la parte modulada de la corriente; una de carácter *dc*

$$\Delta j^{dc} = \Re e \left\{ \frac{iq^2}{2k\epsilon\epsilon_0} \sum_{\Omega} \left(\begin{array}{l} +\mu_n \left[\Delta n_{\Omega} \Delta p_{\Omega}^* (1 + Q_{\Omega}^+)^* - \Delta n_{\Omega} \Delta n_{\Omega}^* (1 + Q_{\Omega}^-)^* \right] \\ -\mu_p \left[\Delta p_{\Omega} \Delta n_{\Omega}^* (1 + Q_{\Omega}^-)^* - \Delta p_{\Omega} \Delta p_{\Omega}^* (1 + Q_{\Omega}^+)^* \right] \end{array} \right) \right\} \quad , \quad (4.15)$$

una componente en $e^{i\omega t}$

$$\Delta j^{\omega} = \Re e \left\{ \frac{iq^2 e^{i\omega t}}{2k\epsilon\epsilon_0} \left(\begin{array}{l} +\mu_n \left[\begin{array}{l} \Delta n_{\omega} \Delta p_0^* (1 + Q_0^+)^* - \Delta n_{\omega} \Delta n_0^* (Q_{\omega}^- + Q_{-\omega}^-)^* + \\ + \Delta n_0 \Delta p_{-\omega}^* (1 + Q_{-\omega}^+)^* - \Delta n_0 \Delta p_{\omega}^* (1 + Q_{\omega}^+)^* - \\ - \Delta n_{-\omega} \Delta p_0^* (1 + Q_0^+)^* + \Delta n_0 \Delta n_{-\omega}^* (Q_0^- + Q_{-\omega}^-)^* \end{array} \right] \\ -\mu_p \left[\begin{array}{l} \Delta p_{\omega} \Delta n_0^* (1 + Q_0^-)^* - \Delta p_{\omega} \Delta p_0^* (Q_{\omega}^+ + Q_{-\omega}^+)^* + \\ + \Delta p_0 \Delta n_{-\omega}^* (1 + Q_{-\omega}^-)^* - \Delta p_0 \Delta n_{\omega}^* (1 + Q_{\omega}^-)^* - \\ - \Delta p_{-\omega} \Delta n_0^* (1 + Q_0^-)^* + \Delta p_0 \Delta p_{-\omega}^* (Q_0^+ + Q_{-\omega}^+)^* \end{array} \right] \end{array} \right) \right\} \quad , \quad (4.16)$$

y por último una componente en $e^{i2\omega t}$

$$\Delta j^{2\omega} = \Re e \left\{ \frac{iq^2 e^{i2\omega t}}{2k\epsilon\epsilon_0} \left(\begin{array}{l} +\mu_n \left[\begin{array}{l} \Delta n_{\omega} \Delta p_{-\omega}^* (1 + Q_{-\omega}^+)^* - \Delta n_{-\omega}^* \Delta p_{\omega} (1 + Q_{\omega}^+)^* \\ + \Delta n_{\omega} \Delta n_{-\omega}^* (Q_{\omega}^- + Q_{-\omega}^-)^* \end{array} \right] \\ -\mu_p \left[\begin{array}{l} \Delta p_{\omega} \Delta n_{-\omega}^* (1 + Q_{-\omega}^-)^* - \Delta p_{-\omega}^* \Delta n_{\omega} (1 + Q_{\omega}^-)^* \\ + \Delta p_{\omega} \Delta p_{-\omega}^* (Q_{\omega}^+ + Q_{-\omega}^+)^* \end{array} \right] \end{array} \right) \right\} \quad . \quad (4.17)$$

Estas densidades de corriente tienen su origen en el campo eléctrico interno que se desarrolla en el semiconductor debido a la parte modulada de las concentraciones de electrones y huecos.

Los cálculos realizados para obtener las expresiones (4.15), (4.16) y (4.17) son obtenidos con una única aproximación durante su desarrollo, que es la condición de *pequeña modulación* empleada usualmente. De esta manera dichas expresiones, las cuales fueron desarrolladas durante la presente Tesis, permiten ampliar el conocimiento sobre la técnica MPG. Esto se debe a que los trabajos previos realizados sobre MPG [58, 80] no daban cuenta de la corriente que se genera a frecuencia 2ω , proponiendo solo una fotocorriente a frecuencia ω . Como se verá en futuras secciones dicha fotocorriente generada a frecuencia 2ω es solo un factor 1/4 más débil que la componente a frecuencia ω con lo cual debería ser de fácil detección.

La siguiente sección mostrará mediciones de MPG, como así también los resultados obtenidos a partir de simulaciones numéricas.

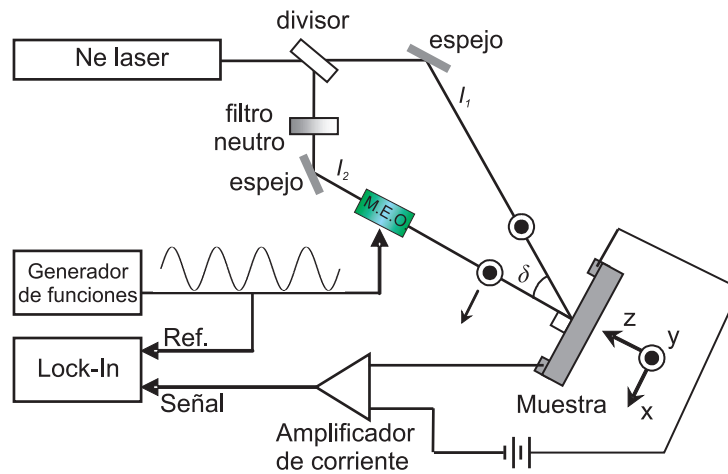


Figura 4.2: Esquema experimental propuesto por Hattori *et al.* en su paper de 1993 [58]. Un divisor separa el haz en dos componentes, una de las cuales, I_2 , es atenuada por medio de un filtro neutro para poder trabajar en la condición de *pequeña modulación*. Esta componente atraviesa el modulador electro-óptico (MEO) el cual es alimentado por medio de un generador de ondas. Al enviar una señal sinusoidal de una dada amplitud, el MEO cambia periódicamente la polarización del haz I_2 entre polarizaciones lineales verticales y horizontales. Con la ayuda de espejos, ambos haces interfieren sobre la muestra incidiendo con un ángulo δ entre ellos. La señal es amplificada y registrada en un amplificador *lock-in*, el cual usa como referencia el generador de funciones.

4.3. Resultados

En la presente sección se mostrarán los resultados obtenidos tanto para mediciones como para cálculos numéricos realizados a partir del desarrollo formal derivado en la sección precedente. En la parte experimental se mostrarán dos esquemas experimentales. Uno es el propuesto por Hattori *et al.* en su trabajo de 1993 [58], en el cual se plantea rotar la polarización de uno de los haces. Debido a problemas que surgen de dicho arreglo experimental, se mostrará una segunda configuración que soluciona dichos problemas pero respeta todas las características generales del experimento, dando lugar a una iluminación equivalente. En la sección dedicada a simulaciones se mostrará cómo a partir de cálculos numéricos se pueden validar los resultados generales encontrados experimentalmente, para así poder utilizar el presente experimento para obtener información útil de muestras de silicio amorfo hidrogenado.

4.3.1. Configuración experimental

El esquema experimental original propuesto por Hattori *et al.* [58] se muestra en la figura 4.2. Como se puede apreciar, este esquema es muy similar al esquema mostrado en la figura 3.1. En particular, la única diferencia entre ambos esquemas radica en la utilización o no del polarizador. Este hecho crea una diferencia sustancial entre las técnicas, pues ahora dependiendo de la polarización del haz I_2 , la cual varía temporalmente, habrá o no interferencia sobre la muestra. En el caso de SSPG, el conjunto (modulador electro-óptico + polarizador) se utilizaba a la manera de un chopper óptico, es decir para bloquear o dejar pasar la luz periódicamente. Esto se realizaba a una frecuencia fija y muy baja comparada con los tiempos de respuesta característicos de la muestra, a fin de no interferir con el estado estacionario requerido.

En el caso de MPG, para obtener el perfil de intensidades requerido en (4.1), Hattori *et al.* suponen que la polarización a la salida del modulador electro-óptico (MEO) rota linealmente a frecuencia ω , siendo ω la frecuencia de la onda sinusoidal del generador de frecuencias. Para comprobar si esto es correcto se debe analizar en detalle como funciona un modulador electro-óptico.

Un haz coherente de luz láser, polarizado en la dirección \hat{j} , puede ser representado por

$$\vec{E}_2 = E \cos(\tilde{\omega}t) \hat{j} \quad ,$$

donde $\tilde{\omega}$ es la frecuencia angular propia del láser. Cuando el haz ingresa a un modulador electro-óptico cuyos ejes están rotados 45° con respecto a la dirección \hat{j} , se puede escribir la ecuación de onda para el haz de luz láser de la siguiente manera:

$$\vec{E}_2 = \frac{E}{\sqrt{2}} \cos(\tilde{\omega}t) \hat{i}' + \frac{E}{\sqrt{2}} \cos(\tilde{\omega}t) \hat{j}' \quad ,$$

donde los ejes \hat{i}' y \hat{j}' son los ejes ópticos del cristal del modulador, los cuales se muestran esquemáticamente en la figura 4.3.

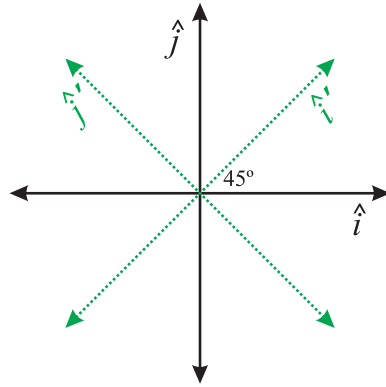


Figura 4.3: Diferentes ejes de coordenadas para representar la polarización de la onda fuera del modulador electro-óptico (negro) y dentro de este (verde), los cuales llevan versores (\hat{i}, \hat{j}) y (\hat{i}', \hat{j}') respectivamente.

El hecho de que el modulador introduce un retardo de fase en una de las componentes se expresa según:

$$\vec{E}_2 = \frac{E}{\sqrt{2}} \cos[\tilde{\omega}t + \varphi(V)] \hat{i}' + \frac{E}{\sqrt{2}} \cos[\tilde{\omega}t] \hat{j}' \quad , \quad (4.18)$$

donde $\varphi(V)$ es el retardo de fase que depende de la tensión aplicada al modulador.

Para volver a las coordenadas originales se vuelve a utilizar la matriz de rotación:

$$\begin{aligned} \vec{E}_2 &= \frac{E}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \cos(\tilde{\omega}t + \varphi(V)) \\ \cos(\tilde{\omega}t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix} \\ &= \frac{E}{2} \{ [\cos(\tilde{\omega}t + \varphi(V)) - \cos(\tilde{\omega}t)] \hat{i} + [\cos(\tilde{\omega}t + \varphi(V)) + \cos(\tilde{\omega}t)] \hat{j} \} \quad . \end{aligned} \quad (4.19)$$

Utilizando las propiedades de las sumas y restas de las funciones coseno, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\vec{E}_2 = -E \cdot \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \cdot \sin\left(\tilde{\omega}t + \frac{\varphi}{2}\right) \hat{i} + E \cdot \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \cdot \cos\left(\tilde{\omega}t + \frac{\varphi}{2}\right) \hat{j} \quad (4.20)$$

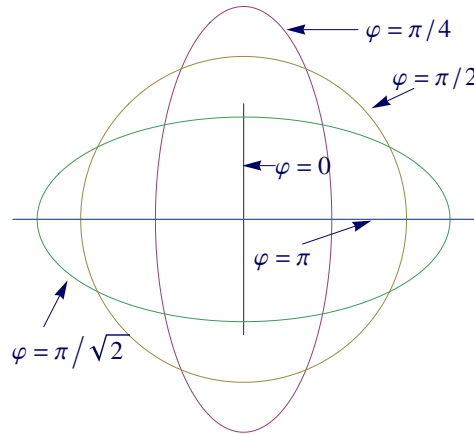


Figura 4.4: Gráfico paramétrico de la ecuación (4.19) para diferentes valores de la fase $\varphi(V)$.

En la figura paramétrica 4.4 se muestra la polarización final que resulta para diferentes valores de $\varphi(V)$. Como se aprecia, para $\varphi(V) = 0$ se obtiene una polarización de salida que apunta en \hat{j} , es decir, el haz pasa inalterado (vale recordar que suponemos polarización inicial del láser en la dirección \hat{j}). Cuando el valor de $\varphi(V)$ es π se nota que la polarización final es en \hat{i} , con lo cual se logra que la polarización pase de lineal vertical a lineal horizontal. Sin embargo, para valores intermedios de $\varphi(V)$ notamos que la polarización resultante no es lineal, sino elíptica. En efecto, para valores entre $0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$ se tiene una polarización elíptica con el semieje mayor a lo largo del eje \hat{j} , para $\varphi(V) = \frac{\pi}{2}$ se tiene una polarización circular, y para valores entre $\frac{\pi}{2} < \varphi < \pi$ se tiene una polarización elíptica con el semieje mayor a lo largo de la dirección \hat{i} . De esta manera, la hipótesis requerida por Hattori *et al.* [58] para obtener el perfil de intensidades (4.1) no se cumple, pues la polarización no rota linealmente. Es por esto que pueden surgir problemas con las mediciones al utilizar este esquema experimental.

Para visualizar el efecto de utilizar dicho arreglo experimental es necesario calcular la interferencia entre los dos haces \vec{E}_1 y \vec{E}_2 . El haz \vec{E}_1 toma la forma

$$\vec{E}_1 = E \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sin(\delta)x - \omega t\right) \hat{j} \quad ,$$

como se deduce en el *Apéndice B* (despreciando la interferencia en la dirección z). De aquí en adelante denominaremos $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\delta)$. Para describir el haz \vec{E}_2 utilizaremos la definición (4.19) deducida en párrafos anteriores.

La interferencia entre ambos haces se calcula resolviendo $|\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2$, de los cuales se obtiene un término constante equivalente a $|\vec{E}_1|^2 + |\vec{E}_2|^2$, más el término debido al doble producto de ambos

haces $2(\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2)$. A continuación se calculará dicho término:

$$\begin{aligned} 2(\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2) &= 2 \left(E \cos(kx - \tilde{\omega}t) \hat{j} \cdot \frac{E}{2} [\cos(\tilde{\omega}t + \varphi(V)) + \cos(\tilde{\omega}t)] \hat{j} \right) \\ &= E^2 \left(\begin{array}{l} [\cos(kx)\cos(\tilde{\omega}t) + \sin(kx)\sin(\tilde{\omega}t)] \times \\ [\cos(\varphi(V))\cos(\tilde{\omega}t) - \sin(\varphi(V))\sin(\tilde{\omega}t) + \cos(\tilde{\omega}t)] \end{array} , \right) \end{aligned}$$

donde en la primer línea se omitió el término en la componente \hat{i} del haz \vec{E}_2 , pues no aporta debido al producto interno. Desplegando la segunda línea se obtiene:

$$2(\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2) = E^2 \left(\begin{array}{l} \cos(kx)\cos(\varphi(V))\cos(\tilde{\omega}t)^2 - \sin(kx)\sin(\varphi(V))\sin(\tilde{\omega}t)^2 - \\ \cos(kx)\cos(\tilde{\omega}t)\sin(\varphi(V))\sin(\tilde{\omega}t) + \sin(kx)\sin(\tilde{\omega}t)\cos(\varphi(V))\cos(\tilde{\omega}t) + \\ \cos(kx)\cos(\tilde{\omega}t)^2 + \sin(kx)\sin(\tilde{\omega}t)\cos(\tilde{\omega}t) \end{array} . \right)$$

Para reducir dicha expresión es necesario tener en cuenta que para obtener la intensidad de iluminación se debe realizar una integración temporal del campo eléctrico total. Para ello se debe tener en cuenta que expresiones del tipo $\sin(\tilde{\omega}t)\cos(\tilde{\omega}t)$ promedian a 0, mientras que expresiones del tipo $\sin^2(\tilde{\omega}t)$ y $\cos^2(\tilde{\omega}t)$ promedian a 1/2. Por lo tanto:

$$\langle 2(\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2) \rangle = \frac{E^2}{2} [\cos(kx)\cos(\varphi(V)) - \sin(kx)\sin(\varphi(V)) + \cos(kx)] .$$

Utilizando la identidad trigonométrica del coseno de la suma se llega a:

$$\langle 2(\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2) \rangle = \frac{E^2}{2} [\cos(kx + \varphi(V)) + \cos(kx)] . \quad (4.21)$$

Si se grafica dicha interferencia para los mismos tiempos (los cuales dan lugar a tres valores diferentes de $\varphi(V)$) mostrados en la figura 4.1 se obtiene la figura 4.5.

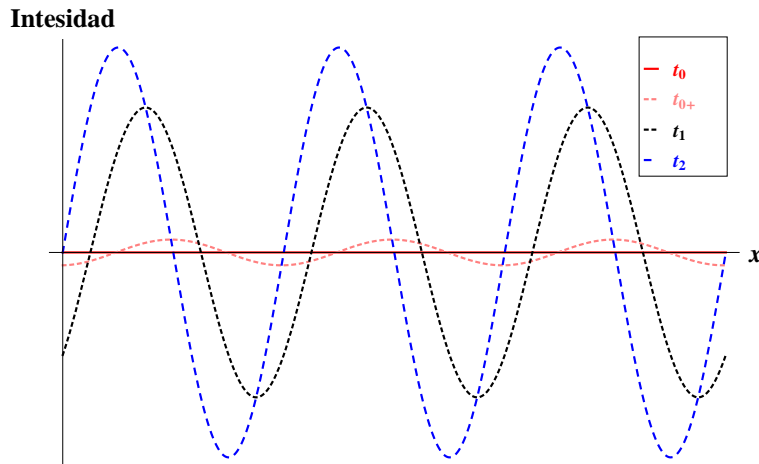


Figura 4.5: Perfil de intensidades para el término de interferencia según la ecuación (4.21) para los tres tiempos diferentes t_0 , t_1 y t_2 equivalentes a los utilizados en la figura 4.1, más el cuarto tiempo agregado t_{0+} para evidenciar el movimiento de la red.

Como puede apreciarse, el efecto de utilizar la configuración experimental propuesta por Hattori *et al.* en [58] no es modular la intensidad manteniendo los nodos y antinodos fijos en la dirección x , como se aprecia en la figura 4.1, sino que dichos nodos y antinodos varían su posición al variar el tiempo. Es decir, la red de interferencia se atenúa y se desplaza al mismo tiempo. De esta manera, con dicho arreglo experimental no se logra el perfil de intensidades buscado.

Una primera propuesta estudiada fue incluir una lámina $\frac{\lambda}{4}$ a la salida del modulador electro-óptico. Ésta introduce un retardo de fase de $\frac{\pi}{2}$ sobre el haz \vec{E}_2 . Como se aprecia en la figura 4.6(b), esto logra rotar *linealmente* la polarización del haz \vec{E}_2 , pero solo entre 0 y $\frac{\pi}{2}$.

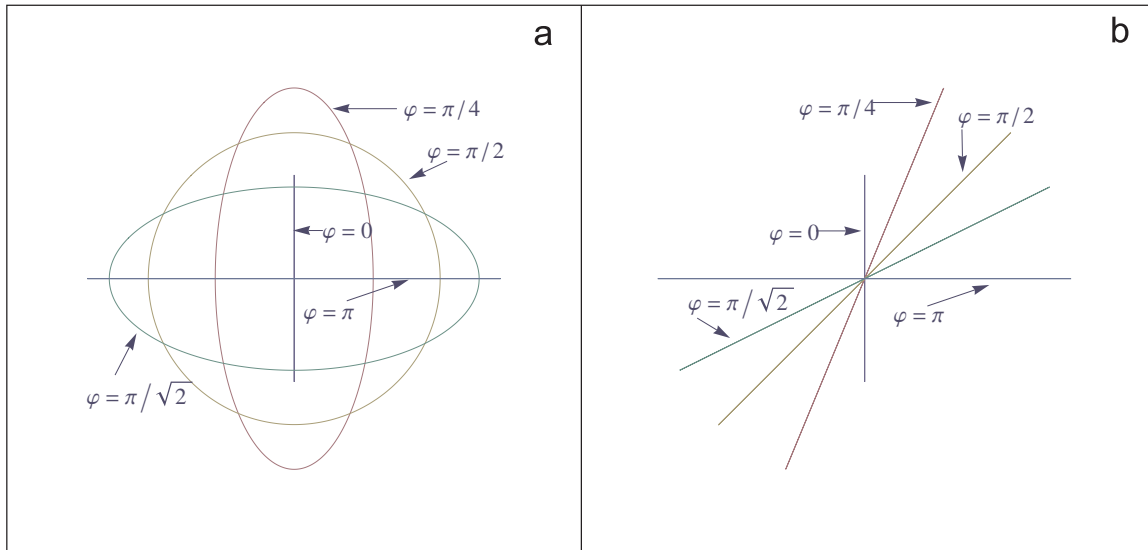


Figura 4.6: La figura (a), equivalente a la figura 4.4, muestra la evolución de la polarización del haz \vec{E}_2 para diferentes valores de $\varphi(V)$. En la figura (b) se muestra cómo, usando una lámina $\frac{\lambda}{4}$ a la salida del modulador electro-óptico, se logra rotar la polarización manteniéndola siempre lineal.

Sin embargo, al realizar el cálculo de la interferencia, como se realizó para el caso de la figura 4.6(a) en la cual no se colocaba el retardador de fase, se llega a un resultado similar al de la ecuación (4.21), concluyendo así que dicha configuración experimental no es completamente satisfactoria para obtener el perfil de intensidades deseado. Esto no es debido a pasar por polarizaciones elípticas o circulares, sino a que el modulador electro-óptico introduce una fase en el haz \vec{E}_2 que induce un corrimiento de los nodos y antinodos que se generan en la interferencia.

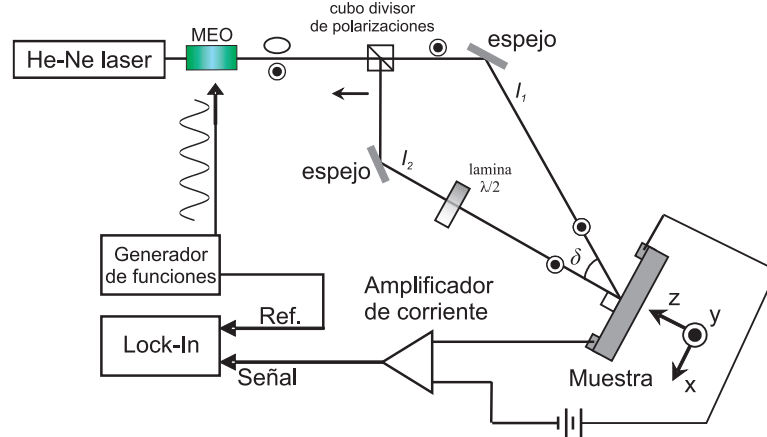


Figura 4.7: Esquema experimental propuesto en esta Tesis para implementar el método de MPG. El haz del láser atraviesa el modulator electro-óptico (MEO), el cual cambia periódicamente la polarización del haz entre vertical y levemente elíptica (con el semieje mayor vertical). Un cubo divisor de polarizaciones separa el haz en dos componentes, una de las cuales, I_1 , tiene polarización vertical, y la otra, $I_2 (\ll I_1)$ tiene polarización horizontal. Este segundo haz pasa por una lámina de media onda, la cual rota 90° la polarización para volverla también vertical. Con la ayuda de espejos, ambos haces interfieren sobre la muestra incidiendo con un ángulo δ entre ellos. La señal es amplificada y registrada en un amplificador de tipo *lock-in*, el cual usa como referencia el generador de funciones que alimenta el MEO.

Teniendo en cuenta lo anterior, en esta Tesis hemos desarrollado un nuevo arreglo experimental para poder realizar correctamente el experimento. Dicho esquema se aprecia en la figura 4.7. En esta nueva configuración el modulator electro-óptico se coloca antes de que el haz sea dividido. El modulator se encuentra con sus ejes formando un ángulo de 45° con respecto a la polarización inicial del haz, la cual denominamos \hat{j} según el esquema. La propuesta es aprovechar el hecho de pasar por polarizaciones elípticas. Para esto notamos que el ángulo de desfase depende de la tensión aplicada al modulator. Para el modulator y el amplificador utilizados, la fase $\varphi(V) = 0$ se obtiene para $V = -0,5 V$, mientras que la fase $\varphi(V) = \pi$ se obtiene para $V = 0,5 V$, con un comportamiento lineal. Si se propone una onda senoidal de pequeña amplitud cuyo mínimo valor sea $V = -0,5 V$ (de modo que φ varíe entre 0 y un valor pequeño), la polarización resultante variará periódicamente entre vertical y levemente elíptica con su semieje mayor en la dirección \hat{j} . Al colocar un cubo divisor de polarizaciones se logra separar el haz en componentes verticales (\hat{j}) y horizontales (\hat{i}), logrando así dos componentes con las características requeridas pues la componente horizontal cumple el rol de *haz débil* (ya que la componente \hat{i} de la polarización elíptica es pequeña). Si se pone una lámina de media onda en el camino del haz débil, se logra rotar 90° su polarización para hacerla vertical nuevamente, haciendo que los haces interfieran sobre la muestra. Para verificar que se obtiene el perfil de intensidades requerido (4.1) es necesario realizar los correspondientes cálculos.

En la figura 4.8 se ven imágenes de la configuración usada, equivalente al diagrama 4.7. El cubo separa las polarizaciones verticales y horizontales provenientes del haz total que ingresó al modulator, E_{Tot} , según la ecuación (4.20) dando como resultados dos haces \vec{E}_1 y \vec{E}_2 :

$$\vec{E}_1 = E \cdot \cos \left[\frac{\varphi(V)}{2} \right] \cdot \cos \left[\tilde{\omega}t + \frac{\varphi(V)}{2} \right] \hat{j} \quad ,$$

$$\vec{E}_2 = -E \cdot \sin \left[\frac{\varphi(V)}{2} \right] \cdot \sin \left[\tilde{\omega}t + \frac{\varphi(V)}{2} \right] \hat{i} \quad .$$

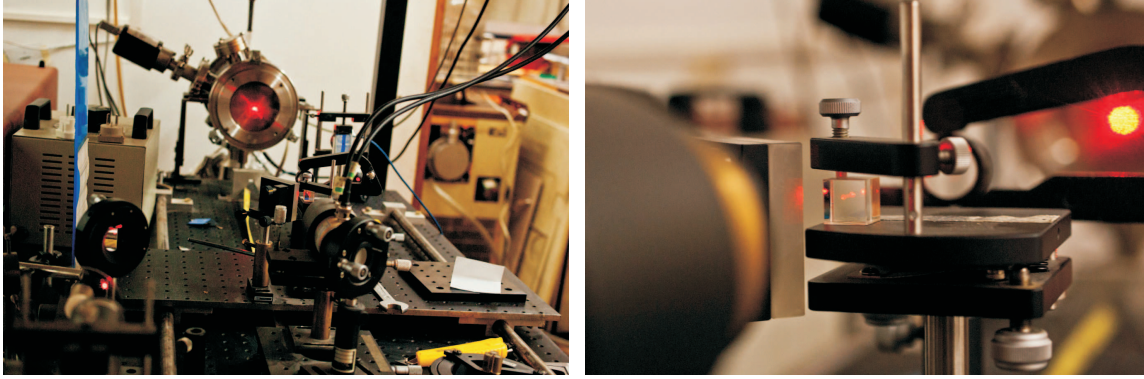


Figura 4.8: Configuración experimental ideada en esta Tesis para llevar a cabo el experimento MPG.

Ahora bien, el haz 1 incidirá sobre la muestra formando un cierto ángulo δ , como se aprecia en la figura 4.7, con lo cual aparece un factor $\vec{K} \cdot \vec{r}$, donde \vec{K} es el vector de onda de la luz y \vec{r} la dirección sobre la superficie de la muestra, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\vec{E}_1 = E \cdot \cos \left[\frac{\varphi(V)}{2} \right] \cdot \cos \left[\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t - \frac{\varphi(V)}{2} \right] \hat{j} \quad .$$

Teniendo en cuenta que el plano de la muestra está en $z = 0$ y que el haz forma un ángulo δ con respecto a la normal, el producto $\vec{K} \cdot \vec{r}$ resulta

$$\vec{K} \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x \cdot \sin(\delta).$$

Además, $\frac{\lambda}{\sin(\delta)} = \Lambda$, siendo Λ el período de la interferencia, y denominamos $\frac{2\pi}{\Lambda} = k$. Por lo tanto, la expresión para el haz 1 se reduce a:

$$\vec{E}_1 = E \cdot \cos \left[\frac{\varphi(V)}{2} \right] \cdot \cos \left[kx - \omega t - \frac{\varphi(V)}{2} \right] \hat{j} \quad . \quad (4.22)$$

Por su parte el haz 2 incide de manera perpendicular a la muestra, con lo que su expresión luego de pasar por la lamina de media onda (que le cambia su polarización a vertical, introduciendo eventualmente una fase arbitraria ψ) se reduce a:

$$\vec{E}_2 = -E \cdot \sin \left[\frac{\varphi(V)}{2} \right] \cdot \sin \left[\omega t + \frac{\varphi(V)}{2} + \psi \right] \hat{j} \quad . \quad (4.23)$$

Cuando ambos haces inciden sobre la muestra, el campo eléctrico total resulta

$$\vec{E}_{tot} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 = E \left\{ \cos \left[\frac{\varphi}{2} \right] \cdot \cos \left[kx - \omega t - \frac{\varphi}{2} \right] - \sin \left[\frac{\varphi}{2} \right] \cdot \sin \left[\omega t + \frac{\varphi}{2} + \psi \right] \right\} \hat{j} \quad ,$$

y el módulo cuadrado de este campo eléctrico total resulta

$$\begin{aligned} |\vec{E}_{tot}|^2 = & E^2 \cos^2 \left[\frac{\varphi}{2} \right] \cos^2 \left[kx - \omega t - \frac{\varphi}{2} \right] + E^2 \sin^2 \left[\frac{\varphi}{2} \right] \sin^2 \left[\omega t + \frac{\varphi}{2} + \psi \right] \\ & - 2E^2 \sin \left[\frac{\varphi}{2} \right] \cos \left[\frac{\varphi}{2} \right] \sin \left[\omega t + \frac{\varphi}{2} + \psi \right] \cos \left[kx - \omega t - \frac{\varphi}{2} \right] \quad . \end{aligned}$$

Utilizando las propiedades del producto de funciones seno y coseno, tenemos

$$\begin{aligned} |\vec{E}_{tot}|^2 &= E^2 \cos^2 \left[\frac{\varphi}{2} \right] \cos^2 \left[kx - \tilde{\omega}t - \frac{\varphi}{2} \right] + E^2 \sin^2 \left[\frac{\varphi}{2} \right] \sin^2 \left[\tilde{\omega}t + \frac{\varphi}{2} + \psi \right] \\ &\quad - \frac{E^2}{2} \cdot \sin(\varphi) \cdot [\sin(kx + \psi) + \sin(2\tilde{\omega}t + kx + \varphi + \psi)] \quad . \end{aligned}$$

La intensidad de iluminación se obtiene de realizar un promedio temporal del módulo cuadrado del campo. Para ello se debe tener en cuenta que expresiones del tipo $\sin(2\tilde{\omega}t)$ promedian a 0, mientras que expresiones del tipo $\sin^2(\tilde{\omega}t)$ y $\cos^2(\tilde{\omega}t)$ promedian a 1/2. Por lo tanto

$$\begin{aligned} \langle |\vec{E}_{tot}|^2 \rangle &= \frac{1}{2} E^2 \cos^2 \left[\frac{\varphi}{2} \right] + \frac{1}{2} E^2 \sin^2 \left[\frac{\varphi}{2} \right] - \frac{1}{2} E^2 \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(kx + \psi) \quad , \\ \langle |\vec{E}_{tot}|^2 \rangle &= \frac{1}{2} E^2 - \frac{1}{2} E^2 \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(kx + \psi) \quad . \end{aligned}$$

A su vez, la posición $x = 0$ puede elegirse arbitrariamente para hacer que la fase ψ se anule. En definitiva

$$I(x, t) = I_0 - I_0 \cdot \sin[\varphi(V)] \cdot \sin[kx] \quad . \quad (4.24)$$

en la cual se reemplazó $I_0 = \frac{E^2}{2}$, la intensidad de luz a la salida del láser.

Para continuar se debe proponer una forma funcional para $\varphi[V(t)]$. Por lo explicado cuando se analizó el comportamiento del modulador, la relación entre la fase que introduce el modulador y la tensión aplicada es $\varphi(V) = \pi(V + 0,5[V])$, ya que $\varphi(-0,5V) = 0$ y $\varphi(+0,5V) = \pi$. Por lo tanto, la forma funcional $V(t) = -(0,5[V] - \Delta V) + \Delta V \sin(\omega t)$ representa adecuadamente la onda que se debe enviar desde el generador de ondas para lograr el comportamiento buscado. De esta forma, cualquiera sea el valor de la amplitud ΔV (en voltios) garantizamos que el mínimo valor sea $V = -0,5[V]$, y por lo tanto $\varphi = 0$; mientras que el máximo valor será $V = -0,5[V] + 2\Delta V$. En definitiva, la fase resultante será

$$\varphi(t) = \pi \Delta V [1 + \sin(\omega t)] \quad . \quad (4.25)$$

Si se tomara un valor de $\Delta V = 0,5[V]$, se obtendrían los valores mínimos y máximos de fase $\varphi_{min} = 0$ y $\varphi_{max} = \pi$, respectivamente. Sin embargo, se recuerda que la idea es lograr una pequeña modulación de forma tal de pasar de polarización lineal en \hat{j} a una leve polarización elíptica, con lo cual se usará $\Delta V \ll 0,5V$.

Insertando (4.25) en (4.24) se obtiene:

$$I(x, t) = I_0 - I_0 \cdot \sin \{ \pi \Delta V [1 + \sin(\omega t)] \} \cdot \sin \{ kx \} \quad .$$

La condición de pequeña modulación $\Delta V \ll 0,5V$ implica que $\varphi(V) \approx 0$, con lo cual se puede aproximar $\sin[\varphi(V)] \approx \varphi(V)$ y así arribar a la expresión para la intensidad equivalente a (4.1)

$$I(x, t) = I_0 - I_0 \cdot \pi \cdot \Delta V \cdot [1 + \sin(\omega t)] \cdot \sin(kx) \quad ,$$

$$I(x, t) = I_0 - \Delta I \cdot \sin(kx) \cdot [1 + \sin(\omega t)] \quad , \quad (4.26)$$

en la cual $\Delta I = I_0 \cdot \pi \cdot \Delta V$.

De esta manera, la nueva configuración permite obtener el perfil de intensidades deseado sin que existan problemas con las polarizaciones no lineales. Debido a que se realiza una aproximación de ángulo pequeño, se debe examinar la validez de la misma. Un cálculo directo muestra que para amplitudes $\Delta V \sim 0,1 [V]$ el error cometido en la aproximación $\sin \varphi \approx \varphi$ es del $\sim 10\%$, con lo cual para realizar las mediciones se utilizarán valores menores o iguales a dicho valor de amplitud.

Un beneficio adicional que presenta esta nueva configuración es la posibilidad de implementar la técnica MPC mencionada en 1.2.3, simplemente obstruyendo el haz de intensidad débil. Para verificar esta afirmación, se realiza el cálculo de la intensidad que posee cada haz al llegar a la muestra. La expresión del campo eléctrico a la salida de modulador para la componente de polarización \hat{j} (haz fuerte, ecuación (4.22)) es:

$$|\vec{E}_1|^2 = E^2 \cdot \cos^2 \left[\frac{\varphi(V)}{2} \right] \cdot \cos^2 \left[kx - \tilde{\omega}t - \frac{\varphi(V)}{2} \right] .$$

Realizando el promedio temporal y utilizando el hecho de que el promedio temporal del factor $\cos^2(\tilde{\omega}t)$ es $\frac{1}{2}$, finalmente se obtiene:

$$\langle |\vec{E}_1|^2 \rangle = \frac{E^2}{2} \cos^2 \left[\frac{\varphi(V)}{2} \right] = \frac{E^2}{4} [1 + \cos(\varphi(V))] ,$$

donde se utilizó la identidad trigonométrica $\cos^2(\frac{\varphi}{2}) = \frac{1}{2}[1 + \cos(\varphi)]$. Haciendo uso ahora de la aproximación de pequeño ángulo para el coseno, se obtiene:

$$\langle |\vec{E}_1|^2 \rangle \approx \frac{E^2}{4} \left[1 + 1 - \frac{\varphi(V)^2}{2} \right] ,$$

Si ahora se adopta la forma funcional de $\varphi(V)$ dada en la ecuación (4.25) se obtiene:

$$\langle |\vec{E}_1|^2 \rangle \approx \frac{E^2}{4} \left[2 - \frac{1}{2}(\Delta V \pi)^2 (1 + \sin(\omega t))^2 \right] .$$

Desarrollando el término cuadrático y expresando $\sin(\tilde{\omega}t)^2$ en términos de $2\tilde{\omega}$ se llega a la expresión final para la intensidad del haz 1 sobre la muestra:

$$I_1(t) = I_0 \left[1 - \left(\frac{\Delta V \pi}{2} \right)^2 \left[\frac{3}{2} + 2 \sin(\omega t) - \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \right] \right] , \quad (4.27)$$

en la cual se definió también $\frac{E^2}{4} = \frac{I_0}{2}$. De igual manera para el haz débil se obtiene

$$I_2(t) = I_0 \left(\frac{\Delta V \pi}{2} \right)^2 \left[\frac{3}{2} + 2 \sin(\omega t) - \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \right] . \quad (4.28)$$

De la suma de ambas expresiones se aprecia un hecho esperable, que es la constancia de la intensidad total durante los experimentos de MPG, ya que para cualquier tiempo o frecuencia se tiene $I_1(t) + I_2(t) = I_0$.

Por otro lado, dicho análisis nos provee importante información sobre la naturaleza de cada uno

de los haces. Las características encontradas para $I_1(t)$ e $I_2(t)$ pueden ser controladas para así obtener una validación de este nuevo esquema experimental propuesto. Como se puede apreciar en (4.27) y (4.28), tanto el haz 1 como el haz 2 individualmente poseen una componente de dc , una a frecuencia ω y otra a frecuencia 2ω . La primera característica a testear es la aparición en la señal de estas tres componentes, lo cual fue verificado experimentalmente midiendo con un diodo rápido la intensidad de cada uno de los haces por separado, tanto en dc como mediante un *lock-in* sintonizado a frecuencias ω y 2ω . Este hecho ya había sido reportado en el trabajo [81], en el cual una componente de segundo armónico cuya intensidad era un factor de $\frac{1}{4}$ de la componente a frecuencia f había sido predicha teóricamente y encontrada experimentalmente. Sin embargo en dicho trabajo no se identificó correctamente el origen de dicha señal en $2f$, y se argumentó que era inherente a la técnica. Del desarrollo teórico presentado en esta sección se ve que sin importar si los haces interfieren o no (lo cual era un requisito necesario en el desarrollo teórico de [81]) los haces que atraviesan un modulador electro-óptico serán descritos por funciones de la forma (4.27) o (4.28) dependiendo del caso. Esto significa que la componente en $2f$ encontrada anteriormente en el reporte [81] tiene su origen en la modulación debida a como opera el modulador electro-óptico. Este hecho deberá ser tenido en cuenta siempre que se use un modulador electro-óptico de esta manera.

Como también se aprecia en (4.27) y (4.28), hay un desfase de 90 grados entre el primer y segundo armónico, hecho que también fue verificado con la ayuda del *lock-in*.

El análisis realizado teóricamente en esta sección puede ser utilizado como una herramienta experimental, pues a partir de la ecuación (4.28) se puede diseñar un método para calibrar correctamente el modulador electro-óptico. En la sección 2.2.2 se mencionó que el controlador de *Bias Adj* se utiliza para alinear correctamente el modulador, siguiendo un protocolo dado en el manual de dicho equipo. Sin embargo dicho protocolo se realiza con el nivel de *Gain* (segundo controlador que dispone el modular electro-óptico) en 0, y no hay un protocolo establecido para ajustar correctamente este parámetro. El desarrollo teórico realizado permite encontrar una correcta forma de ajustar dicho control, calibrando así correctamente el modulador electro-óptico. A continuación se mostrará cómo realizar esto.

La ecuación (4.28) se puede escribir:

$$\frac{I_2}{I_0} = \left(\frac{\Delta V \pi}{2} \right)^2 \left[\frac{3}{2} + 2 \sin(\omega t) - \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \right] \quad , \quad (4.29)$$

lo cual nos dice que debe haber una relación particular entre las amplitudes relativas de las señales de dc , ω y 2ω . En particular, cuando el modulador está bien calibrado debe existir un factor 4 entre las señales de primer y segundo armónico, y un factor $3/4$ entre la señal dc y la de frecuencia ω , independientemente de la amplitud ΔV . Teniendo esto en cuenta se pueden realizar mediciones de cada una de las componentes utilizando diferentes valores de *Gain* hasta encontrar el valor que mejor se ajusta a los resultados esperados. En la figura 4.9 se muestran los resultados dicha calibración, en donde se midió con un diodo rápido las intensidades de luz de dc (usando el electrómetro) y a frecuencia ω y 2ω (usando el amplificador *lock-in*). Para estas mediciones se utilizó una frecuencia de 1017[Hz] (se probaron otras frecuencias obteniéndose resultados similares). Una vez encontrado el valor óptimo de *Gain* se aprecia un muy buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales.

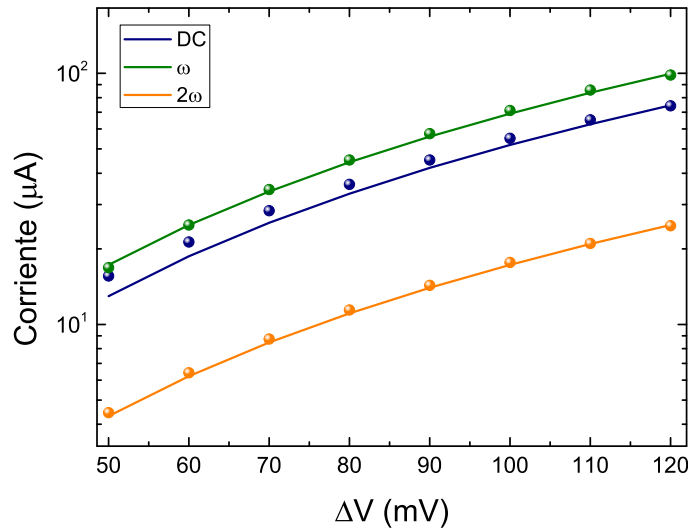


Figura 4.9: Resultados experimentales de la medición de la ecuación (4.29) (puntos) en función de la amplitud de señal enviada desde el generador de funciones. En líneas se muestra la contraparte teórica.

Con el modulador electro-óptico correctamente calibrado, en la próxima subsección se mostrarán los resultados obtenidos tanto experimentalmente como en su contraparte simulada, de manera tal de corroborar que la nueva configuración experimental planteada es correcta para desarrollar la técnica MPG.

4.3.2. Curvas ΔJ en función de ω

En la presente sección se mostrarán los resultados experimentales de la evolución de la densidad de corriente ΔJ cuando cambia la frecuencia angular de modulación. Primero se mostrarán los resultados de mediciones realizadas bajo el esquema discutido en la sección precedente. Las mediciones se realizarán sobre un rango de valores en frecuencia para diferentes valores de temperatura y generación. Se elige variar estos dos parámetros en particular debido a la importancia que ambos tendrán cuando se busque armar una espectroscopía basada en MPG. Teniendo en cuenta dicho objetivo, también se medirán en conjunto con la técnica MPG, los valores de ΔJ que resultan de medir utilizando la técnica de fotoconductividad modulada (MPC) introducida en el capítulo 1. Para medir con esta técnica utilizando la configuración mostrada en la figura 4.7 se debe medir la fotocorriente que genera el haz I_1 o *fuerte* actuando individualmente, cuya intensidad de luz es (ecuación (4.27)):

$$I_1(t) = I_0 \left[1 - \left(\frac{\Delta V \pi}{2} \right)^2 \left(\frac{3}{2} + 2 \sin(\omega t) - \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \right) \right] .$$

Este haz contiene los requisitos necesarios para implementar dicha técnica, pues se tiene un fondo de iluminación uniforme y que permanece inalterada, sobre la cual se modula una pequeña variación también uniforme, pues sin el haz I_2 presente no se genera ninguna interferencia.

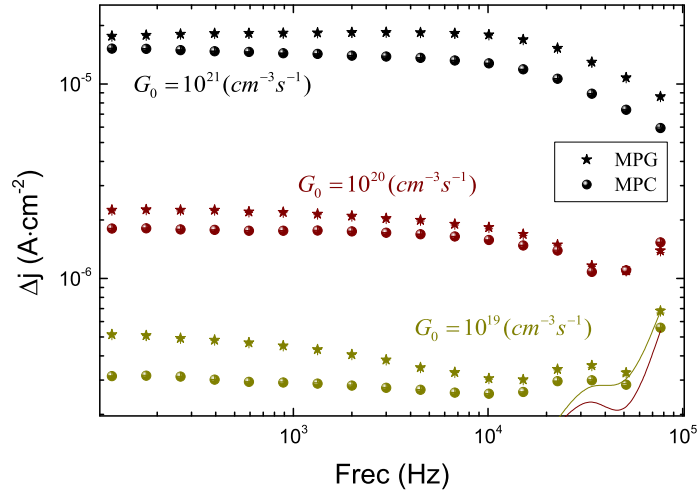


Figura 4.10: Medición con las técnicas MPG (estrellas) y MPC (círculos) para diferentes valores de G_0 , mientras que las líneas sólidas representan el ruido presente en cada medición. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura fija $T = 300K$.

Se realizaron mediciones usando ambas técnicas bajo dos alternativas experimentales, una de ellas es modificando el valor de generación G_0 , y la otra es modificando la temperatura T a la cual se realizaba la experiencia. Esto significa que para realizar las mediciones se fijan los parámetros G_0 y T , se escoge también un valor de campo externo ξ_{ext} y se realizan mediciones del valor de fotocorriente que detecta el *lock-in* a la frecuencia ω elegida en el generador de ondas (señal de primer armónico, cuya expresión teórica es la expresión (4.16)). Luego se realiza un barrido en frecuencias y se guardan los valores detectados por el *lock-in*. La variación en la frecuencia se realiza según $f_{i+1} = 1,5 \times f_i$, y se cubre un rango desde los $117 Hz$ hasta $75 KHz$, lo cual da un total de 17 valores de medición (es valido recordar que el generador de ondas maneja frecuencias, con lo cual para pasar a valores de frecuencia angular se debe utilizar la relación $\omega = 2\pi \times f$). Para cada valor de f se realizaron promedios de 30 valores separados por intervalos de 0,3 segundos, los cuales sirven para estimar un error estadístico para cada valor de f .

Las muestras utilizadas en los experimentos fueron depositadas según los procedimientos descritos en la sección 2.1, siendo intrínsecas y de un micrón de espesor. La composición de gases durante la deposición fue 3% SiH_4 y 97% Ar , a una presión de 0.3 Torr. y una potencia de *rf* de 2 W. El gap óptico de la muestra medida tenía un valor de $1.7 eV$ y fue determinado con espectroscopía de elipsometría. Previo a las mediciones las muestras fueron sometidas a un proceso de *light-soaking* para evitar la degradación durante los experimentos. Este proceso se llevó a cabo iluminando las muestras con una luz roja de intensidad $300 mW/cm^2$ durante más de 50 horas a una temperatura de $350 K$.

La figura 4.10 muestra los resultados experimentales de las mediciones de ΔJ^{MPG} (estrellas) y ΔJ^{MPC} (círculos). Durante todas las mediciones se mantuvo una temperatura fija $T = 300K$. Se utilizaron tres valores distintos de generación de portadores G_0 , a flujo máximo, el cual equivale a $G_0 = 1 \cdot 10^{21}(cm^{-3}s^{-1})$, y colocando sucesivamente filtros neutros de densidades ópticas 1 y 2, con los cuales se obtuvieron generaciones equivalentes a $G_0 = 1 \cdot 10^{20}(cm^{-3}s^{-1})$ y $G_0 = 1 \cdot 10^{19}(cm^{-3}s^{-1})$,

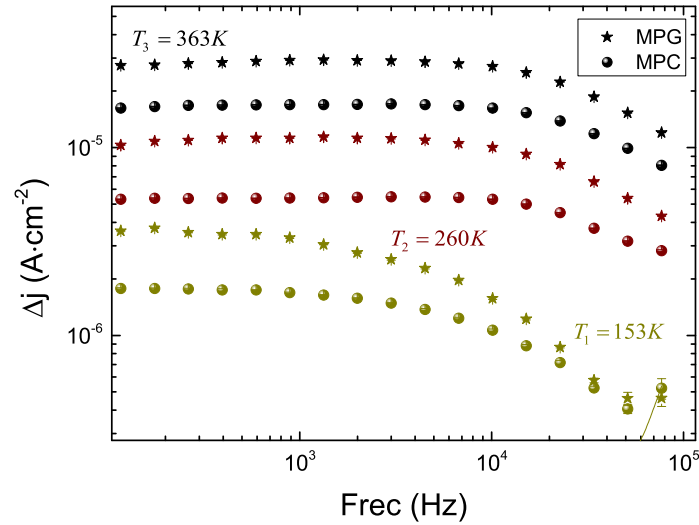


Figura 4.11: Medición utilizando las técnicas MPG (estrellas) y MPC (círculos) para diferentes valores de T . Todas las mediciones fueron realizadas con una generación de portadores fija $G_0 = 1 \cdot 10^{21} (\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1})$. En este caso solo se muestra el ruido de la medición realizada a más baja temperatura, el cual solo llega a afectar los puntos de mayor frecuencia dicha medición

respectivamente.

Cada punto del gráfico tiene su barra de error correspondiente (calculada estadísticamente a partir de las 30 mediciones para cada frecuencia); sin embargo estas son menores al tamaño de los puntos. Por otro lado se aprecia cómo para la generación más baja, a alta frecuencia es prominente la presencia de ruido eléctrico, con lo cual los puntos de alta frecuencia de la curva de menor G_0 resultan dudosos. Todas las mediciones fueron realizadas con el amplificador de bajo ruido *FEMTO*[®] *DLPCA 200* dispuesto en la ganancia de $1 \cdot 10^6 \text{ V/A}$, la cual posee un ancho de banda de 200 KHz . Por más que en dicha ganancia el ancho de banda es mayor al doble de la mayor frecuencia medida (el límite de alta frecuencia es debido al *lock-in*), las curvas fueron corregidas por posibles cambios en la intensidad de ΔJ debidos al instrumental utilizado. Para realizar dicha calibración se utilizó un resistencia del orden de *gigaOhms*, para poder utilizar la propia salida de voltaje *ac* que posee el *lock-in*. De esta manera se asegura tener una señal de entrada que se sabe es constante, por lo cual cualquier variación en la señal medida será debida al instrumental utilizado. Luego se pueden usar dichas curvas para corregir los valores medidos sobre una muestra.

Como se aprecia en la figura 4.10, a generación alta ambas técnicas tienden a dar curvas constantes en función de la frecuencia, permaneciendo prácticamente paralelas entre sí. Solo a muy alta frecuencia se aprecia una leve caída en la señal, pero manteniéndose ambas curvas paralelas entre sí, y siendo siempre levemente mayor MPG a MPC. Al disminuir en 1 orden de magnitud la generación, se aprecia una caída del mismo orden en la fotocorriente. Para las zonas de baja frecuencia la tendencia es similar al caso en el cual G_0 toma el máximo valor, sin embargo para frecuencias mayores se observa que las curvas tienden a cruzarse. Dicho cruce se da para los puntos de mayor frecuencia, donde el ruido eléctrico hace que dichas curvas tengan un aumento repentino. El mismo tipo de comportamiento es observado en la gráfica de menor valor de G_0 utilizado.

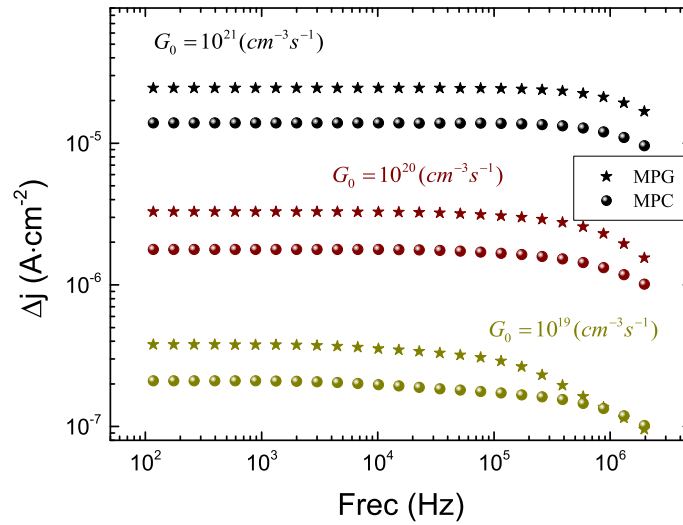


Figura 4.12: Simulaciones numéricas de las técnicas MPG (estrellas) y MPC (círculos) para diferentes valores de G_0 . Todas las simulaciones fueron realizadas a temperatura fija $T = 300K$.

También se realizaron mediciones dejando fija la generación pero variando la temperatura T a la cual se realiza la medición. Dichas mediciones se presentan en la figura 4.11. La generación utilizada es la máxima posible $G_0 = 1 \cdot 10^{21}(cm^{-3}s^{-1})$, y las temperaturas a las cuales se realizaron las experiencias son $T_1 = 153K$ (amarillo), $T_2 = 260K$ (rojo) y $T_3 = 363K$. Nuevamente se utilizan los mismos símbolos para representar las mediciones de MPG (estrellas) y MPC (círculos). Las tendencias observadas en la gráfica son similares a los observados para el caso de variación en G_0 . Para las temperaturas mayores se observan curvas paralelas, siendo mayor la señal de MPG con respecto a MPC. También se aprecia el hecho de que a menores temperaturas las curvas tienden a cruzarse a una frecuencia menor, como en el caso de variación de G_0 . Para comprobar si los comportamientos obtenidos en los experimentos son los esperados a partir de la teoría, se realizaron simulaciones numéricas eligiendo una densidad de estados típica para silicio amorfo hidrogenado, y se realizaron simulaciones tratando de emular las condiciones experimentales impuestas en los experimentos mostrados en las figuras 4.10 y 4.11.

La simulación variando la generación de portadores G_0 es mostrada en la figura 4.12, y los valores elegidos de G_0 coinciden con los usados experimentalmente ($G_0 = 1 \cdot 10^{21}(cm^{-3}s^{-1})$, $G_0 = 1 \cdot 10^{20}(cm^{-3}s^{-1})$ y $G_0 = 1 \cdot 10^{19}(cm^{-3}s^{-1})$). Como se puede apreciar, las tendencias experimentales son reproducidas en las simulaciones numéricas. Se aprecia que para todas las curvas la técnica MPG (estrellas) da valores de ΔJ mayores a los obtenidos por MPC, siendo las curvas prácticamente constantes y paralelas a lo largo de todo el rango de f , excepto para los mayores valores. Para el menor valor de G_0 se aprecia que las curvas tienden a cruzarse, hecho que sin embargo se da para valores de frecuencias mayores a los alcanzables experimentalmente.

También se realizaron simulaciones cuando el parámetro a variarse es la temperatura, utilizando los mismos valores que en el caso experimental ($T_1 = 153K$, $T_2 = 260K$ y $T_3 = 363K$). Dichas simulaciones son mostradas en la figura 4.13.

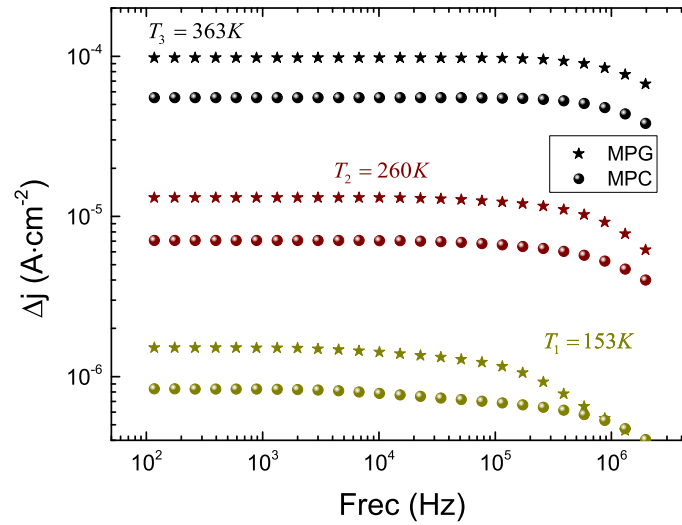


Figura 4.13: Simulaciones numéricas de las técnicas MPG (estrellas) y MPC (círculos) para diferentes valores de T . Todas las simulaciones se realizaron con $G_0 = 1 \cdot 10^{21} (cm^{-3} s^{-1})$.

Una aparente diferencia entre las curvas experimentales y simuladas surge de comparar los valores de densidad de corriente. Se aprecia que las curvas experimentales se extienden sobre un rango de valores levemente diferente al de las curvas simuladas. Sin embargo se debe hacer notar que la densidad de estados elegida no busca reproducir los valores específicos medidos, sino corroborar tendencias ante diversos cambios, como son la frecuencia, la generación de portadores, o la temperatura. La misma consideración puede ser tenida en cuenta al comparar el rango de frecuencias de las curvas, siendo en el caso de las simulaciones un rango más grande al cual no se puede acceder experimentalmente. En la figura 4.14 se muestra la densidad de estados elegida para realizar las simulaciones, mientras que los parámetros utilizados son listados en la tabla 4.1. Dicha densidad de estados posee valores estandares para silicio amorfo hidrogenado, con lo cual no se buscan reproducir exactamente las mediciones, sino corroborar las tendencias vistas en los experimentos.

Habiéndose encontrado comportamientos similares al comparar resultados teóricos y experimentales para los casos mostrados (se realizaron más mediciones experimentales, para más valores de generación y temperaturas, encontrándose resultados similares), se puede asegurar que la configuración experimental propuesta en la sección anterior cumple con todas las condiciones requeridas para llevar a cabo experiencias tanto de la técnica MPG como MPC.

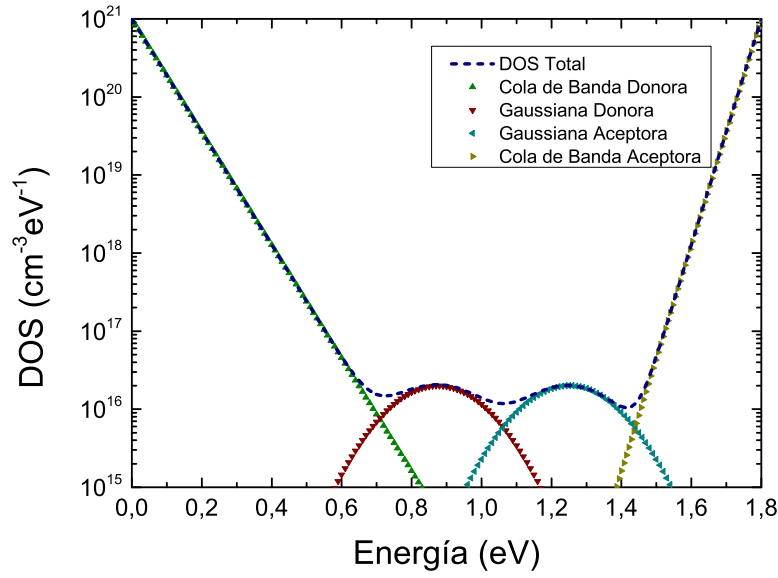


Figura 4.14: Densidad de estados utilizada para realizar las simulaciones numéricas y corroborar las tendencias vistas experimentalmente. En línea punteada azul se muestra la densidad de estados total, mientras que con diferentes triángulos se muestra cada una de las componentes de la DOS total.

Tabla 4.1: Parámetros que definen la densidad de estados utilizados en las simulaciones numéricas. En conjunto con dichos valores se agregan también valores necesarios para correr la simulación numérica, como son los coeficientes de captura y la movilidad de portadores.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$N_V [cm^{-3} eV^{-1}]$	$1 \cdot 10^{21}$	$N_C [cm^{-3} eV^{-1}]$	$1 \cdot 10^{21}$
$T_V [K]$	690	$T_C [K]$	345
$A_d [cm^{-3}]$	$2 \cdot 10^{16}$	$A_a [cm^{-3}]$	$2 \cdot 10^{16}$
$E_d [eV]$	0,85	$E_a [eV]$	1,25
$w_d [eV]$	0,12	$w_a [eV]$	0,12
$c_n [cm^3 s^{-1}]$	$1 \cdot 10^{-8}$	$c_p [cm^3 s^{-1}]$	$1 \cdot 10^{-8}$
$\mu_n [s^{-1} V^{-1} cm]$	10	$\mu_p [s^{-1} V^{-1} cm]$	1

$$\begin{aligned}
 N(E) = & N(E_V) e^{\frac{-E}{k_b T_V}} + N(E_C) e^{\frac{-(E-E_C)}{k_b T_C}} \\
 & + \frac{A_d}{w_d \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_d)^2}{2w_d^2}} + \frac{A_a}{w_a \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_a)^2}{2w_a^2}}
 \end{aligned}$$

4.4. Conclusiones

En el presente capítulo se estudió en detalle la técnica *red fotogenerada modulada* propuesta por Hattori *et al.* en 1993 [58]. El objetivo propuesto por Hattori *et al.* era obtener una mejor precisión en la estimación de la longitud de difusión de fotoportadores. Asimismo, lograron identificar que con

esta técnica se podía testear la hipótesis de transporte ambipolar, la cual es requerida por la técnica SSPG, pero no permite ser corroborada.

Al realizar el análisis teórico se pudo determinar la presencia de tres componentes de fotocorriente, una de naturaleza continua o *dc*, y las otras dos de naturaleza oscilante, una a la frecuencia de modulación ω , y la otra en la segunda componente armónica 2ω . La relación de intensidades entre las señales a frecuencias ω y 2ω es de un factor 1/4, siendo la de frecuencia ω la de mayor módulo. Es válido notar que un análisis teórico semejante no había sido reportado en los trabajos previos realizados sobre esta técnica, y nos permitió elaborar un trabajo publicado en la revista *Physica Status Solidi (A)* [81].

En la búsqueda de obtener una correcta medición de ambas componentes oscilantes, las cuales pueden ser detectadas usando amplificadores *lock-in*, se pudo identificar un problema inherente a la configuración propuesta originalmente por Hattori *et al.* En dicha propuesta se utiliza un modulador electro-óptico con el fin de rotar la polarización lineal del haz *débil*, mientras la polarización lineal del haz *fuerte* permanece fija. Un análisis matemático de dicha suposición efectivamente logra dar con la generación de portadores $G(x, t)$ propuesta por Hattori *et al.* Sin embargo, un estudio de la forma en la cual opera el modulador electro-óptico muestra que dicha rotación no se realiza como es necesario para generar $G(x, t)$, sino que, como se mostró en la figura 4.4, para pasar de una polarización lineal vertical a una horizontal se transcurren etapas de polarizaciones elípticas y circulares no incluidas en la deducción de $G(x, t)$. Como se mostró, para rotar *linealmente* la polarización se puede utilizar una lámina de cuarto de onda que retarde la fase del haz *débil*, sin embargo en ambos casos se obtiene un perfil de intensidades que tiende a mover los nodos y antinodos a medida que se cambia la intensidad del perfil de interferencia. Éste es un efecto no deseado en esta técnica (aunque podría dar origen a una nueva técnica), pues la hipótesis utilizada es la de un perfil de intensidades que cambia su intensidad manteniendo los nodos y antinodos fijos en la coordenada x .

Para subsanar este inconveniente se propuso una nueva configuración experimental que corrige dicho problema, y el cual es válido para valores pequeños de ΔV , de manera tal de poder usar $\sin(\varphi) \approx \varphi$ como única aproximación. En la búsqueda de esta nueva configuración también se logró proponer una manera de calibrar correctamente el nivel de *gain* del modulador electro-óptico, del cual no se contaba con ningún protocolo para definir el valor correcto a colocar.

La nueva configuración propuesta fue puesta a prueba tanto a partir de simulaciones numéricas como realizando experimentos, y se obtuvieron resultados satisfactorios tanto en la medición de MPG como en la medición de la técnica MPC, la cual puede ser medida con el mismo arreglo experimental obstruyendo el haz *débil*.

Al confirmar que este nuevo arreglo experimental permite emplear las técnicas MPG y MPC, en el capítulo 6 se mostrará cómo se puede lograr un espectroscopía de la densidad de estados basada en ambas técnicas.

Capítulo 5

Método de red oscilante de fotoportadores, OPG

5.1. Introducción

Como se vio en el capítulo anterior dedicado a la Red Modulada de Fotoportadores, rotar la polarización de un haz de luz a frecuencias altas puede ser complicado. Vimos que para lograr el perfil de intensidades necesarios en MPG la configuración usual de la figura 4.2 puede llevar a un corrimiento de los antinodos debido a una diferencia de fase que aparece entre los haces. Para corregir dicho efecto propusimos cambiar el arreglo experimental, lo cual permitió una correcta generación del perfil de intensidades requerido. Sin embargo, dicho cambio en la configuración experimental complica la implementación de todas las técnicas juntas sobre la misma muestra.

Una alternativa que ideamos para no tener problemas con las altas frecuencias y trabajar con la configuración usual de SSPG usada en el capítulo 3, es utilizar el modulador electro-óptico (M.E.O.) como modulador de fase en lugar de hacerlo para rotar la polarización. Para ello rotamos el modulador sobre su eje de modo que los ejes del cristal birrefringente coincidan con el vector polarización del haz incidente (el cual en nuestro caso es siempre vertical). En la configuración utilizada, mostrada en la figura 5.2, solo el haz débil (haz I_2) pasa a través del modulador, mientras que el haz fuerte (haz I_1) incide directamente. De esta manera se logra utilizar el M.E.O. como un modulador de fase sin que se alteren las polarizaciones de los haces, lo cual soluciona el problemas de las altas frecuencias.

Al tener una diferencia de fases que depende del voltaje aplicado al M.E.O. se produce el efecto de mover controladamente el patrón de interferencias entre los contactos sobre la muestra. Como se analizará en subsiguientes secciones, si la onda enviada al M.E.O. es una señal periódica triangular, el efecto neto es el de una onda que durante la primera mitad del período avanza con una velocidad definida y constante, mientras que durante la segunda parte del período retrocede con la misma velocidad, dando un perfil oscilante. Es debido a este hecho que denominamos a esta nueva técnica experimental *Red Oscilante de Fotoportadores* [82].

Un método similar basado en el empleo de una red oscilante había sido propuesto previamente por Petrov *et al.* [83] para estudiar materiales fotorefractivos, y fue denominado *ac photo-*

electromotive force. El método también fue esporádicamente usado para el estudio de silicio amorfo [84, 85, 86]. Una de las principales características de la configuración experimental planteada en dichos trabajos es utilizar una amplitud de oscilación mucho más pequeña que el período de la red de interferencia. Esto se debe a que de no realizar dicha aproximación la expresión resultante para la generación de portadores $G(x, t)$ (y por ende, de las poblaciones de electrones y huecos libres $n(x, t)$ y $p(x, t)$) resulta muy compleja para ser tratada matemáticamente.

La propuesta que se realiza en esta Tesis busca cambiar dicha condición. La amplitud de la oscilación se ajustará a media longitud de onda de la interferencia, mientras que la velocidad de movimiento de la red se hará de manera constante (en cada uno de los medios períodos), como ya fue comentado. Esto se logra utilizando una onda triangular para la tensión que se envía al modulador, con lo cual se evita hacer la aproximación de pequeña amplitud de oscilación antes mencionada, para así trabajar con una expresión analítica exacta como se verá en la sección 5.2.

Otra diferencia con respecto a los trabajos realizados en el pasado utilizando redes oscilatorias para estudiar materiales amorfos concierne a la teoría utilizada para estudiar la técnica. Los trabajos previos no utilizan la teoría estadística de Simmons y Taylor [74] analizada en la sección 2.4, sino que utilizan parámetros fenomenológicos para dar cuenta de los términos de recombinación. El desarrollo realizado en esta Tesis incluye los términos de recombinación, los cuales introducen la densidad de estados en el análisis. Esto permite tener un mayor conocimiento de la física del problema y, como se mostrará en las futuras secciones, permite analizar en detalle la evolución de cantidades de difícil conocimiento experimental, que permitirán obtener un mayor entendimiento de la física relacionada con los métodos fotoconductivos.

Antes de pasar al análisis teórico y las mediciones experimentales, se debe hacer notar que un efecto similar se produce cuando interfieren dos ondas de diferentes frecuencias. En este caso lo que ocurre es que el perfil de interferencia se mueve con velocidad constante en una dirección. Dicha técnica fue propuesta por Haken *et al.* en 1995 [59] y resulta de carácter *dc* debido a que la corriente que se genera por el movimiento del perfil de intensidades es siempre en el mismo sentido. La técnica propuesta en este capítulo es de carácter oscilante, pero durante la primera mitad del período es esperable que los portadores de carga se muevan con rapidez constante en la misma dirección que la iluminación, lo cual equivale al estado estacionario estudiado por Haken *et al.* Por lo tanto durante este primer semiperíodo se generará una corriente estacionaria, *inclusive en ausencia de campo eléctrico externo aplicado* [59, 79], la cual denominaremos j_+ (por llamarlo de forma arbitraria). Cuando se invierte el sentido de movimiento de la red emerge un estado transitorio, durante el cual los portadores se reacomodan para seguir el movimiento de la iluminación en la otra dirección. Una vez alcanzado el nuevo estado estacionario, en un tiempo del orden de τ_{diel} , se generará una corriente j_- que circulará en sentido inverso, por la segunda mitad del período. Es por esto que podemos denominar a la técnica OPG como la versión *ac* de la técnica MGT propuesta por Haken *et al.*. En este caso la combinación de corrientes circulando en una dirección durante una mitad de período, más otra corriente de igual *módulo* pero sentido opuesto durante la segunda mitad, harán que la corriente en función del tiempo sea una curva tipo *escalón*. Si una señal de esas

características es enviada a un amplificador *lock-in*, este da como respuesta una lectura

$$\Delta j_{OPG} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} (\Delta j_{+\omega} - \Delta j_{-\omega}) \quad , \quad (5.1)$$

el cual será explicado con más detalle en la sección 5.2.

En secciones subsiguientes se analizarán las diferencias y similitudes entre ambas versiones del experimento, como así también sus ventajas y desventajas.

5.2. Análisis teórico

Al igual que en los casos anteriores, el análisis de el Método de Red Oscilante de Fotoportadores comienza con las ecuaciones de transporte, las cuales serán trabajadas de la misma manera que en los casos anteriores. Es por esto que los términos de recombinación serán tratados a partir de la densidad de estados y de las funciones de ocupación, en conjunto con los coeficientes de emisión y captura para electrones y huecos. En cuanto a la función de generación, en esta configuración depende tanto del espacio como del tiempo, pues como se mencionó en la introducción la idea de esta técnica es crear un perfil de interferencia que se mueve a velocidad constante en una dirección durante la primera mitad del período y retrocede con la misma velocidad durante la segunda mitad. Esto se puede expresar en forma matemática de la siguiente manera:

$$G_{\pm}(x, t) = G_0 + \Delta G \cos(kx \pm \omega t) = G_0 + \Re \left[\Delta G e^{i(kx \pm \omega t)} \right] \quad , \quad (5.2)$$

donde el signo \pm significa tomar el signo $+$ para la primera mitad del período, y el signo $-$ para la segunda mitad. Esta función de generación de portadores es lograda enviando una señal triangular a un modulador electro-óptico colocado adecuadamente; los detalles de dicho arreglo experimental son dados en la siguiente sección.

Para proceder con el desarrollo teórico recordamos que uno de los haces se atenúa de forma tal que se cumpla la relación $I_{debil} \ll I_{fuerte}$, con lo cual se puede suponer que las cantidades $n(x, t)$ y $p(x, t)$ tendrán la misma forma funcional, pero con libertad de un factor de fase. Luego procederemos de igual forma que lo hecho para los capítulos 3 y 4 para obtener las funciones de recombinación en términos de $n(x, t)$, $p(x, t)$ y $N(E)$.

También es válido notar que la forma funcional de $G(x, t)$ dada en (5.2) tiene varias similitudes con la derivada para la técnica MPG tratada en la sección anterior, ecuación (4.2). En dicho caso la modulación de las interferencias podía ser vista como la suma de una interferencia estacionaria (como la tratada en SSPG, capítulo 3) más dos ondas viajeras que viajan en sentidos opuestos. En este caso, la red oscilante buscamos describirla por una onda viajera para la primera mitad del período, y la misma onda viajando con sentido opuesto (lo cual se puede representar matemáticamente cambiando el signo de la frecuencia de modulación ω) durante la segunda mitad del período. De esta manera es esperable que gran parte del desarrollo teórico presentado en el capítulo 4 dedicado a MPG pueda ser utilizado para describir matemáticamente los efectos de tener una generación del tipo (5.2). Por simplicidad resolveremos las ecuaciones para el caso en el cual la onda se mueve en

una dirección; para obtener los resultados en el otro sentido se debe cambiar ω por $-\omega$.

Siguiendo el procedimiento utilizado en los capítulos 3 y 4, buscaremos escribir las funciones n , p , ξ , R y f en la forma funcional debida a $G(x, t)$, en particular, la función de ocupación se podrá escribir como sigue:

$$f(x, t) = f_0 + \Re e \left\{ \Delta f e^{i(kx + \omega t)} \right\} , \quad (5.3)$$

la cual debe cumplir la condición

$$\frac{df(x, t)}{dt} = c_n n(x, t) + e_p(E) - f(x, t) \left[c_n n(x, t) + c_p p(x, t) + e_n(E) + e_p(E) \right] , \quad (5.4)$$

de acuerdo a los trabajos realizados por Shockley-Read y Hall [40, 41]. De dicha ecuación se puede obtener la parte estacionaria de $f(x, t)$:

$$f_0(E) = \frac{c_n n_0 + e_p(E)}{c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)} ,$$

cuya deducción fue hecha en la sección 2.4. El término Δf se puede desarrollar según:

$$\Delta f(E, x, t) = \frac{1}{2} \Delta f e^{i(kx + \omega t)} + \frac{1}{2} \Delta f^* e^{-i(kx + \omega t)} ,$$

es decir que se obtiene la parte real de un número complejo sumándole su complejo conjugado y dividiendo por 2. De la misma manera para $\Delta n(x, t)$ y $\Delta p(x, t)$ se tiene

$$\begin{aligned} \Delta n(x, t) &= \frac{1}{2} \Delta n e^{i(kx + \omega t)} + \frac{1}{2} \Delta n^* e^{-i(kx + \omega t)} , \\ \Delta p(x, t) &= \frac{1}{2} \Delta p e^{i(kx + \omega t)} + \frac{1}{2} \Delta p^* e^{-i(kx + \omega t)} . \end{aligned}$$

Si se utilizan dichas ecuaciones y se emplea (5.4) se obtiene:

$$\begin{aligned} i\omega \Delta f &= c_n \Delta n - \Delta f (c_n n_0 + c_p p_0 + e_n + e_p) - f_0 (c_n \Delta n + c_p \Delta p) \Rightarrow \\ \Delta f (i\omega + \tau^{-1}) &= c_n \Delta n - f_0 (c_n \Delta n + c_p \Delta p) \Rightarrow \\ \Delta f &= \frac{c_n (1 - f_0) \tau}{(1 + i\omega \tau)} \Delta n - \frac{c_p f_0 \tau}{(1 + i\omega \tau)} \Delta p , \end{aligned} \quad (5.5)$$

en la cual se definió $\tau^{-1} = c_n n_0 + c_p p_0 + e_n(E) + e_p(E)$.

Para la otra componente de la base $e^{-i(kx + \omega t)}$ se obtiene de igual manera

$$\Delta f^* = \frac{c_n (1 - f_0) \tau}{(1 - i\omega \tau)} \Delta n^* - \frac{c_p f_0 \tau}{(1 - i\omega \tau)} \Delta p^* , \quad (5.6)$$

que es el complejo conjugado de la ecuación anterior.

De igual manera se calcula la expresión para el campo eléctrico interno a partir de la ecuación de Poisson:

$$\frac{d\xi_{\text{int}}(x, t)}{dx} = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \left\{ \begin{array}{l} p(x, t) + \int_{E_v}^{E_c} [1 - f(E, x, t)] N^{DON}(E) dE \\ -n(x, t) - \int_{E_v}^{E_c} f(E, x, t) N^{ACC}(E) dE \end{array} \right\}, \quad (5.7)$$

en la cual se puede escribir el lado izquierdo en la forma funcional debida a (5.2) y realizar la derivada, mientras que del lado derecho se emplea la forma funcional ya derivada para $f(E, x, t)$. Haciendo esto resulta:

$$\Delta \xi = \frac{iq}{k \epsilon \epsilon_0} [(1 + Q^-) \Delta n - (1 + Q^+) \Delta p],$$

$$\Delta \xi^* = \frac{-iq}{k \epsilon \epsilon_0} [(1 + Q^-)^* \Delta n^* - (1 + Q^+)^* \Delta p^*],$$

en las cuales por comodidad se definieron las funciones

$$Q^- = c_n \int \frac{(1 - f_0) \tau}{1 + i\omega \tau} N dE \quad ; \quad Q^+ = c_p \int \frac{f_0 \tau}{1 + i\omega \tau} N dE.$$

El siguiente paso es realizar el mismo tipo de procedimiento para los términos de recombinación, de manera tal de expresar todo en términos de n , p y la densidad de estados.

Al utilizar las expresiones para $n(x, t)$ y $\frac{\partial n(x, t)}{\partial t}$:

$$\begin{aligned} \Delta n(x, t) &= \frac{1}{2} \Delta n e^{i(kx + \omega t)} + \frac{1}{2} \Delta n^* e^{-i(kx + \omega t)} \Rightarrow \\ \frac{d\Delta n(x, t)}{dt} &= i\omega \left[\frac{1}{2} \Delta n e^{i(kx + \omega t)} - \frac{1}{2} \Delta n^* e^{-i(kx + \omega t)} \right], \end{aligned}$$

e igualmente para $p(x, t)$, todas las funciones que aparecen en la ecuación general de transporte deducida en el *Apéndice A* se reducen a expresiones para n , p y la densidad de estados. Reagrupando se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} \left[i(\omega - k\mu_n \xi_{ext}) + \frac{1}{\tau_{nn}} + k^2 D_n + \frac{1+Q^-}{\tau_{dn}} \right] \Delta n + \left[\frac{1}{\tau_{pn}} - \frac{1+Q^+}{\tau_{dn}} \right] \Delta p = \Delta G \\ \left[i(\omega + k\mu_p \xi_{ext}) + \frac{1}{\tau_{pp}} + k^2 D_p + \frac{1+Q^+}{\tau_{dp}} \right] \Delta p + \left[\frac{1}{\tau_{np}} - \frac{1+Q^-}{\tau_{dp}} \right] \Delta n = \Delta G \end{cases}, \quad (5.8)$$

en la cual se definieron las siguientes funciones:

$$\frac{1}{\tau_{nn}} = c_n \int \left(1 - \frac{(c_n n_0 + e_n) \tau}{1 + i\omega \tau} \right) (1 - f_0) N(E) dE,$$

$$\frac{1}{\tau_{np}} = c_n \int \frac{(c_p p_0 + e_p) \tau}{1 + i\omega \tau} (1 - f_0) N(E) dE,$$

$$\frac{1}{\tau_{pn}} = c_p \int \frac{(c_n n_0 + e_n) \tau}{1 + i\omega \tau} f_0 N(E) dE,$$

$$\frac{1}{\tau_{pp}} = c_p \int \left(1 - \frac{(c_p p_0 + e_p) \tau}{1 + i\omega\tau} \right) f_0 N(E) dE \quad ,$$

$$\tau_{dn} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{q\mu_n n_0} \quad , \quad \tau_{dp} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{q\mu_p p_0} \quad .$$

Todas las integrales están evaluadas entre E_V y E_C , se ha denominado $\tau^{-1} = c_n n_0 + c_p p_0 + e_n + e_p$ y los subíndices 0 denotan las cantidades bajo generación estacionaria G_0 .

De esta manera, se encuentra que dicho sistema es equivalente a haber tomado solo uno de los términos que componía el sistema (4.12), en este caso es el equivalente a haber tomado el término $+\omega$ de la sumatoria que aparecía en (4.12), como se anticipó anteriormente.

Cálculo de la corriente

Teniendo en cuenta los resultados de Stepanov [79] mostrados en el capítulo 4 para calcular la corriente de MPG, solo consideraremos la corriente debida a la componente de arrastre, con lo cual su expresión es:

$$j(t) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} [q\mu_n n(x,t) + q\mu_p p(x,t)] [\xi_{ext} + \xi_{int}(x,t)] dx = j_0 + \Delta j(t) \quad ,$$

en la cual se pasó a integrar en un solo período, lo cual es válido en el caso de que el espacio entre electrodos L_x sea mucho mayor a Λ [79]. El término estacionario j_0 es equivalente a $j_0 = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \xi_{ext}$, mientras que el término Δj es igual a:

$$\Delta j(t) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} [q\mu_n \Delta n(x,t) + q\mu_p \Delta p(x,t)] \xi_{int}(x,t) dx = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} \Delta j_{dr}(x,t) dx \quad . \quad (5.9)$$

Las cantidades $\Delta n(x,t)$ y $\Delta p(x,t)$ se obtienen a partir del sistema lineal de ecuaciones (5.8). Una vez conocidas estas, se puede calcular la integral de la corriente de arrastre como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} \Delta j_{dr}(x,t) dx &= \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} \left[\frac{q}{2} (\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) e^{i(kx+\omega t)+} \right] \times \frac{1}{2} \left[\begin{array}{l} \Delta \xi e^{i(kx+\omega t)-} \\ \Delta \xi^* e^{-i(kx+\omega t)} \end{array} \right] dx \\ &= \frac{q}{4} [(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \times \Delta \xi^* + (\mu_n \Delta n^* + \mu_p \Delta p^*) \times \Delta \xi] \quad , \end{aligned} \quad (5.10)$$

en la cual el producto $[\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p] e^{i(kx+\omega t)} \times \Delta \xi e^{i(kx+\omega t)}$ se anula al integrar.

Si se denomina $\Delta \sigma = q(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p)$, la ecuación anterior se reescribe como:

$$\Delta j_{\omega} = \frac{1}{2} \Re e (\Delta \sigma \times \Delta \xi^*) \quad , \quad (5.11)$$

la cual a simple vista no posee ninguna dependencia temporal, pues dicha dependencia se simplificó al multiplicar las conductividades por el campo eléctrico conjugado en (5.10). Sin embargo, se debe

recordar que todo el procedimiento se realizó teniendo en cuenta que la onda viaja en una sola dirección, y se debe recordar que esto ocurre solo para la primera mitad del período temporal. Durante la segunda mitad de dicho período la onda viaja en el otro sentido, con lo cual la ecuación (5.11) se puede generalizar como:

$$\Delta j_{\pm\omega} = \frac{1}{2} \Re e (\Delta \sigma_{\pm} \times \Delta \xi_{\pm}^*) \quad . \quad (5.12)$$

Esta ecuación implica que como función del tiempo se tienen dos valores constantes de corriente, uno mientras la onda viaja en una dirección y otro cuando la onda vuelve, lo cual puede ser representado como una función escalón. Este hecho fue corroborado experimentalmente como se aprecia en la figura 5.1.

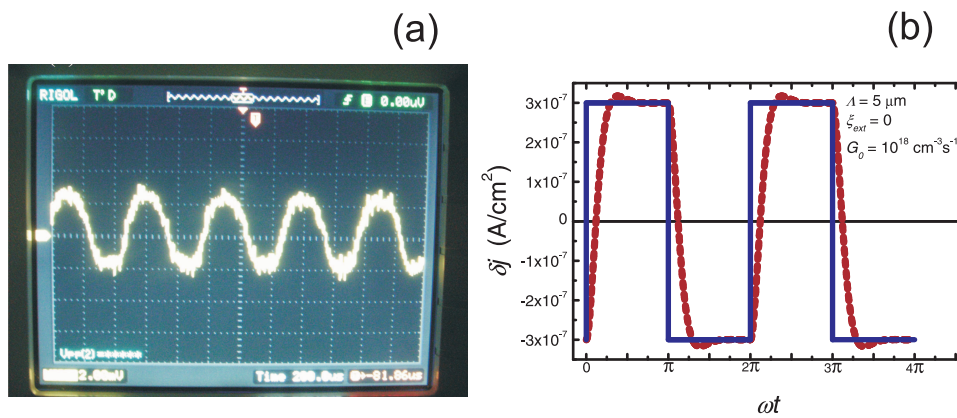


Figura 5.1: Medición (a) y simulación (b) de la fotocorriente generada con la técnica OPG en función del tiempo para una frecuencia fija y en ausencia de campo externo. En la figura (b) se observan dos curvas, la línea sólida azul es una función escalón de frecuencia $f = 2\text{ KHz}$, mientras que la curva roja punteada se debe al efecto de hacer pasar dicha función escalón por un filtro de segundo orden de ancho de banda igual a 7 KHz .

Para poder visualizar dicha fotocorriente se usó un osciloscopio *Rigol* [®]. El experimento consistió en hacer incidir sobre la muestra una intensidad de luz de la forma dada por la ecuación (5.2) y detectar la corriente generada en ausencia de campo eléctrico externo. Para que dicha señal pueda ser detectada se tuvo que amplificar varios órdenes de magnitud, lo cual conlleva inconvenientes con el ancho de banda. La señal fotografiada del osciloscopio poseía una frecuencia de 2 KHz y una ganancia de $1 \cdot 10^9$ cuyo ancho de banda era 7 KHz (pues se utilizaba el amplificador Femto en la ganancia de 1×10^8 más un segundo amplificador $\times 10$ que es parte del *lock-in* Stanford Research). A pesar del ruido presente se puede visualizar que la forma de la señal no es perfectamente escalonada. Sin embargo, dicha forma se ajusta muy bien al resultado simulado de hacer pasar una onda cuadrada de 2 KHz (línea sólida de la figura 5.1 (b)) por un filtro de segundo orden cuyo ancho de banda es 7 KHz (línea punteada de la figura 5.1 (b)). Por lo tanto pudimos confirmar experimentalmente el resultado teórico deducido en la ecuación (5.12).

Teniendo en cuenta que se utilizará un amplificador de tipo *lock-in* para medir esta fotocorriente en los experimentos a realizarse en las secciones posteriores, y que dicho *lock-in* mide la primer armónica de la onda cuadrada, el ruido y la deformación presentes en la figura 5.1 (a) no afectará dicha medición. En la siguiente sección se mostrarán los resultados experimentales de medir dicha

corriente en función de ω para diferentes condiciones experimentales.

5.3. Resultados experimentales

Antes de proceder a mostrar los resultados experimentales, se analizará en detalle el arreglo experimental usado. El esquema experimental se muestra en la figura 5.2.

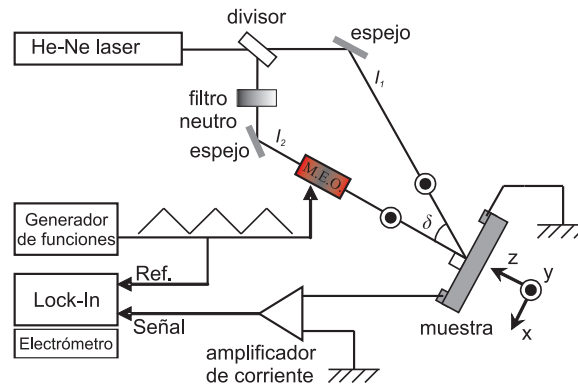


Figura 5.2: Esquema de muestra de la configuración experimental utilizada para estudiar la técnica OPG, las siglas MEO significan en este caso *modulador electro-óptico*

En este caso cabe recalcar dos diferencias notorias con respecto a los arreglos experimentales anteriores. En primer lugar el modulador electro-óptico, si bien se encuentra en la misma posición que en el caso de SSPG (figura 3.1) difiere en cuanto al modo en que se lo emplea. Esto se debe a que en este caso queremos usar el M.E.O. como un modulador de fase. Para esto, los ejes característicos del cristal birrefringente que conforma el M.E.O. deben colocarse vertical y horizontalmente, a diferencia de la configuración de *modulador de intensidad* en la cual se los colocaba a 45° con respecto a la vertical. De esta manera, recordando que la polarización con la cual ingresa el haz al modulador es vertical, el modulador no puede cambiar la polarización de este haz, sino sólo agregar un retardo o adelanto de fase.

La segunda diferencia es que en este esquema se trabaja en configuración de *corto circuito*. La corriente que se genera es amplificada utilizando un amplificador de corriente de bajo ruido. La salida del amplificador es un voltaje que es leído por un amplificador *lock-in*, el cual leerá el primer armónico de la onda cuadrada descrita anteriormente en la ecuación (5.1).

Las muestras utilizadas en los experimentos fueron depositadas según los procedimientos descritos en la sección 2.1, siendo intrínsecas y de un micrón de espesor. La composición de gases durante la deposición fue 3% SiH_4 y 97% Ar , a una presión de 0.3 Torr. y una potencia de *rf* de 2 W. El gap óptico de las mismas fue medido con espectroscopía de elipsometría, dando un valor de 1.7 *eV*. Pevio a las mediciones las muestras fueron sometidas a un proceso de *light-soaking* para evitar la degradación durante los experimentos, tal como se explicó en la sección 4.3.2.

A continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos.

Las siguientes mediciones se realizaron utilizando una relación entre haces $I_2/I_1 \approx 1/20$ para asegurar un régimen de pequeña perturbación. Por otro lado, cada punto del gráfico es un promedio

de 90 mediciones sucesivas separadas por un segundo. El error estadístico asociado es demasiado pequeño para ser mostrado en los gráficos.

En la figura 5.3 se muestran las mediciones de la densidad de corriente de OPG como función de la frecuencia angular ω aplicada al modulador electro-óptico. Esta primera imagen nos da una idea de cual es el tipo de curvas que se tiene en las mediciones de OPG. Como se aprecia, las curvas comienzan desde valores cercanos a 0 para muy baja frecuencia, aumentan con la frecuencia, hasta llegar a un valor máximo, para luego comenzar a descender. Este comportamiento será explicado en la sección 5.4.

En dicha gráfica se muestran dos mediciones, una realizada en la configuración de corto circuito, y otra realizada con un campo externo aplicado de $40 \frac{V}{cm}$. Como se aprecia, para campos externos pequeños las señales son indistinguibles dentro del error experimental. El valor de generación de portadores utilizado en esta medición fue $G_0 = 4 \times 10^{20} cm^{-3} s^{-1}$, mientras que el valor del período de interferencias fue $\Lambda = 8,6 \mu m$.

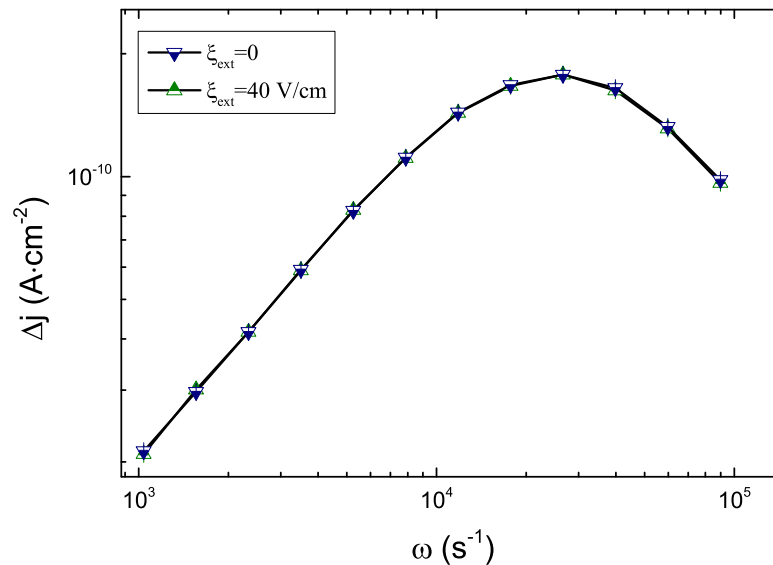


Figura 5.3: Densidad de corriente de OPG en función de la frecuencia angular aplicada al M.E.O., primero para el caso de configuración de corto circuito (triángulos hacia abajo azules) y para un campo externo de 40 V/cm (triángulos hacia arriba verdes).

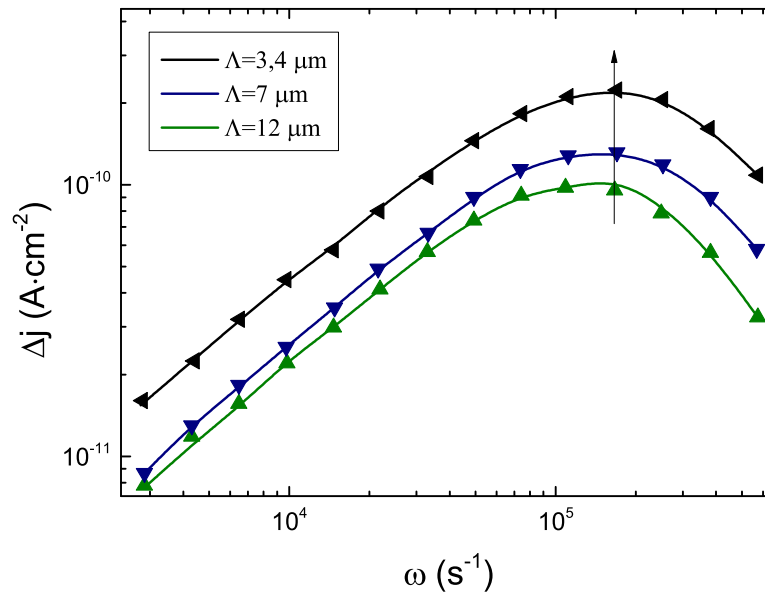


Figura 5.4: Densidad de corriente de OPG en función de la frecuencia angular aplicada al M.E.O., para diferentes valores de período de red Λ . La generación de portadores se mantuvo fija a $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ y se utilizó configuración de cortocircuito. Las líneas y la flecha son guías visuales

La figura 5.4 muestra las mediciones realizadas para diferentes valores del período de interferencia Λ . En este caso la medición se llevó a cabo en la configuración de corto circuito, a una generación fija $G_0 = 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Se aprecia aquí la influencia de aumentar o disminuir el período de interferencia. Las curvas tienden a aumentar su señal, dejando fija la frecuencia para la cual se obtiene el máximo de la curva (la cual denominaremos ω_{max}), a medida que se disminuye la distancia entre las franjas de interferencia.

Por último, en esta sección se muestra qué ocurre experimentalmente cuando el parámetro a variar es la generación de portadores. Para esto se fijó el período en $\Lambda = 20 \mu\text{m}$, y se dispuso configuración de corto circuito. Como se aprecia en la figura 5.5, a diferencia de lo observado cuando se comparaban curvas con diferentes períodos, al variar la generación se aprecia que un aumento de ésta no sólo conlleva un aumento del máximo valor de la curva, sino también un aumento de la frecuencia a la cual esto ocurre. A diferencia de la figura 5.4, para un dado ω menor a ω_{max} aumentar la generación de portadores no implica que aumente la señal, sino que como se ve en la figura 5.5 todas las curvas se juntan en una sola para bajas frecuencias. Todas las curvas tienen la misma pendiente, la cual tiene un valor aparente próximo a uno (tener en cuenta que es un gráfico logarítmico en ambos ejes).

Un análisis físico de porqué se observan todas estas tendencias, en conjunto con simulaciones numéricas que avalan dichos resultados experimentales, se presenta en la siguiente sección.

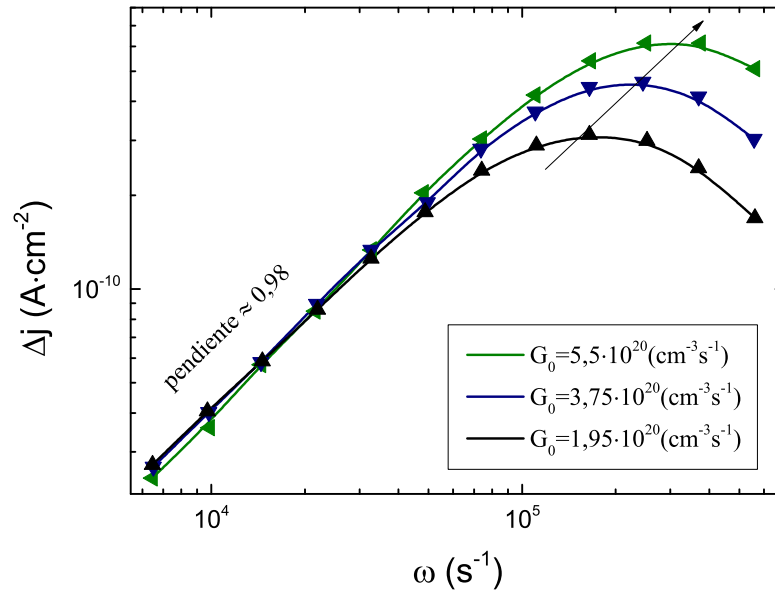


Figura 5.5: Densidad de corriente de OPG en función de la frecuencia angular aplicada al M.E.O., para diferentes valores de generación de portadores. El período de red fue fijado en $\Lambda = 20 \mu\text{m}$ mientras que la configuración utilizada fue corto circuito.

5.4. Simulaciones y discusión

En esta sección se explicará el origen de la señal de OPG, como así también las características principales de las curvas 5.3, 5.4 y 5.5 de la sección 5.3.

Se procederá como en los capítulos anteriores, es decir, para entender la física relacionada con la técnica OPG se estudiarán simulaciones numéricas. Para esto, según la metodología seguida en esta Tesis, es necesario introducir una densidad de estados típica para el a-Si:H y comprobar si las tendencias de las simulaciones son comparables con las mediciones realizadas en la sección 5.3. La densidad de estados seleccionada es típica para silicio amorfo hidrogenado y fue utilizada para realizar las simulaciones del capítulo 4 dedicado a la técnica MPG. Una imagen de la misma se puede apreciar en la figura 4.14 mientras que sus parámetros típicos se encuentran listados en la tabla 4.1. Al ser dicha densidad de estados estándar para silicio amorfo hidrogenado no esperamos que las simulaciones ajusten a los resultados experimentales, sino solo que se respeten las tendencias observadas.

Poder realizar simulaciones numéricas permite conocer la evolución de algunas cantidades inaccesibles desde el punto de vista experimental. El conocimiento de dichas cantidades nos permite un mejor entendimiento de la física relacionada con los fenómenos de transporte. Siguiendo esta línea se presentará a continuación un explicación de la forma típica de las curvas Δj vs ω en OPG.

5.4.1. Origen de la señal de OPG

Una vez fijada la densidad de estados, la solución del sistema de ecuaciones (5.8) permite obtener $\Delta n(x, t)$ y $\Delta p(x, t)$, con los cuales se calculan el campo eléctrico interno $\xi_{int}(x, t)$ y la densidad de corriente $\Delta j(x, t)$. Esta densidad de corriente, luego de integrada a lo largo de un período, da lugar a $\Delta j_{\pm\omega}$ según la ecuación (5.12) y a Δj_{OPG} según la ecuación (5.1). En la figura 5.6 se muestra una simulación de una curva típica de OPG en la cual se señalan tres frecuencias en particular con símbolos en forma de rombo: en azul se ejemplifica un valor de OPG de la zona de *bajas frecuencias*, en rojo se simboliza el máximo de la curva, mientras que en verde un punto de la zona de *altas frecuencias*.

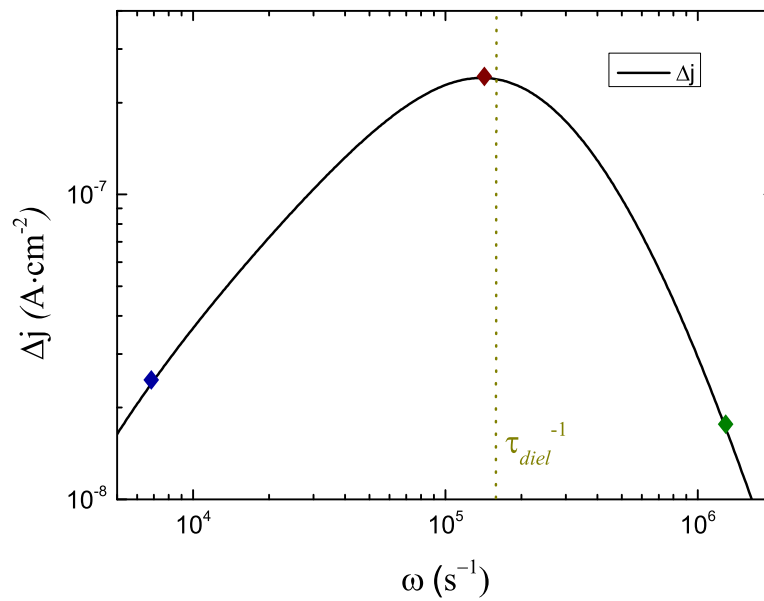


Figura 5.6: Simulación de una curva típica de la densidad de corriente de OPG en función de la frecuencia angular ω . Se simbolizan tres valores de dicha curva con rombos de diferentes colores, en azul se destaca un punto de la curva en la zona de *bajas frecuencias*, el rombo rojo destaca el máximo de la curva, y en verde se destaca un punto de la curva en la zona de *altas frecuencias*. La línea punteada amarilla destaca el valor de τ_{diel}^{-1} .

Teniendo en cuenta estas tres frecuencias se explicará a continuación el origen de la señal de OPG.

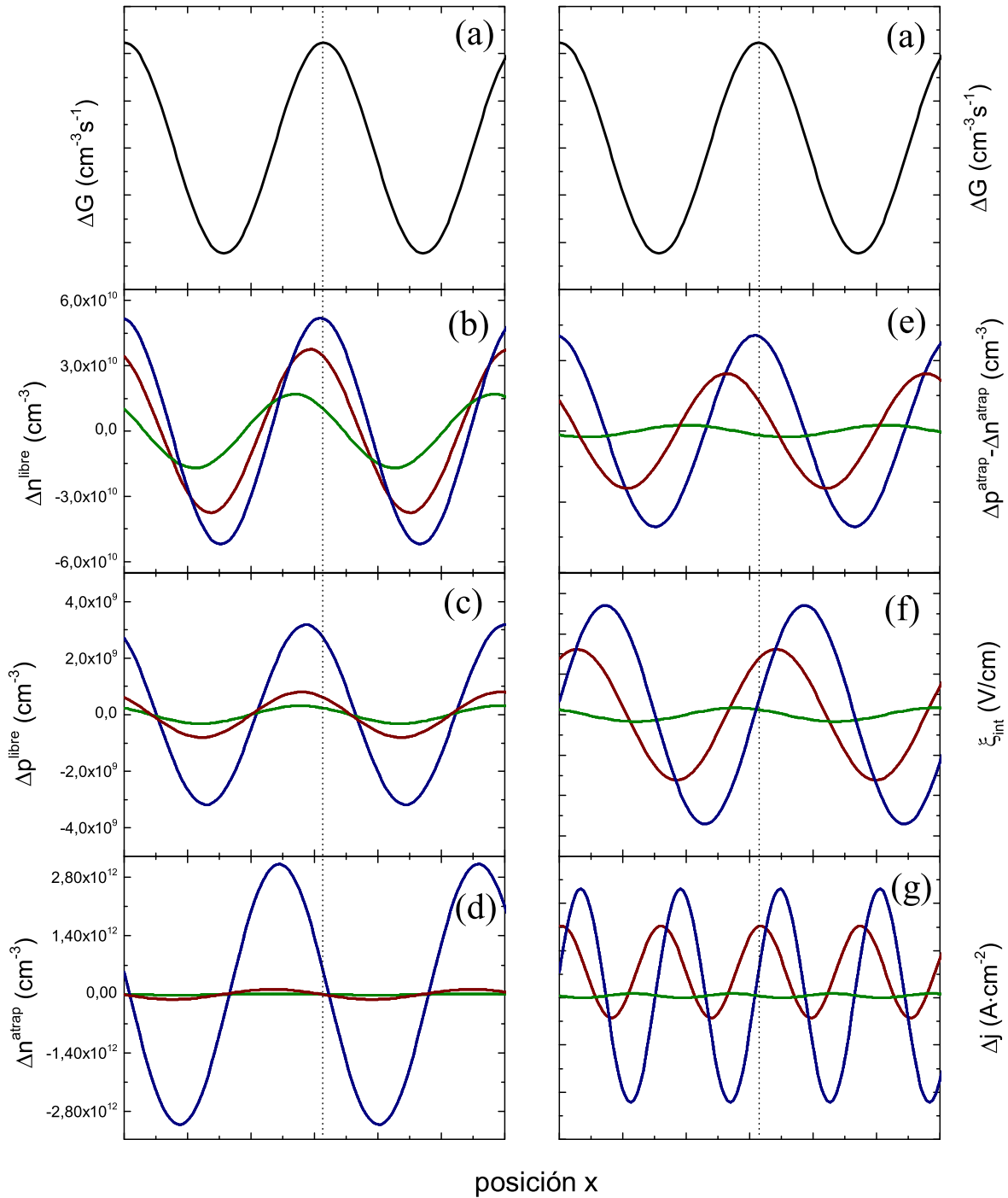


Figura 5.7: Simulaciones numéricas utilizadas para explicar el origen de la señal de las curvas de OPG. Ambas columnas comienzan con la gráfica de la generación ΔG para un instante arbitrario t^* (a). En la columna izquierda las figuras (b) y (c) muestran la distribución de electrones y huecos libres respectivamente, mientras que la gráfica (d) muestra la carga atrapada. La columna de la derecha muestra nuevamente la distribución de carga (e), el campo interno inducido (f) y la corriente generada (g). Todas las curvas se muestran para los tres valores diferentes de frecuencias definidos en la figura 5.6 al instante arbitrario t^* . Una línea negra central simboliza un máximo de la intensidad de luz, común a todas las figuras.

En la figura 5.7(a) se muestra la generación ΔG en función de la posición x entre los contactos

de la muestra, para un instante de tiempo arbitrario t^* . Dicho valor es un tiempo arbitrario, y por comodidad se supone que en ese instante la red se mueve hacia la derecha con velocidad constante. Recordando la definición (5.2), es claro que la intensidad de luz tiene zonas de máxima intensidad y zonas de mínima intensidad. Mediante la línea negra continua se simboliza la generación de portadores, en la cual se aprecian dichos máximos y mínimos, la cual es la misma para todos los casos (a)-(g).

Cada una de las subfiguras (b)-(g) presentes en la figura 5.7 presentan 3 curvas, las cuales hacen referencia a tres valores diferentes de ω marcados con rombos en la figura 5.6 (azul para baja frecuencia $\omega_1 \ll \omega_{max}$, rojo para $\omega_2 = \omega_{max}$ y verde para $\omega_3 \gg \omega_{max}$, el cual representa la zona de alta frecuencia).

Un hecho que puede ser comprobado a partir de las simulaciones es que los electrones son los portadores mayoritarios en silicio amorfo hidrogenado no dopado, como queda evidenciado al comparar las escalas de las figuras (b) y (c). Para $\omega \rightarrow 0$ (curva azul) se puede apreciar que la densidad de portadores libres se encuentra prácticamente en fase con la intensidad de luz, pues sus máximos y mínimos coinciden. Lo mismo ocurre con el caso de la carga atrapada, la cual se muestra en 5.7(c). En un material como el silicio amorfo hidrogenado la densidad de carga atrapada es usualmente mucho mayor que la carga libre [49], con lo cual ésta representa la mayor parte de la carga en exceso, hecho que se puede comprobar de comparar las escalas de las figuras (b) y (d). El campo eléctrico interno se calcula vía la ecuación de Poisson (3.2), y un cálculo directo muestra que dicho campo siempre estará 90° fuera de fase con respecto a la carga atrapada (se puede pensar que el campo es la derivada de funciones sinusoidales para este caso). Tal desfase es mostrado al comparar las figuras (e) y (f) en la segunda columna. La densidad corriente de OPG es el producto de la carga libre por el campo interno. Dicho producto es mostrado en la figura 5.7(g). Como se aprecia, para baja frecuencia el valor medio de la corriente OPG (la integral definida en (5.12)) será 0 debido a que el campo eléctrico (f) y la carga libre (b) se encuentran prácticamente 90° desfasados, con lo cual $\delta j_{OPG} \rightarrow 0$ para $\omega \rightarrow 0$. De esta manera podemos entender porqué los métodos anteriormente estudiados en los capítulos 3 (técnica SSPG) y 4 (el cual incluye las técnicas MPG y MPC) necesitan la presencia de un campo eléctrico externo distinto de 0 para obtener valores de corriente. El desfase de 90° entre los portadores libres y el campo interno inducido impide que la integral de corriente dé valores distintos de 0.

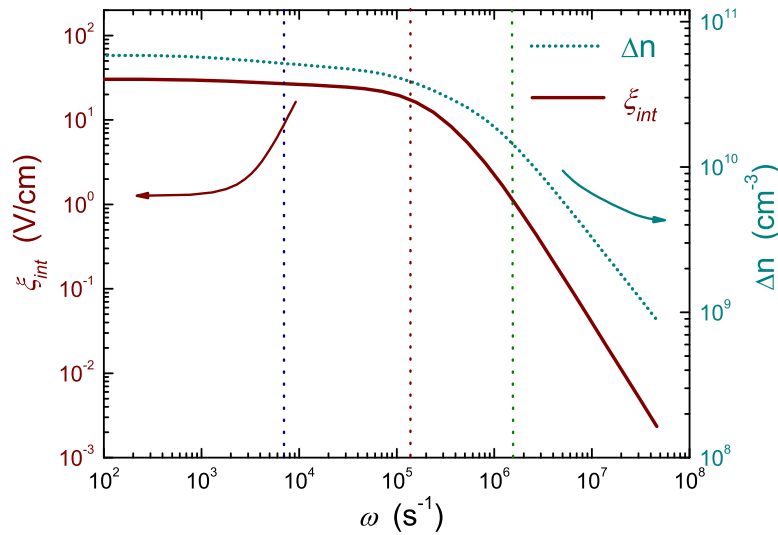


Figura 5.8: Evolución de los valores de campo eléctrico interno ξ_{int} (eje izquierdo) y de la población de electrones libres Δn^{libres} (eje derecho) como función de la frecuencia angular ω . En líneas verticales punteadas se simbolizan las frecuencias de los rombos utilizados en la figura 5.6.

Al incrementarse la frecuencia de oscilación de la red (curvas rojas en la figura 5.7), las cargas comienzan a quedar *detrás* de la red de intensidad de luz. Sin embargo, dicho desfase es más notorio para el caso de la carga atrapada que para el caso de la carga libre (comparar (b) con (e)), debido a que ambas tienen diferentes tiempos de respuesta. Este nuevo desfase entre la carga atrapada y la carga libre implica que el campo eléctrico interno y la carga libre comienzan a estar parcialmente en fase. A medida que aumenta la frecuencia y ambas cantidades disminuyen su diferencia de fase, el valor medio de la corriente comienza a aumentar hasta el punto en el que alcanza su máximo, el cual se grafica en rojo en 5.7(g). Es válido aclarar que dicho valor de ω (al cual denominamos ω_{max}) no implica que la carga libre y el campo interno estén *completamente* en fase. Al aumentarse la frecuencia de oscilación también se produce un efecto de *borrado* de la distribución de portadores, lo cual provoca una disminución de la distribución de carga, y por ende del campo eléctrico interno (curvas verdes en 5.7). Dicho efecto de borrado se debe a que las cargas eléctricas en el interior de la muestra, especialmente las cargas atrapadas, responden con un dado tiempo característico ante cambios en la intensidad de iluminación. Si la oscilación se produce a muy alta frecuencia no le permite a la muestra reacomodar las cargas (lo cual ocurre en un tiempo del orden de τ_{diel}) de manera tal de poder seguir correctamente la iluminación. De esta manera las zonas de baja concentración de portadores se juntan con las zonas de alta concentración de portadores dando lugar a dicho *borrado*. Este efecto es mostrado en la figura 5.8 para el campo eléctrico interno y para la distribución de electrones libres. Es por esto que para $\omega \rightarrow \infty$ las curvas de OPG tienden a 0. Por más que todavía quede margen para que el campo interno y la carga libre estén completamente en fase, los módulos de dichas cantidades decaen mucho debido al efecto de *borrado* de la red de portadores. Un efecto de borrado equivalente para el caso estacionario fue discutido en la sección 3.4 para explicar la forma típica de las curvas de SSPG.

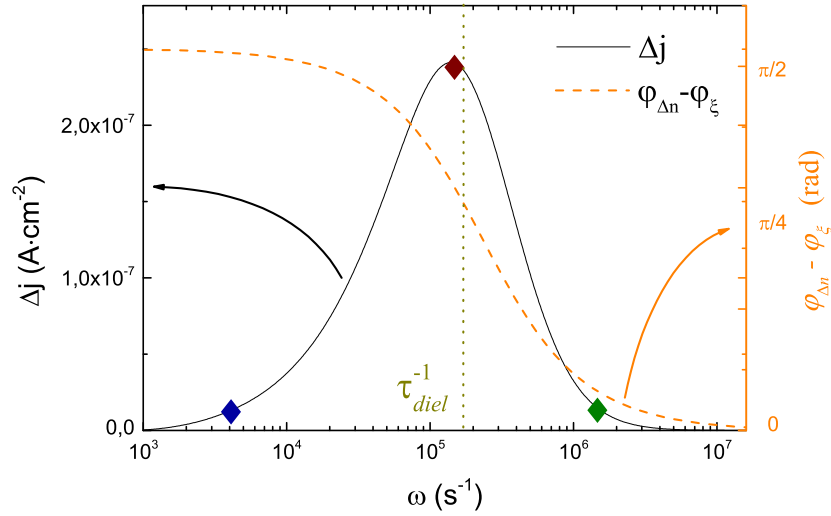


Figura 5.9: Simulación de la evolución de la densidad de corriente Δj en función de la frecuencia angular ω para la técnica OPG (línea sólida negra sobre el eje izquierdo), en conjunto con la evolución de la diferencia de fases entre la carga libre de electrones y el campo eléctrico interno $\varphi_{\Delta n} - \varphi_{\xi_{int}}$ (línea punteada anaranjada sobre el eje derecho).

Un análisis de la forma típica de las curvas de OPG puede ser realizado si se analizan los módulos y las fases de las diferentes cantidades involucradas. En el eje izquierdo de la figura 5.9 se presenta la misma curva típica de OPG utilizada en la figura 5.6, mientras que en el eje derecho se presenta la evolución de la diferencia de fases entre la carga libre $\varphi_{\Delta n}$ y el campo eléctrico interno $\varphi_{\xi_{int}}$. Analizando dicha diferencia de fases, en conjunto con la evolución de los módulos de dichas cantidades (mostrados en la figura 5.8) se puede explicar la forma típica de las curvas de OPG. Para bajas frecuencias (demarcado con un rombo azul) los módulos de Δn y ξ_{int} son máximos, sin embargo la diferencia de fases entre ambos tiende a $\frac{\pi}{2}$, con lo cual el producto entre ambos tiende a 0. Para muy alta frecuencia (rombo verde) la diferencia de fase entre ambos tiende a 0. Sin embargo, debido al efecto de *borrado* explicado anteriormente, los módulos de dichas cantidades son muy pequeños (figura 5.8) provocando un valor de corriente que tiende a 0. En el medio de ambas situaciones, a medida que Δn y ξ_{int} comienzan a estar en fase, y a su vez sus módulos comienzan todavía no comienzan a decaer fuertemente, se obtiene un valor máximo característico (rombo rojo) el cual, como se mencionará en la próxima sección, puede estar vinculado a la inversa de algún tiempo característico de la muestra. En el caso simulado, como se muestra en la figura 5.9, dicho tiempo característico es el tiempo de relajación dieléctrica τ_{diel} .

5.4.2. Máximo característico de las curvas, interpretación de ω_{max}

La frecuencia a la cual se obtiene la máxima señal para una dada curva de OPG, a la cual hemos denominado ω_{max} , claramente se encuentra relacionada con algún tiempo característico de la muestra, el cual se acopla al movimiento de la red oscilante. Los tiempos que podemos considerar en este caso son tres: el tiempo de vida media de los electrones libres τ_n , el tiempo de relajación dieléctrica τ_{diel} , y el tiempo de vida media de pequeña señal, el cual será denominado τ'_n y está relacionado con el tiempo de vida de los electrones libres más los atrapados generados sólo por el

término ΔG de la ecuación (5.2), la cual se denomina *densidad de carga en exceso*. De acuerdo a los trabajos de Li [32] y Hattori [46], esta cantidad se define como sigue:

$$\tau'_n = \frac{\Delta n^{atrap} + \Delta n^{libre}}{\Delta G} = \frac{\Delta n^{tot}}{\Delta G} \quad (5.13)$$

Estos tres tiempos característicos pueden ser calculados en la simulación numérica. En la figura 5.10 se muestra la evolución de ω_{max}^{-1} (estrellas), τ_n (triángulos hacia la derecha), τ_{diel} (triángulos hacia abajo) y τ'_n (triángulos hacia arriba) cuando se varía la generación de portadores G_0 .

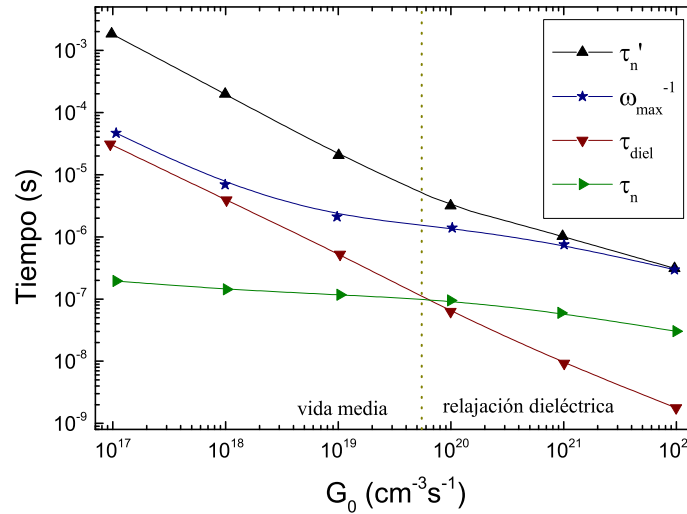


Figura 5.10: Evolución de los tiempos característicos y ω_{max}^{-1} en función de la tasa de generación G_0

Como se aprecia, para valores bajos de generación la frecuencia a la cual ocurre el máximo de las curvas de OPG nos da información sobre el tiempo de relajación dieléctrica, mientras que para valores altos de generación se puede obtener información del tiempo de vida media de pequeña señal. Para valores intermedios de generación se tiene una zona de transición, la cual se encuentra en la zona que divide los regímenes de relajación y vida media ($\tau_n < \tau_{diel}$ para $G_0 < 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $\tau_n > \tau_{diel}$ para $G_0 > 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente). Es válido aclarar que por más que el régimen al cual se realiza el experimento es definido por el cociente τ_{diel}/τ_n , los tiempos que se obtienen como inversa de ω_{max} son el tiempo de relajación dieléctrica τ_{diel} (en caso que $\tau_{diel}/\tau_n \gg 1$) o el tiempo de vida media de pequeña señal τ'_n (en caso que $\tau_{diel}/\tau_n \ll 1$), y no el tiempo de vida media de los electrones libres τ_n .

El hecho que ω_{max}^{-1} tienda a τ_{diel} para valores bajos de generación es esperable, debido a que este es el tiempo que gobierna la formación de carga espacial. El inverso de τ_{diel} es mostrado en las figuras 5.6 y 5.9; como se aprecia es coincidente con el máximo de la curva, lo cual es acorde pues en dichos gráficos se utilizó una generación de $G_0 = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, la cual puede considerarse *baja* generación según la figura 5.10.

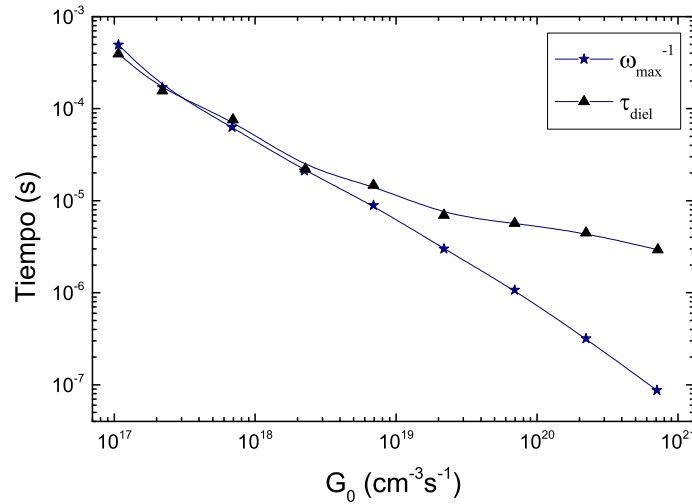


Figura 5.11: Mediciones experimentales de la evolución de τ_{diel} y de ω_{\max}^{-1} en función de la tasa de generación G_0 .

Dado que τ_{diel} puede ser obtenido a través de métodos de fotoconductividad dc , pues este queda definido por la relación $\tau_{\text{diel}} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma_0}$, se tiene una forma de corroborar los cálculos numéricos con resultados experimentales medidos a baja tasa de generación. Dichas mediciones fueron realizadas y son mostradas en la figura 5.11. Para realizar dicha gráfica se midió la evolución de ω_{\max} para varios valores de generación (se comienza con la máxima intensidad para luego ir agregando filtros neutros para atenuar la intensidad del haz a la salida del láser), mientras que en conjunto se mide la fotoconductividad de dc para cada valor de G_0 , calculado mediante las fórmulas (1.20) y (2.1) la evolución de τ_{diel} . Como se ve, para el límite de bajas generaciones se recupera la tendencia vista en las simulaciones numéricas presentadas en la figura 5.10.

Por otro lado, el hecho que ω_{\max}^{-1} tienda a τ'_n para valores altos de generación se puede entender teniendo en cuenta que éste es el tiempo que gobierna la relajación de la carga en exceso, la cual ocasiona el borrado de la red. Considerando que el experimento se lleva a cabo justamente bajo una condición de pequeña perturbación (ocasionada por un exceso de intensidad de luz ΔG) es esperable que se obtenga información sobre dicho tiempo, en vez de obtener información sobre τ_n el cual está más asociado a la generación G_0 . Obtener información sobre τ'_n resulta de sumo interés, pues no son muchos los métodos experimentales que permiten conocer dicho parámetro (a diferencia de τ_{diel} , para el cual se tienen diversas técnicas). Más aún, hemos demostrado que un conocimiento directo de τ'_n puede ser utilizado para obtener información de la densidad de estados, como se verá en subsiguientes secciones.

Por último se puede mostrar, a través de simulaciones numéricas, cómo afecta la temperatura T a la evolución de los tiempos característicos si se deja fija la generación G_0 . La figura 5.12 muestra uno de dichas simulaciones.

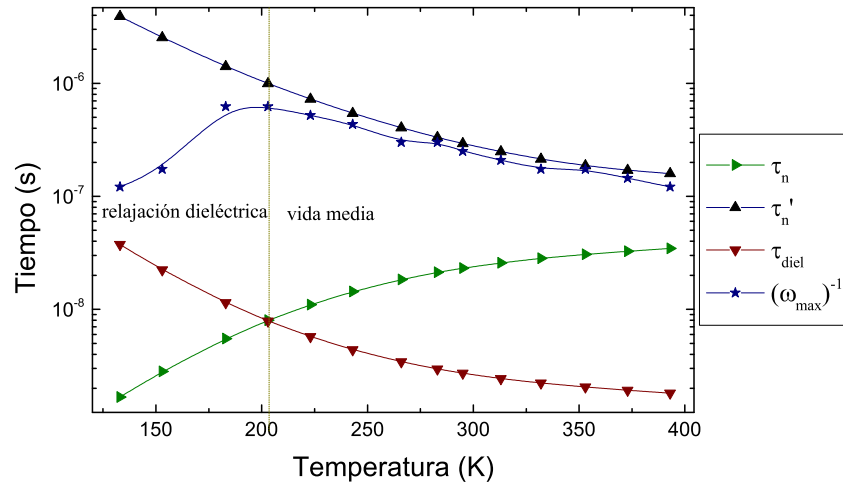


Figura 5.12: Evolución de los tiempos característicos y ω_{max}^{-1} en función de la temperatura T . La generación se fijó en $G_0 = 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Al fijar la generación en un valor *alto* ($G_0 = 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) se puede ver un caso similar al de la figura 5.10 para el cual al variar el parámetro del eje x se da un cambio de régimen. Al igual que en la figura 5.10, para el régimen de relajación dieléctrica ω_{max}^{-1} tiende a τ_{diel} , sin embargo al incrementar la temperatura y pasar al régimen de vida media, ω_{max}^{-1} tiende a τ'_n .

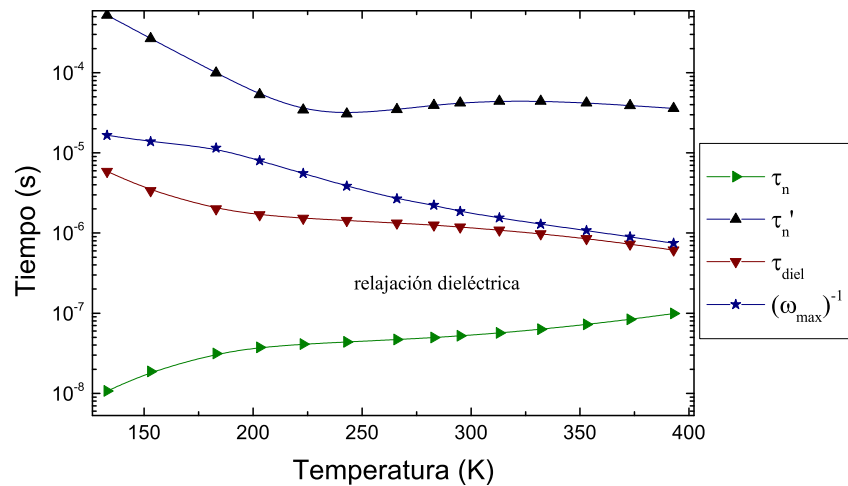


Figura 5.13: Evolución de los tiempos característicos y ω_{max}^{-1} en función de la temperatura T . La generación se fijó en $G_0 = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Es interesante notar qué ocurre en el caso de trabajar a una *baja* generación de portadores. Dicha simulación es mostrada en la figura 5.13. En este caso la generación elegida fue $G_0 = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Como allí se aprecia, en la simulación nunca se alcanza el régimen de vida media, con lo cual ω_{max}^{-1} se relaciona con τ_{diel} en todo el rango de temperaturas. Es válido notar que el rango en el cual se varía la temperatura es más acotado que el rango de G_0 utilizado en las simulaciones, debido a que

en las simulaciones se respetan los rangos que se pueden variar experimentalmente.

En vista a los resultados numéricos, en el caso de buscar relacionar ω_{max}^{-1} con τ'_n es aconsejable trabajar con el máximo flujo posible, asegurando así estar lo más cercano posible al régimen de vida media.

5.4.3. Interpretación de las curvas experimentales

Teniendo en cuenta el conocimiento obtenido a través a las simulaciones numéricas realizadas, se procederá a explicar las tendencias observadas en la sección 5.3, esto es:

- Las curvas de OPG con campos eléctricos externos débiles son indistinguibles de aquellas en configuración de corto circuito.
- Al disminuir el periodo de la red de interferencias óptica, la señal de OPG aumenta manteniendo fija la frecuencia ω_{max} .
- Al aumentar la tasa de generación de portadores, el máximo de las curvas de OPG aumenta su intensidad y al mismo tiempo se desplaza hacia las mayores frecuencias.

Para explicar porqué cuando se utilizan campos eléctricos débiles las curvas de OPG son indistinguibles de la configuración de corto circuito, basta tener en cuenta que el efecto neto de un campo externo débil es desplazar verticalmente la corriente definida en la ecuación (5.9), haciendo que toda la función escalón aumente su valor. Dado que la medición se realiza con un amplificador *lock-in*, dicho valor constante es filtrado, eliminando de esta forma el efecto del campo externo. Se realizaron simulaciones numéricas para comparar con los resultados experimentales, las cuales se muestran en la figura 5.14.

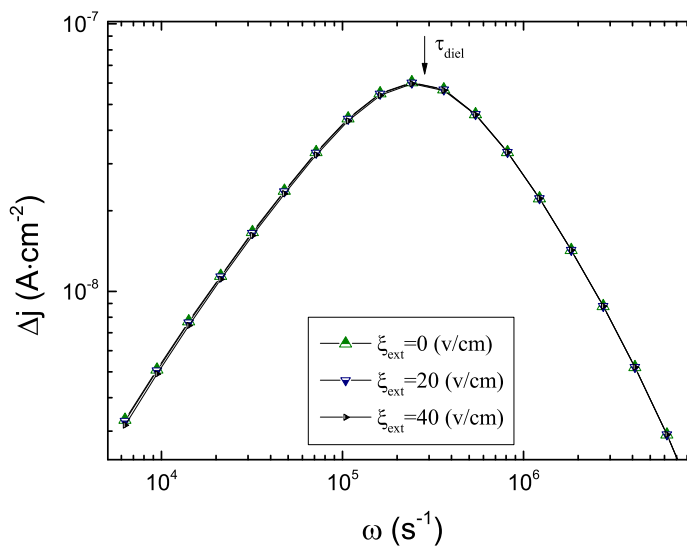


Figura 5.14: Simulaciones numéricas de curvas de OPG para tres valores diferentes de campo externo. El período utilizado es de $20 \mu m$ y la tasa de generación es de $G_0 = 1 \times 10^{18} cm^{-3} s^{-1}$, la cual sitúa la simulación en el régimen de relajación.

Como se aprecia, los resultados de las simulaciones son acordes a los datos experimentales presentados en la figura 5.3. También se aprecia que en este caso el máximo de las curvas de OPG da información sobre τ_{diel} , lo cual es razonable pues en estas simulaciones se utilizó una generación de $G_0 = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, la cual sitúa la simulación en el régimen de relajación dieléctrica.

En la figura 5.15 se muestran los resultados de las simulaciones cuando el parámetro que se varía es el período de interferencia. Como se puede ver, se obtienen las mismas tendencias que las vistas en la figura 5.4. Para entender porqué aumenta la señal al disminuir el período, se puede pensar que al estar más juntas las franjas de interferencia se intensifica el campo eléctrico interno debido a una menor separación entre cargas. Por otro lado, dado que τ_{diel} sólo depende de la fotoconductividad de dc , la cual está determinada por la densidad de estados y la tasa de generación, no se espera que haya cambios en el máximo de las curvas cuando se varía el período. Esto mismo ocurre si la simulación se realiza en el régimen de *vida media*, debido a que τ'_n también está determinado solamente por la densidad de estados y la tasa de generación.

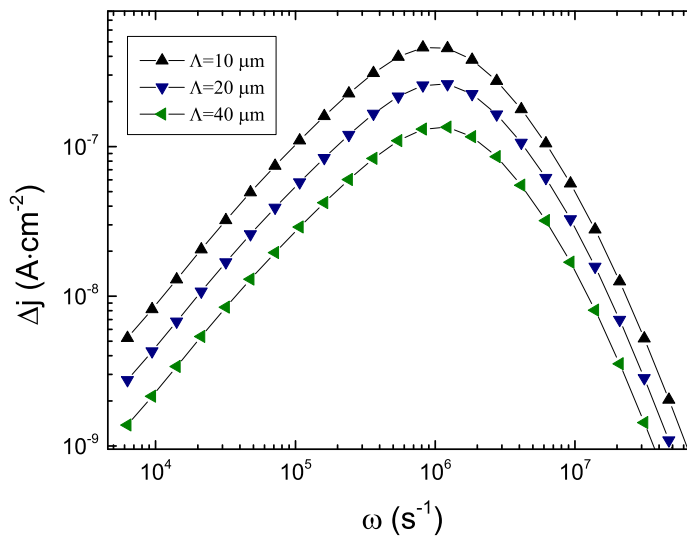


Figura 5.15: Simulaciones numéricas de curvas de OPG para tres valores diferentes de período de interferencia. El campo externo utilizado es nulo y la tasa de generación es de $G_0 = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, la cual sitúa la simulación en el régimen de relajación.

Por el último, en la figura 5.16 se muestran las simulaciones cuando se varía la tasa de generación de portadores. Se obtiene de esta forma un acuerdo con los resultados experimentales previos mostrados en la figura 5.5. El desplazamiento del máximo de las curvas hacia mayores frecuencias cuando aumenta G_0 se puede entender como sigue. Cuando se está en el régimen de vida media se puede entender el hecho de que un aumento en G_0 provoque una disminución en τ'_n (recordar la relación inversa entre éste y ω_{max}) debido a que al aumentar la tasa de generación más se acercan los quasi-niveles de Fermi a las bandas. Como se mencionó en la sección 2.4 esto hace que más estados en el gap del semiconductor actúen como centros de recombinación, los cuales acortan la vida media de los portadores en exceso. Por su parte, en el caso de estar en el régimen de relajación, al disminuir la intensidad de iluminación disminuye la cantidad de fotoportadores generados, con lo

cual el tiempo que le demanda a la muestra para restablecer la neutralidad de carga aumenta. Al estar ω_{max} relacionado con la inversa de dicho tiempo, este tiende a disminuir para valores más chicos de G_0 .

De esta manera, todas las tendencias vistas experimentalmente logran ser explicadas a través de simulaciones numéricas que usan una densidad de estados genérica para silicio amorfo hidrogenado. Se debe aclarar que dichas simulaciones no buscan reproducir exactamente los valores encontrados en los experimentos, sino más bien corroborar los comportamientos observados.

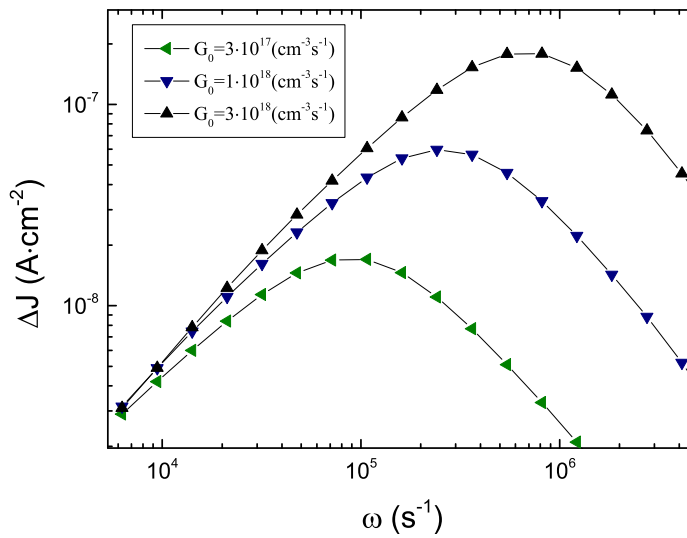


Figura 5.16: Simulaciones numéricas de curvas de OPG para tres valores diferentes de tasa de generación. El campo externo utilizado es nulo y el período de interferencia es de $20 \mu m$.

5.5. Equivalencia con MGT

La *Técnica de Red Móvil* (cuyas siglas en inglés son MGT por *Moving Grating Technique*) fue desarrollada por Haken *et al.* [59] en 1995. En dicha técnica se utilizan moduladores acusto-ópticos para crear una diferencia de frecuencias Δf entre dos haces de luz que interfieren. Un esquema del experimento se presenta en la figura 5.17. Dicho arreglo resulta en un perfil de intensidades sobre la muestra que se puede escribir como sigue:

$$I = I_0 + \Delta I \cos \left[k \left(x - v_{gr} t \right) \right] \quad , \quad (5.14)$$

en donde $I_0 = I_1 + I_2$, $\Delta I = 2\sqrt{I_1 I_2}$, $v_{gr} = \Lambda \Delta f$ y $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$. Puede así entenderse que dicho perfil de intensidades se mueve con velocidad constante v_{gr} sin cambiar nunca su sentido. La tasa de generación de portadores puede ser expresada de la siguiente manera

$$G(x, t)_{MGT} = G_0 + \Delta G \cos \left[k \left(x - v_{gr} t \right) \right] \quad . \quad (5.15)$$

Al comparar (5.15) con el perfil de intensidades que se obtenía para OPG (5.2), se nota que por

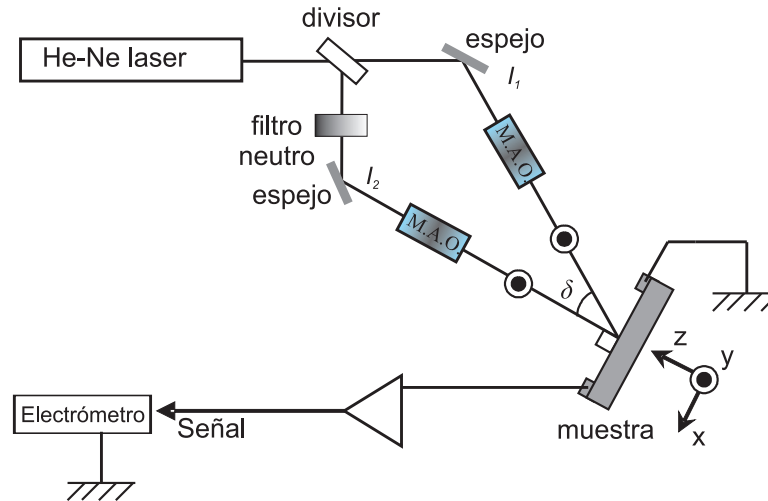


Figura 5.17: Esquema experimental para implementar la técnica MGT [59]. Los haces son divididos y luego atraviesan moduladores acusto-óptico, los cuales logran crear una diferencia en frecuencia entre los haces. Luego estos interfieren sobre la muestra pues las polarizaciones se mantienen inalteradas a lo largo del camino lumínico.

más que no sea la misma función ambas tienen un origen común, el cual es un perfil sinusoidal que se mueve con velocidad constante. En el caso de OPG esto ocurre durante la primera mitad del período, para luego cambiar su sentido, pero manteniendo la misma celeridad. Es por esto que resulta razonable pensar que la técnica OPG es la versión *ac* de la técnica MGT, y por lo tanto es esperable se obtengan similares curvas experimentales.

Se realizaron mediciones utilizando ambas técnicas sobre la misma muestra para de esta manera determinar experimentalmente su equivalencia. En la figura 5.18 se muestran mediciones con ambas técnicas para distintos valores de tasa de generación de portadores. Para poder poner ambas técnicas en el mismo gráfico, caracterizaremos a MGT no a través de la velocidad a la cual se mueve la red, v_{gr} , sino a través de la diferencia en frecuencias Δf que origina dicha celeridad:

$$\omega_{MGT} = 2\pi\Delta f = \frac{2\pi}{\Lambda}\Lambda\Delta f = k \cdot v_{gr} \quad . \quad (5.16)$$

Ese es el parámetro comparable a la frecuencia de oscilación de la técnica OPG, ω_{OPG} .

A baja tasa de generación G_0 la corriente es muy baja como para ser detectada correctamente con un amperímetro (del orden de picoamperes), pero utilizando amplificadores de corriente y el amplificador *lock-in* la señal es perfectamente medida con la técnica OPG. Al aumentar la intensidad de luz ambas técnicas se pueden emplear, obteniéndose curvas muy similares. Al aumentar mucho la intensidad de luz, OPG comienza a tener problemas con las altas frecuencias debido a que el amplificador *lock-in* utilizado en esta Tesis tiene un valor máximo de operación de 100 KHz. Debido al carácter *dc* de la técnica MGT, las altas velocidades de movimiento de la red (equivalentes a altas frecuencias) no son un inconveniente y las mediciones pueden ser llevadas a cabo.

En el caso de variar la temperatura T en vez de la generación estacionaria de portadores G_0 se obtuvieron resultados similares, los cuales son mostrados en la figura 5.19.

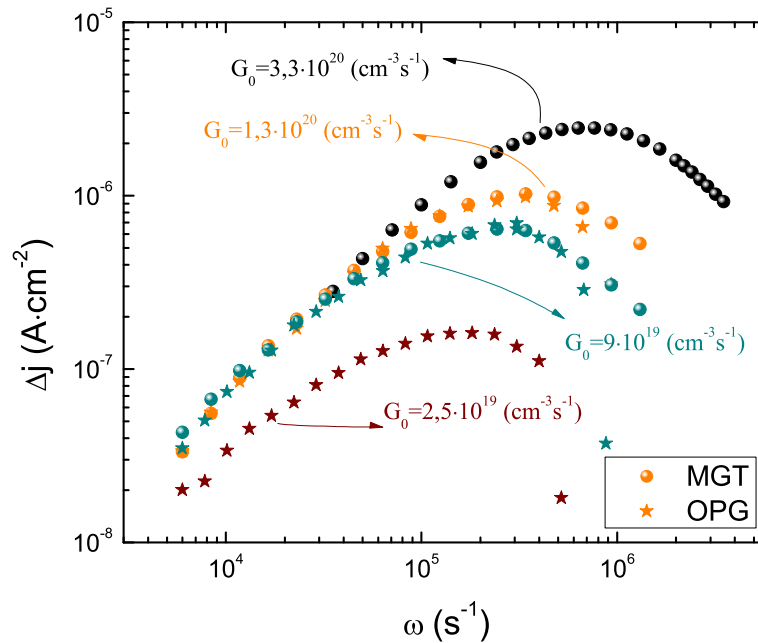


Figura 5.18: Mediciones de OPG (estrellas) y MGT (círculos) para cuatro diferentes valores de generación de portadores. Cuando la generación es muy baja la señal de OPG tiene una mejor relación *señal/ruido* que MGT; para muy altas generaciones OPG tiene problema con las altas frecuencias. En la región que se pueden utilizar ambas técnicas se ve un perfecto acuerdo entre ellas.

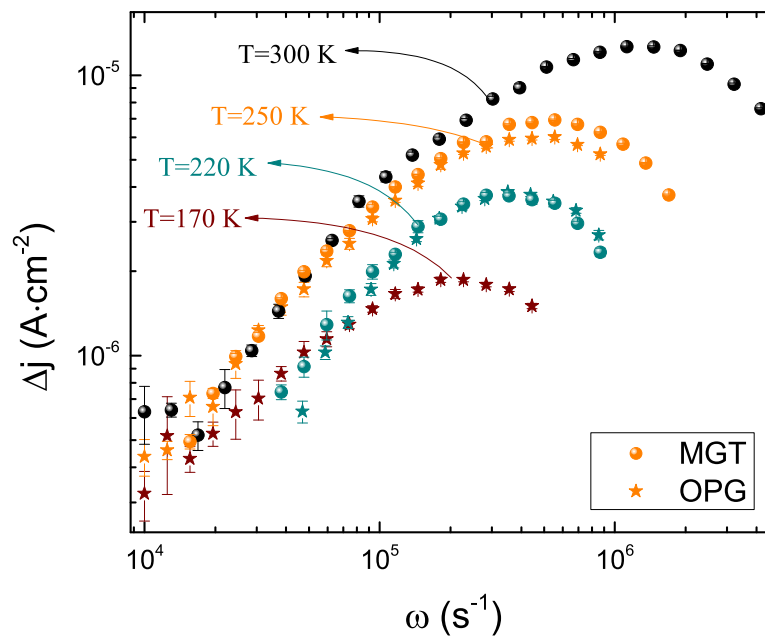


Figura 5.19: Resultados experimentales de OPG (estrellas) y MGT (círculos) para cuatro diferentes valores de temperatura. Cuando la temperatura es muy baja la señal de OPG tiene una mejor relación *señal/ruido* que MGT; para altas temperaturas OPG tiene problema con las altas frecuencias. En la región que se pueden utilizar ambas técnicas se ve un perfecto acuerdo entre ellas.

Se puede de esta forma concluir no sólo que ambas técnicas son equivalentes, sino que son complementarias. Esto se debe a que la diferente naturaleza de cada técnica sitúa a cada una de ellas como más conveniente según el régimen en el cual se realiza el experimento. Cuando se trabaja con baja tasa de generación de portadores, o a bajas temperaturas, OPG resulta más conveniente debido a que el uso de amplificadores y filtros de ruido devienen en una mejor relación *señal/ruido*. Por su parte, esto trae la desventaja de no poder emplearse a altas frecuencias debido a que dichos instrumentos poseen un ancho de banda limitado. Por otro lado, al ser MGT una técnica de *dc* las altas frecuencias no implican problemas, completando de esta forma una gama de valores en frecuencia que una sola de dichas técnicas no puede abarcar. En el siguiente capítulo se estudiará como aprovechar esta complementariedad entre ambas técnicas.

5.6. Conclusiones

El presente capítulo introdujo el método de red oscilante, ideado en este doctorado como alternativa a otros métodos fotoconductivos utilizados para estudiar las propiedades eléctricas de semiconductores. Esta técnica se ideó como resultado de un detallado estudio del funcionamiento del modulador electro-óptico. A fin de evitar introducir polarizaciones elípticas o circulares se constató que al rotar el modulador 45° sobre su eje óptico este pasaba a funcionar como un modulador de fase, sin alterar la intensidad o la polarización. Luego se advirtió que en el caso de enviar una señal triangular de voltaje al modulador, el resultado es una onda oscilante tal que en la primera mitad del período la onda viaja en una dirección (arbitrariamente definida positiva) con una celeridad constante, y durante la segunda mitad cambia el sentido sin modificar la celeridad.

Se realizaron los cálculos matemáticos utilizando las ecuaciones de transporte y se pudo probar que la corriente resultante debida a dicha generación de portadores oscilante debería ser una función escalón, con dos valores de densidad de corriente constantes, uno debido al movimiento de la onda en un sentido, y otro valor cuando la onda viaja en sentido opuesto, con la misma frecuencia que poseía la onda triangular. Dicha corriente pudo ser medida con un osciloscopio corroborando así los cálculos matemáticos.

Una vez corroborado este hecho se pudieron comparar simulaciones numéricas con resultados experimentales a fin de poner a prueba los comportamientos de las curvas tipo de Δj^{OPG} vs ω al modificar parámetros externos como la generación estacionaria G_0 , el período de interferencia Λ o el campo eléctrico externo ξ_{ext} .

Al encontrarse un perfecto acuerdo entre experimentos y simulaciones en todos los casos antes planteados, se pudo confiar en que la implementación de la técnica era correcta. El siguiente paso consistió en explicar tanto el origen de la señal de OPG (variación de Δj^{OPG} al variar ω) como así también los comportamientos observados al variar G_0 , Λ y ξ_{ext} .

Al poder entender la física relacionada con OPG se pudo estudiar qué información sobre la muestra puede ser extraída de las mediciones. Es así como se notó que la frecuencia que da el máximo valor de Δj^{OPG} , denominada ω_{max} , puede dar información sobre dos tiempos característicos de la muestra, dependiendo de en qué régimen se realiza el experimento. Se pudo constatar a partir

de simulaciones numéricas que cuando el experimento se realiza en el régimen de relajación (intensidades débiles de G_0), ω_{max}^{-1} tiende al tiempo de relajación dieléctrica τ_{diel} ; mientras que en el caso de realizar el experimento en el régimen de vida media (intensidades grandes de G_0), dicha frecuencia tiende al tiempo de vida media de *pequeña señal* τ'_n .

El hecho de poder medir τ_{diel} a través de fotoconductividad de dc permitió verificar experimentalmente la tendencia observada en las simulaciones. Por otro lado, al obtener τ'_n a partir de mediciones de OPG permite idear una espectroscopía de la densidad de estados, pues dicho parámetro tiene información de la carga atrapada en el gap. En el capítulo 6 se estudiará cómo a partir del conocimiento de dicho tiempo característico se puede reconstruir la densidad de estados.

Por último, se logró identificar la equivalencia de OPG con la técnica de *red móvil* (abreviada MGT) propuesta en 1995 por Haken *et al.* [59]. La propuesta de Haken consistía en crear un patrón de interferencias que se movía con velocidad constante en un solo sentido. Esto se lograba creando una diferencia de frecuencias entre los dos haces de luz láser con la ayuda de dos moduladores acusto-ópticos.

Un análisis de ambas técnicas muestra que tienen un origen común para generar una corriente eléctrica: un perfil de intensidades que se mueve con velocidad constante. En el caso de OPG dicho origen es de naturaleza *ac*, permitiendo que dicha señal pueda ser leída con amplificadores de tipo *lock-in*, mientras que en el caso de MGT la corriente de naturaleza *dc* puede ser detectada con un electrómetro.

Experimentalmente se encontró no solo que ambas técnicas, a pesar de sus diferencias experimentales, son equivalentes, sino que se pudo comprobar que ambas técnicas pueden ser usadas de manera complementaria. La técnica OPG, al utilizar amplificadores de *corriente/voltaje* en conjunto con amplificadores *lock-in*, permite detectar señales de muy baja corriente, las cuales, aún contando con buenos electrómetros, pueden ser indetectables debido a la presencia de ruido eléctrico. De esta manera se pudo comprobar que OPG es más utilizable cuando se trabaja a bajas temperaturas o bajos valores de G_0 . Por otro lado, cuando la temperatura es alta o la generación de portadores estacionaria adopta valores grandes, los máximos de las curvas se corren hacia zonas de alta frecuencia, imposibilitando su detección con amplificadores *lock-in* de rango estándar. Sin embargo las corrientes de *dc* generadas con MGT no tienen problemas con las velocidades altas de movimiento de la red de interferencia (parámetro que se relaciona con las altas frecuencias de OPG). De esta manera MGT es mejor situada en estos casos. En la franja intermedia entre ambos casos ambas técnicas son igualmente utilizables, y se pudo constatar experimentalmente la equivalencia de ambas.

El uso complementario de ambas técnicas será de fundamental importancia a la hora de estudiar cómo idear un espectroscopía de la densidad de estados, pues permitirá ampliar el rango energético en el cual se reconstruye la densidad de estados, obteniendo así un mayor espectro de valores energéticos al conseguible con solo una de estas técnicas. Dicha espectroscopía será analizada en el próximo capítulo.

Los resultados expuestos en este capítulo dieron lugar a dos trabajos publicados, uno dedicado a la técnica OPG, en la revista *Journal of Physics D* [82], y otro dedicado a la equivalencia entre

OPG/MGT en conjunto con la propuesta de espectroscopía, en la revista *Journal of Non-Crystalline Solids* [87].

Capítulo 6

Obtención de la densidad de Estados

6.1. Introducción

En los capítulos anteriores se han analizado teórica y experimentalmente diferentes técnicas basadas en la fotoconductividad, las cuales surgen de utilizar diferentes arreglos experimentales. En esta sección veremos cómo podemos aprovechar dichas técnicas para obtener información sobre la densidad de estados en el gap del silicio amorfo hidrogenado, siendo este uno de los principales objetivos de esta Tesis.

La técnica de red estacionaria SSPG, desarrollada en el capítulo 3, ya ha sido analizada en vistas a ser usada para obtener información de la densidad de estados. En 2005 Schmidt y Longeaud [49] mostraron que, para el caso de $\Lambda \rightarrow \infty$ y despreciando la contribución de huecos (como usualmente se hace en silicio amorfo hidrogenado intrínseco), se puede obtener la densidad de estados en el quasi-nivel de Fermi para electrones, $N(E_{fn})$, a partir de la expresión:

$$N(E_{fn}) = \frac{q\mu_n G_0}{c_n k_B T \sigma_0} \left[\frac{\gamma_0}{1 + G_2/G_1} \sqrt{\frac{2(1 + \gamma G_2/G_1)}{\gamma(1 - \beta_{lim})}} - 1 \right]. \quad (6.1)$$

En esta expresión q es la carga del electrón, μ_n la movilidad de los electrones en estados extendidos, c_n el coeficiente de captura para electrones, $k_B T$ la energía térmica, G_0 la generación estacionaria dada por la suma de las generaciones $G_1 + G_2$, σ_0 la fotoconductividad debida a G_0 , γ es el coeficiente que vincula la generación con la fotoconductividad según $\sigma \propto G^\gamma$, γ_0 es un coeficiente entre 0 y 1 que da cuenta de la calidad de la interferencia óptica del sistema y β_{lim} es el valor límite de las curvas de SSPG para $\Lambda \rightarrow \infty$. De esta manera, midiendo las curvas de SSPG para varias temperaturas o tasas de generación de portadores (de manera tal de mover E_{fn}), y quedándose con los valores de β obtenidos para los mayores valores de Λ , se pueden reconstruir los valores de la densidad de estados.

Para obtener la fórmula (6.1) se partió de la expresión de la densidad de corriente $\Delta j(\Lambda)$ derivada en la ecuación (3.13), la cual resulta demasiado compleja para ser tratada analíticamente en forma exacta. En casos como este se suele recurrir a aproximaciones que permiten un tratamiento analítico, el cual es luego comparado con análisis numéricos que permiten corroborar la validez de

las aproximaciones realizadas. Al obtener expresiones simplificadas puede que en ellas aparezcan términos que involucran a la densidad de estados, de tal manera que luego se puedan invertir las fórmulas para expresar dicha densidad de estados en función de la corriente medida. Este es el caso de la expresión (6.1), como se puede apreciar en el trabajo [49].

Para la técnica MPG investigada en el capítulo 4, utilizando una metodología equivalente a la comentada para SSPG logramos obtener una expresión que vincula la DOS con magnitudes accesibles experimentalmente. En este caso se trata de los módulos de las fotocorrientes debidas a MPG (Δj^{MPG}) y a la correspondiente señal de fotoconductividad modulada, conocida como MPC, y cuya densidad de corriente ha sido definida como Δj^{MPC} . Dicha expresión fue publicada en nuestro trabajo [81], sin embargo en dicho trabajo no realizamos mediciones para corroborar la expresión obtenida. La primera parte de este capítulo estará dedicada a la técnica MPG, en la cual primeramente se hará el análisis teórico que permite obtener la expresión que vincula la densidad de estados con las fotocorrientes de MPG y MPC. Luego se analizará cómo, a partir de dicha fórmula, realizar las mediciones que permitan reconstruir la densidad de estados.

La segunda parte de este capítulo estará destinada al análisis de las técnicas OPG/MGT desarrolladas en el capítulo 5, y de cómo a partir de las curvas obtenidas por estas técnicas se puede obtener información sobre la densidad de estados. Este caso es diferente a los planteados con las técnicas anteriores, ya que de las curvas de OPG/MGT se utiliza solo la información del punto máximo de dichas curvas, y no es relevante el valor de la intensidad de la corriente en ese punto sino que solo se utiliza la frecuencia a la cual dicho máximo ocurre (ω_{max}). Para relacionar dicho valor con la densidad de estados se recurrirá a la definición del tiempo de vida media de pequeña señal τ'_n , mientras que también se utilizará parte del análisis del capítulo 5 para relacionar τ'_n con ω_{max} . Luego se presentarán las mediciones realizadas y se mostrará cómo a partir de dos técnicas *teóricamente equivalentes* se puede lograr una espectroscopía que permite un uso complementario, ampliando así el rango energético (coordenada abscisa en los diagramas *DOS vs E*) explorable.

Por último se expondrán las conclusiones del presente capítulo.

6.2. Obtención de la DOS utilizando MPG

En la presente sección se mostrará cómo, a partir de los desarrollos analíticos derivados en el capítulo 4, se puede llegar a una fórmula que vincule la densidad de estados en el nivel energético E_{fn} (quasi-nivel de Fermi para electrones) con los valores de fotoconductividad de las técnicas MPG y MPC medidas bajo las mismas condiciones experimentales (igual temperatura, tasa de generación de portadores y campos externos aplicados). Una vez derivada la fórmula se realizarán simulaciones numéricas que recreen los experimentos; esto significa que con dichas simulaciones uno obtiene como resultado una curva de densidad de corriente equivalente a la que se obtiene experimentalmente. Para realizar dichas simulaciones se tiene que introducir una densidad de estados de una muestra *modelo*, la cual no busca ser equivalente a las muestras reales utilizadas, sino que se genera utilizando parámetros típicos y aceptados para $a - Si : H$. Por último, utilizando la curva de densidad de corriente simulada y la fórmula previamente derivada, se calcula la densidad de estados *reconstruida* y se la compara con la densidad de estados introducida originalmente.

La segunda parte de esta sección está dedicada a la implementación experimental de la fórmula deducida previamente. Se realiza un análisis previo sobre las implicancias que tienen todas las simplificaciones utilizadas para la deducción de la fórmula, y de cómo estas intervienen en la implementación experimental. De esta manera se analizan las ventajas y desventajas de utilizar MPG como posible técnica espectroscópica. Se finalizará exponiendo los resultados experimentales obtenidos.

6.2.1. Teoría y simulación

Las expresiones encontradas en el capítulo 4, (4.15), (4.16) y (4.17) para la corriente debida a una generación de la forma $G(x, t) = G_0 + g \cos(kx)[1 + \cos(\omega t)]$, son útiles para desarrollar códigos numéricos que permitan simular los experimentos ya que son soluciones exactas sin ningún tipo de aproximación. Sin embargo resultan demasiado complicadas para hacer análisis teóricos. Dado que el desarrollo completo es demasiado largo para ser explicado paso a paso, se marcarán los puntos más importantes para entender cómo se realiza. Comencemos por recordar la expresión para la componente modulada de la corriente

$$\Delta j(t) = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} [q\mu_n \Delta n(x, t) + q\mu_p \Delta p(x, t)] \xi_{int}(x, t) dx = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} \Delta \sigma(x, t) \xi_{int}(x, t) dx \quad .$$

Reemplazando en la ecuación anterior las expresiones encontradas en el capítulo 4 para $\Delta n(x, t)$, $\Delta p(x, t)$ y $\xi_{int}(x, t)$, después de un laborioso trabajo algebraico, podemos expresar $\Delta j(x, t)$ como la suma de un término independiente del tiempo, términos que dependen de la frecuencia angular ω y términos que dependen de 2ω :

$$\Delta j(t) = \Delta j_0 + \Delta j_{\omega}^{\cos} \cdot \cos(\omega t) + \Delta j_{\omega}^{\text{sen}} \cdot \text{sen}(\omega t) + \Delta j_{2\omega}^{\cos} \cdot \cos(2\omega t) + \Delta j_{2\omega}^{\text{sen}} \cdot \text{sen}(2\omega t) \quad . \quad (6.2)$$

En esta expresión, que es equivalente a las ecuaciones (4.15)-(4.17), se ha definido

$$\begin{aligned} \Delta j_0 &= \frac{q}{2k\epsilon\epsilon_0} \left(\Delta \sigma_{re}^0 \xi_{im}^0 - \Delta \sigma_{im}^0 \xi_{re}^0 \right) \quad , \\ \Delta j_{\omega}^{\cos} &= \frac{q}{2k\epsilon\epsilon_0} \left(\Delta \sigma_{re}^{\cos} \xi_{im}^{\cos} + \Delta \sigma_{re}^{\cos} \xi_{im}^{\text{sen}} - \Delta \sigma_{im}^{\cos} \xi_{re}^{\cos} - \Delta \sigma_{im}^{\cos} \xi_{re}^{\text{sen}} \right) \quad , \\ \Delta j_{\omega}^{\text{sen}} &= \frac{q}{2k\epsilon\epsilon_0} \left(\Delta \sigma_{re}^{\text{sen}} \xi_{im}^{\cos} + \Delta \sigma_{re}^{\text{sen}} \xi_{im}^{\text{sen}} - \Delta \sigma_{im}^{\text{sen}} \xi_{re}^{\cos} - \Delta \sigma_{im}^{\text{sen}} \xi_{re}^{\text{sen}} \right) \quad , \\ \Delta j_{2\omega}^{\cos} &= \frac{q}{4k\epsilon\epsilon_0} \left(\Delta \sigma_{re}^{\cos} \xi_{im}^{\cos} + \Delta \sigma_{im}^{\text{sen}} \xi_{re}^{\text{sen}} - \Delta \sigma_{im}^{\cos} \xi_{re}^{\cos} - \Delta \sigma_{re}^{\text{sen}} \xi_{im}^{\text{sen}} \right) \quad , \\ \Delta j_{2\omega}^{\text{sen}} &= \frac{q}{4k\epsilon\epsilon_0} \left(\Delta \sigma_{re}^{\text{sen}} \xi_{im}^{\cos} + \Delta \sigma_{re}^{\cos} \xi_{im}^{\text{sen}} - \Delta \sigma_{im}^{\text{sen}} \xi_{re}^{\cos} - \Delta \sigma_{im}^{\cos} \xi_{re}^{\text{sen}} \right) \quad , \end{aligned} \quad (6.3)$$

donde los coeficientes $\Delta \sigma$ están definidos por:

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_{re}^0 &= q\mu_n \Delta n_{re}^0 + q\mu_p \Delta p_{re}^0 \quad , \\ \Delta \sigma_{im}^0 &= q\mu_n \Delta n_{im}^0 + q\mu_p \Delta p_{im}^0 \quad , \\ \Delta \sigma_{re}^{\cos} &= q\mu_n \left(\Delta n_{re}^{\omega} + \Delta n_{re}^{-\omega} \right) + q\mu_p \left(\Delta p_{re}^{\omega} + \Delta p_{re}^{-\omega} \right) \quad , \\ \Delta \sigma_{im}^{\cos} &= q\mu_n \left(\Delta n_{im}^{\omega} + \Delta n_{im}^{-\omega} \right) + q\mu_p \left(\Delta p_{im}^{\omega} + \Delta p_{im}^{-\omega} \right) \quad , \\ \Delta \sigma_{re}^{\text{sen}} &= -q\mu_n \left(\Delta n_{im}^{\omega} - \Delta n_{im}^{-\omega} \right) - q\mu_p \left(\Delta p_{im}^{\omega} - \Delta p_{im}^{-\omega} \right) \quad , \\ \Delta \sigma_{im}^{\text{sen}} &= q\mu_n \left(\Delta n_{re}^{\omega} - \Delta n_{re}^{-\omega} \right) + q\mu_p \left(\Delta p_{re}^{\omega} - \Delta p_{re}^{-\omega} \right) \quad , \end{aligned} \quad .$$

y se pasó a utilizar las definiciones para Δn y Δp en términos de sus partes real e imaginaria, esto es $\Delta n = \Delta n_{re} + i \cdot \Delta n_{im}$, e igualmente para Δp . A su vez, los coeficientes ξ están definidos de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
\xi_{re}^0 &= \Delta p_{re}^0 (1 + I_1^p) - \Delta n_{re}^0 (1 + I_1^n) \quad , \\
\xi_{im}^0 &= \Delta p_{im}^0 (1 + I_1^p) - \Delta n_{im}^0 (1 + I_1^n) \quad , \\
\xi_{re}^{\cos} &= (\Delta p_{re}^\omega + \Delta p_{re}^{-\omega}) (1 + I_2^p) - (\Delta p_{im}^\omega - \Delta p_{im}^{-\omega}) (\omega I_3^p) - \\
&\quad - (\Delta n_{re}^\omega + \Delta n_{re}^{-\omega}) (1 + I_2^n) - (\Delta n_{im}^\omega - \Delta n_{im}^{-\omega}) (\omega I_3^n) \quad , \\
\xi_{im}^{\cos} &= (\Delta p_{im}^\omega + \Delta p_{im}^{-\omega}) (1 + I_2^p) - (\Delta p_{re}^\omega - \Delta p_{re}^{-\omega}) (\omega I_3^p) - \\
&\quad - (\Delta n_{im}^\omega + \Delta n_{im}^{-\omega}) (1 + I_2^n) - (\Delta n_{re}^\omega - \Delta n_{re}^{-\omega}) (\omega I_3^n) \quad , \\
\xi_{re}^{\sin} &= (\Delta p_{re}^\omega + \Delta p_{re}^{-\omega}) (\omega I_3^p) - (\Delta p_{im}^\omega - \Delta p_{im}^{-\omega}) (1 + I_2^p) - \\
&\quad - (\Delta n_{re}^\omega + \Delta n_{re}^{-\omega}) (\omega I_3^n) - (\Delta n_{im}^\omega - \Delta n_{im}^{-\omega}) (1 + I_2^n) \quad , \\
\xi_{im}^{\sin} &= (\Delta p_{im}^\omega + \Delta p_{im}^{-\omega}) (\omega I_3^p) - (\Delta p_{re}^\omega - \Delta p_{re}^{-\omega}) (1 + I_2^p) - \\
&\quad - (\Delta n_{im}^\omega + \Delta n_{im}^{-\omega}) (\omega I_3^n) - (\Delta n_{re}^\omega - \Delta n_{re}^{-\omega}) (1 + I_2^n) \quad ,
\end{aligned}$$

donde, para simplificar las expresiones, se ha utilizado la notación

$$\begin{aligned}
I_1^n &= c_n \int (1 - f_0) \tau N dE \quad ; \quad I_2^n = \int \frac{(1-f_0)\tau}{1+(\omega\tau)^2} N dE \quad ; \quad I_3^n = \int \frac{(1-f_0)\tau^2}{1+(\omega\tau)^2} N dE \\
I_1^p &= c_n \int f_0 \tau N dE \quad ; \quad I_2^p = \int \frac{f_0\tau}{1+(\omega\tau)^2} N dE \quad ; \quad I_3^p = \int \frac{f_0\tau^2}{1+(\omega\tau)^2} N dE \quad .
\end{aligned}$$

Hasta aquí solo se han renombrado y reacomodando términos sin realizar ningún tipo de aproximación. Lo siguiente a tener en cuenta es la relación entre las técnicas MPG y MPC, pues en el caso de $k \rightarrow 0$ en MPG implica que las franjas de interferencia tienen períodos cada vez más grandes, en cuyo límite se restablece MPC. Físicamente esto significa juntar cada vez más los haces de luz, logrando franjas de interferencias del orden de la separación entre los electrodos. Por lo tanto, es esperable que dentro de las soluciones de MPG se puedan reconocer los términos debidos a la fotoconductividad modulada. De esta manera, utilizando las definiciones dadas en los trabajos dedicados a MPC por Longeaud y Schmidt ([88] por ejemplo), las soluciones para Δn^{MPG} y Δp^{MPG} se pueden separar en las soluciones para MPC más algunos términos extra. Entonces, para el caso de períodos de interferencia grandes ($\Lambda \geq 10\mu m$) se obtiene, para los coeficientes relacionados con la conductividad

$$\begin{aligned}
\Delta\sigma_{re}^0 &\cong q\mu_n\Delta n_{re}^0 + q\mu_p\Delta p_{re}^0 \quad , \\
\Delta\sigma_{im}^0 &\cong q\mu_n\Delta n_{im}^0 + q\mu_p\Delta p_{im}^0 \quad , \\
\Delta\sigma_{re}^{\cos} &\cong q\mu_n\Delta n_{re}^{MPC} + q\mu_p\Delta p_{re}^{MPC} \quad , \\
\Delta\sigma_{re}^{\sin} &\cong -q\mu_n\Delta n_{im}^{MPC} - q\mu_p\Delta p_{im}^{MPC} \quad , \\
\Delta\sigma_{im}^{\cos} &\rightarrow 0 \quad , \quad \Delta\sigma_{im}^{\sin} \rightarrow 0 \quad ,
\end{aligned}$$

y para los coeficientes relacionados con el campo eléctrico interno

$$\begin{aligned}\xi_{re}^{\cos} &\cong \frac{k^2 D_n \tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} (\Delta n_{re}^{MPC} + \omega\tau_d \Delta n_{im}^{MPC}) - \frac{k^2 D_p \tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} (\Delta p_{re}^{MPC} + \omega\tau_d \Delta p_{im}^{MPC}) + \\ &\quad + \frac{\omega\tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} (\Delta n_{im}^{MPC} - \omega\tau_d \Delta n_{re}^{MPC} - \Delta p_{im}^{MPC} + \omega\tau_d \Delta p_{re}^{MPC}) \quad , \\ \xi_{re}^{\text{sen}} &\cong \frac{k^2 D_n \tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} (-\Delta n_{im}^{MPC} + \omega\tau_d \Delta n_{re}^{MPC}) - \frac{k^2 D_p \tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} (-\Delta p_{im}^{MPC} + \omega\tau_d \Delta p_{re}^{MPC}) + \\ &\quad + \frac{\omega\tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} (\Delta n_{re}^{MPC} + \omega\tau_d \Delta n_{im}^{MPC} - \Delta p_{re}^{MPC} - \omega\tau_d \Delta p_{im}^{MPC}) \quad , \\ \xi_{im}^{\cos} &\cong -\frac{k\xi_{ext}\tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} [\mu_n (\Delta n_{re}^{MPC} + \omega\tau_d \Delta n_{im}^{MPC}) + \mu_p (\Delta p_{re}^{MPC} + \omega\tau_d \Delta p_{im}^{MPC})] \quad , \\ \xi_{im}^{\text{sen}} &\cong \frac{k\xi_{ext}\tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} [\mu_n (\Delta n_{im}^{MPC} - \omega\tau_d \Delta n_{re}^{MPC}) + \mu_p (\Delta p_{im}^{MPC} - \omega\tau_d \Delta p_{re}^{MPC})] \quad ,\end{aligned}$$

donde $D_{n(p)}$ es el coeficiente de difusión para electrones (huecos), τ_d es el tiempo de relajación dieléctrica y los supraíndices MPC significan las soluciones para el método de fotoconductividad modulada.

Para continuar con las aproximaciones se utilizará el hecho que en silicio amorfo hidrogenado intrínseco el portador mayoritario de corriente es el electrón, cuya movilidad es mucho mayor que la de los huecos. Esto nos permite suponer que los términos asociados a los electrones serán los que predominen, lo cual simplifica en gran medida el análisis. Si además se reacomodan los términos, agrupando aquellos que tienen dependencia en el vector de onda k , se llega a:

$$\begin{aligned}\Delta j_{\omega}^{\cos} &= -\frac{q^2 \mu_n}{2\epsilon\epsilon_0 k} \left[\frac{k\mu_n \tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} \left(\frac{k^2 k_b T}{q} \Delta n_{im}^0 + \xi_{ext} \Delta n_{re}^0 \right) (\Delta n_{re}^{MPC} + \omega\tau_d \Delta n_{im}^{MPC}) - \xi_i^0 \Delta n_{re}^{MPC} \right] \quad , \\ \Delta j_{\omega}^{\text{sen}} &= \frac{q^2 \mu_n}{2\epsilon\epsilon_0 k} \left[\frac{k\mu_n \tau_d}{1+(\omega\tau_d)^2} \left(\frac{k^2 k_b T}{q} \Delta n_{im}^0 + \xi_{ext} \Delta n_{re}^0 \right) (\Delta n_{im}^{MPC} - \omega\tau_d \Delta n_{re}^{MPC}) - \xi_i^0 \Delta n_{im}^{MPC} \right] \quad .\end{aligned}$$

Para simplificar aún más, nos limitaremos al caso de alta frecuencia angular $\omega\tau_d \gg 1$, campos eléctricos externos débiles ($\xi_{ext} \ll 200 \text{ V cm}^{-1}$) y períodos de interferencia grandes ($\Lambda \geq 10\mu\text{m}$). Al realizar dichas aproximaciones, la expresión para la corriente se reduce a:

$$\begin{aligned}\Delta j_{\omega}^{\cos} &= \frac{q^2 \mu_n}{2\epsilon\epsilon_0 k} \xi_{im}^0 \Delta n_{re}^{MPC} \quad , \\ \Delta j_{\omega}^{\text{sen}} &= -\frac{q^2 \mu_n}{2\epsilon\epsilon_0 k} \xi_{im}^0 \Delta n_{im}^{MPC} \quad .\end{aligned}$$

Para continuar se debe desarrollar el término ξ_{im}^0 definido anteriormente,

$$\xi_{im}^0 = \Delta p_{im}^0 (1 + I_1^p) - \Delta n_{im}^0 (1 + I_1^n) \quad .$$

Desarrollando los términos Δn_{im}^0 y Δp_{im}^0 , y despreciando los términos cuadráticos en k como se hizo anteriormente, se obtiene:

$$\xi_{im}^0 \approx -k \xi_{ext} \tau_d G_0 \frac{\mu_n (1 + I_1^p) + \mu_p (1 + I_1^n)}{(1 + I_1^n) I_4^p + (1 + I_1^p) I_4^n} \quad ,$$

en la cual se introdujeron dos nuevas definiciones

$$I_4^n = \int c_n (1 - f_0) (c_p p_0 + e_p) \tau N(E) dE$$

$$I_4^p = \int c_p f_0 (c_n n_0 + e_n) \tau N(E) dE$$

Para arribar a la expresión final, se deben aproximar las integrales I como se sugiere en [88]. Utilizando dichas aproximaciones se llega a:

$$\Delta j_\omega^{\cos} \approx -\frac{g}{2 G_0} \frac{q \mu_n \xi_{ext} \cdot \Delta n_{re}^{MPC}}{(1 + c_n \tau_n k_b T \cdot N(E_{fn}))} ,$$

$$\Delta j_\omega^{\sin} \approx \frac{g}{2 G_0} \frac{q \mu_n \xi_{ext} \cdot \Delta n_{im}^{MPC}}{(1 + c_n \tau_n k_b T \cdot N(E_{fn}))} ,$$

en la cual g hace referencia al término de la generación relacionado con la interferencia (ver ecuación (4.2)), y $N(E_{fn})$ es la densidad de estados evaluada en el quasi-nivel de Fermi para electrones. De la anterior fórmula se deduce que el módulo de la corriente de MPG se puede aproximar (bajos las hipótesis planteadas) a:

$$|\Delta j_\omega^{MPG}| = \frac{g}{2 G_0} \frac{|\Delta j^{MPC}|}{[1 + c_n \tau_n k_b T \cdot N(E_{fn})]} .$$

Recordando que $\tau_n = \frac{n_0}{G_0} = \frac{\sigma_0}{q \mu_n G_0}$ llegamos a la expresión final

$$N(E_{fn}) = \frac{q \mu_n G_0}{k_b T c_n \sigma_0} \left(\frac{g}{2 G_0} \frac{|\Delta j^{MPC}|}{|\Delta j_\omega^{MPG}|} - 1 \right) \quad (6.4)$$

con

$$E_{fn} = E_C - k_b T \ln \left(\frac{q \mu_n N_C}{\sigma_0} \right) , \quad (6.5)$$

las cuales fueron reportadas en nuestro trabajo [81].

Antes de analizar con simulaciones numéricas la validez de dicha fórmula, es conveniente hacer algunas aclaraciones previas. La primera de ellas es en cuanto a los términos Δj_ω^{MPG} y Δj^{MPC} . Como se vio en el capítulo 4 dedicado a MPG, al realizar mediciones con esta técnica uno obtiene una curva $\Delta j(\omega)$ como función de la frecuencia angular ω , con lo cual no queda claro cuál valor usar para calcular (6.4). Como se verá al analizar las simulaciones, dado que para obtener la fórmula se utilizó la aproximación $\omega \tau_{diel} \gg 1$, uno debe quedarse con los valores asintóticos de alta frecuencia de Δj_ω^{MPG} y Δj^{MPC} . Luego se analizará que inconvenientes trae esto desde el punto de vista experimental.

La segunda consideración hace referencia a los coeficientes G_0 y g en (6.4). Para la deducción de la fórmula fue implícito que, cuando uno separa en términos de MPC más términos extra, lo que se supone es que esta señal de MPC fue lograda bajo *las mismas condiciones experimentales* que MPG. Esto significa que los términos G_0 (iluminación de fondo que genera portadores estacionarios sobre la muestra) y g (iluminación que genera la componente alterna que se mide con el amplificador *lock-*

in) deben ser iguales en ambas técnicas, o en caso de no serlo se debe buscar la forma de corregirlos. Como se verá a continuación, en la configuración experimental utilizada en esta Tesis (figura 4.7), el término g tiene diferentes formas funcionales para MPG y MPC, con lo cual deben hacerse las correcciones correspondientes.

Como se indicó en el capítulo 4, las mediciones de MPG se realizaron con la configuración mostrada en la figura 4.7. Para esta configuración, como muestra la ecuación (4.26), el término de interferencia g equivale a:

$$g^{MPG} = G_0 \pi \Delta V \quad , \quad (6.6)$$

siendo $G_0 = G_1 + G_2$ la generación debida a la totalidad del láser, y ΔV la amplitud fijada en el generador de ondas.

Para implementar la técnica MPC con dicha configuración experimental se debe obstruir el haz *débil*, de esta manera la intensidad está descrita por la ecuación (4.27), en la cual se aprecia un término constante:

$$G_0^{MPC} = G_0 \left[1 - 3/2 \left(\frac{\Delta V \pi}{2} \right)^2 \right] \quad , \quad (6.7)$$

y un término oscilante a frecuencia ω cuya amplitud equivale a

$$g^{MPC} = 2G_0 \left(\frac{\Delta V \pi}{2} \right)^2 \quad . \quad (6.8)$$

De esta forma se ve que ni los términos estacionarios ni los términos oscilantes concuerdan exactamente en ambas técnicas. Si se analiza el término G_0^{MPC} se aprecia que, para pequeños valores de ΔV , se puede considerar $G_0^{MPC} \approx G_0$ pues la mayor parte de la intensidad está en el haz 1 o *fuerte* (condición en la cual se trabajó). Específicamente, tomando el valor usado en la mayoría de los experimentos, $\Delta V = 0,05 V$, y reemplazando en (6.7) se obtiene $G_0^{MPC} = 0,99 G_0$, con lo que la aproximación está plenamente justificada.

Para el caso de los términos modulados la situación puede ser diferente, pues para valores de ΔV del orden de decenas de milivoltios la diferencia entre g^{MPC} y g^{MPG} puede ser de un orden de magnitud. Para solucionar esta discrepancia se puede aprovechar el hecho de que en la técnica MPC, la fotocorriente generada es lineal con la generación alterna g^{MPC} (ecuaciones (23) y (25) en [57]), con lo cual se puede modificar el valor Δj^{MPC} *a posteriori*, lo cual sería equivalente a haber medido con una g^{MPC} diferente a la usada.

Para aplicar esta propiedad de MPC al esquema experimental utilizado, lo que se debe hacer es corregir la generación modulada de portadores g^{MPC} de manera de igualarla a la usada en MPG, g^{MPG} . Del cociente entre (6.6) y (6.8) se encuentra el factor de corrección:

$$\frac{g^{MPG}}{g^{MPC}} = \frac{\Delta V \pi}{2 \left(\frac{\Delta V \pi}{2} \right)^2} = \frac{2}{\Delta V \pi} \quad , \quad (6.9)$$

con lo cual la densidad de corriente corregida debida a MPC que se utilizará en (6.4) será:

$$|\Delta j^{MPC}|_{corr} = \frac{2}{\Delta V \pi} |\Delta j^{MPC}| \quad .$$

Al realizar dicha corrección, teniendo en cuenta que el factor $\frac{g}{2G_0}$ que aparece en la ecuación (6.4) es igual a $\frac{\Delta V \pi}{2}$, dicha fórmula se convierte en:

$$N(E_{fn}) = \frac{\mu_n \cdot q \cdot G_0}{c_n k_b T \sigma_0} \left[\left| \frac{\Delta j^{MPC}}{\Delta j^{MPG}} \right| - 1 \right], \quad (6.10)$$

en la cual $|\Delta j^{MPC}|$ y $|\Delta j^{MPG}|$ son los valores del módulo de la densidad de corriente medidos por el *lock-in* en la configuración experimental que estamos utilizando (los factores de corrección se simplifican). Por lo tanto la implementación experimental resulta bastante sencilla, ya que se toma la curva de MPG con ambos haces haciendo interferencia, y luego se bloquea el haz *débil* para medir la curva de MPC, sin necesidad de modificar las intensidades experimentales.

Para verificar la validez de la fórmula (6.10) se realizaron simulaciones numéricas. Como se explicó en la introducción de este capítulo, la manera de verificar con simulaciones numéricas si la ecuación (6.10) es correcta consiste en introducir una densidad de estados típica para silicio amorfo hidrogenado y fijar una temperatura, una tasa de generación de portadores y un campo eléctrico externo. Fijados estos parámetros se resuelven las ecuaciones completas, sin ninguna aproximación, para obtener las curvas $\Delta j(\omega)$ (tanto para MPG como para MPC) en función de ω . Luego, con la información de dicho gráfico más el resto de los parámetros que se extraen de la misma simulación (como ser la fotoconductividad σ_0 , o los quasi-niveles de Fermi) se computa el valor de la DOS con la fórmula (6.10) que contiene todas las aproximaciones previamente descriptas. Luego se busca variar el quasi-nivel de Fermi E_{fn} a fin de calcular la DOS en otro valor de E . Para eso se puede o bien variar la temperatura, o bien variar la generación de portadores. Nótese que este es el mismo procedimiento a realizarse experimentalmente, pues lo que se utiliza para reconstruir la DOS son las curvas de corriente en función de la frecuencia, que es precisamente lo que se mide experimentalmente. De esta manera se puede hacer un barrido en E y comparar con la densidad de estados original introducida en la simulación.

En la figura 6.1 se muestra el resultados de dichas simulaciones. Se muestran dos casos simulados, uno haciendo un barrido en temperatura, manteniendo los otros parámetros fijos ($G_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ y un campo $\xi_{ext} = 50 \text{ V cm}^{-1}$) mientras que en la figura de abajo se hace un barrido sobre G_0 manteniendo una temperatura fija de $T = 200 \text{ K}$ (el resto de los parámetros son equivalentes en ambas simulaciones). La densidad de estados introducida está formada por parámetros típicos para a-Si:H, los cuales son mostrados en la tabla 6.1. Como se puede apreciar, la fórmula (6.4) reconstruye la DOS introducida en un rango energético que va desde 1.1 eV hasta 1.6 eV (siendo $E=0$ la banda de valencia) para el caso de variación de temperatura, y siendo el rango algo menor al solo variar G_0 . De poder conseguir dicho rango energético experimentalmente se podría estimar correctamente la pendiente de la banda de conducción, como así también estimar en buena medida la gaussiana aceptora de defectos profundos.

Para entender cómo se disponen los datos reconstruidos con la fórmula (6.10) en la figura 6.1, basta notar que los datos con iguales símbolos serían los datos reconstruidos a partir de las mediciones de MPG y MPC a una dada temperatura, campo externo y generación de portadores. Al aplicar la fórmula (6.10), se obtienen tantos puntos para el mismo valor de E_{fn} como diferentes

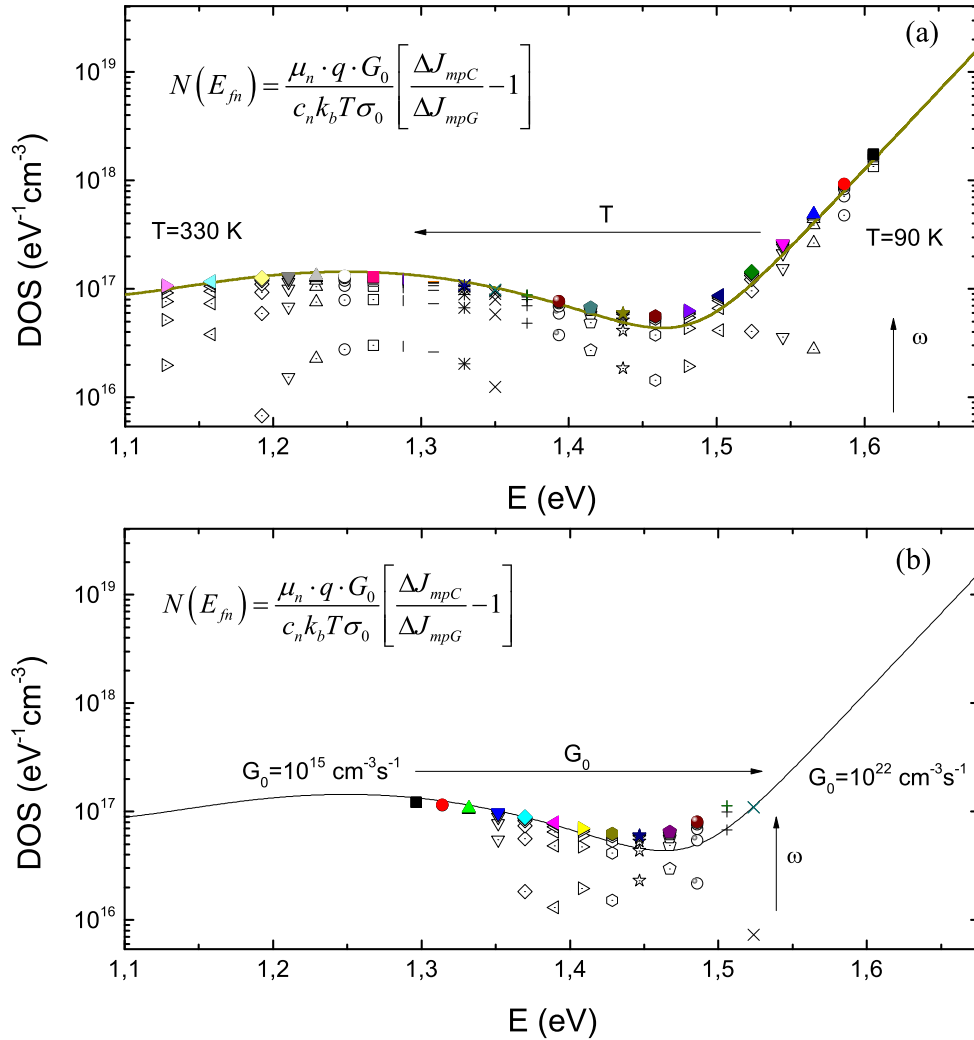


Figura 6.1: Simulaciones numéricas realizadas para corroborar la validez de la fórmula (6.10). En la gráfica (a) (arriba) se fija la generación $G_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ mientras que se varía la temperatura desde 90K hasta 330 K a fin de mover E_{fn} . En la gráfica (b) (abajo) se procede fijando la temperatura en 200 K y variando G_0 desde $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ hasta $10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. En ambos casos se aprecia un acuerdo entre la DOS introducida (línea sólida) y la DOS reconstruida tomando los datos de mayor frecuencia angular ω (los datos con iguales símbolos son los correspondientes a una misma curva simulada $\frac{\Delta J_{mpC}}{\Delta J_{mpG}}$ en función de ω , donde el sentido de la flecha indica el crecimiento en ω y donde el dato de mayor frecuencia se destaca con relleno sólido).

Tabla 6.1: Parámetros que definen la densidad de estados utilizadas en las simulaciones numéricas. En conjunto con dichos valores se agregan también valores necesarios para correr la simulación numérica, como son los coeficientes de captura y la movilidad de portadores.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$N_V [cm^{-3}eV^{-1}]$	$1 \cdot 10^{21}$	$N_C [cm^{-3}eV^{-1}]$	$1 \cdot 10^{21}$
$T_V [K]$	680	$T_C [K]$	340
$A_d [cm^{-3}]$	$1,4 \cdot 10^{17}$	$A_a [cm^{-3}]$	$1,4 \cdot 10^{17}$
$E_d [eV]$	0,87	$E_a [eV]$	1,25
$w_d [eV]$	0,12	$w_a [eV]$	0,12
$c_n [cm^3s^{-1}]$	$1 \cdot 10^{-8}$	$c_p [cm^3s^{-1}]$	$1 \cdot 10^{-8}$
$\mu_n [s^{-1}V^{-1}cm^2]$	10	$\mu_p [s^{-1}V^{-1}cm^2]$	1

$$N(E) = N(E_V)e^{\frac{-E}{k_b T_V}} + N(E_C)e^{\frac{-(E-E_C)}{k_b T_C}} + \frac{A_d}{w_d \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_d)^2}{2w_d^2}} + \frac{A_a}{w_a \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_a)^2}{2w_a^2}}.$$

valores de frecuencia hayan sido medidos, ya que el quasi-nivel de Fermi queda fijado por la componente de iluminación dc (ecuación (6.5)). Sin embargo, debido al factor $\left(\frac{|\Delta j^{MPC}|}{|\Delta j^{MPG}|} - 1\right)$ que aparece en (6.10), solo son físicamente aceptables los valores para los cuales $\Delta j^{MPC} > \Delta j^{MPG}$ y que dan $N(E_{fn}) > 0$. Los valores negativos indican que la condición $\omega\tau_d \gg 1$ puede no haber sido cumplida. Este hecho es evidenciado en la figura 6.2, en la cual se muestran dos gráficas con simulaciones numéricas de curvas de MPG y MPC en función de ω . Estas son dos de las curvas utilizadas para reconstruir la DOS en la figura 6.1 (a), para el caso de variación de temperatura. Las temperaturas elegidas son 100K y 300K.

La línea punteada vertical marca la frecuencia para la cual $\omega\tau_d = 1$. Como se recordará, una de las aproximaciones realizadas para obtener la ecuación (6.10) era suponer $\omega\tau_d \gg 1$, lo cual comienza a cumplirse aproximadamente para $\omega\tau_d \sim 10$. Para frecuencias menores a ésta la señal de MPG es mayor a MPC, con lo cual (6.10) dará valores negativos para la densidad de estados, lo cual es físicamente incorrecto. Para frecuencias mayores, tales que se cumpla $\omega\tau_d \geq 100$, se aprecia que el cociente tiende a un factor constante (las curvas se vuelven paralelas en la Figura 6.2). Cuando esto ocurre, los puntos tienden a acumularse en un valor límite en la Figura 6.1, que es el valor correcto de la DOS. Como puede apreciarse, estos valores límites a los que tiende la DOS reconstruida para valores altos de frecuencia reproducen correctamente la DOS introducida originalmente, marcando muy bien la cola de banda de conducción, los valles y los picos que presenta la función. Por lo tanto se demuestra que, al menos en teoría, el método de MPG/MPC proporciona una manera de realizar una espectroscopía de la DOS en la mitad superior del gap.

Habiendo validado a través de simulaciones numéricas la ecuación (6.10) (se hicieron más pruebas variando las DOS introducidas en el programa y cambiando los parámetros, obteniéndose resultados satisfactorios), queda por probar si experimentalmente se pueden satisfacer todas las hipótesis requeridas para cumplir las aproximaciones utilizadas. Esto se hará en la siguiente sección.

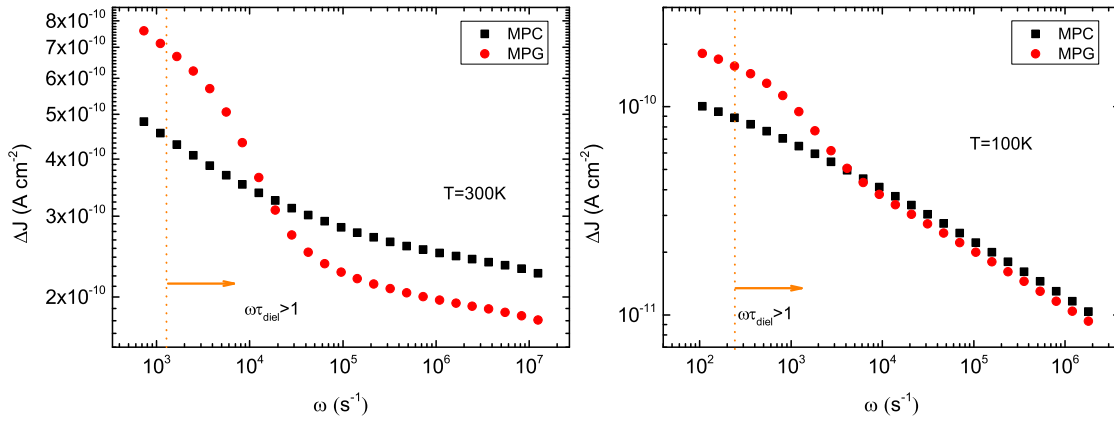


Figura 6.2: Simulaciones numéricas de las curvas Δj_{ω}^{MPG} y Δj_{ω}^{MPC} en función de la frecuencia ω , para dos temperaturas diferentes, 300 K a la izquierda y 100 K a la derecha. El límite $\omega\tau_d > 1$ se encuentra marcado por una línea punteada vertical. Se observa que aproximadamente para $\omega\tau_d > 10$ la curva de MPC pasa a estar por encima de MPG. Para valores menores de ω , una aplicación de la fórmula (6.4) puede llevar a valores negativos de la DOS.

6.2.2. Experimento y discusión

Los resultados encontrados en la sección anterior confirman que a partir de las mediciones de MPG y MPC se puede obtener una espectroscopía de la densidad de estados. En esta sección veremos cómo puede ser implementada experimentalmente esta técnica. Para eso hay que realizar las mediciones cumpliendo las hipótesis planteadas para derivar la ecuación (6.10).

Para trabajar con campos eléctricos externos débiles ($\xi_{ext} \leq 200 \text{ Vcm}^{-1}$) se debe conocer la separación entre electrodos en la muestra. Para el caso de la muestra utilizada la separación era de 1 milímetro, debiéndose por lo tanto utilizar tensiones menores a 20 Voltios, con lo cual dicha restricción es fácilmente implementada.

La restricción debida a períodos de interferencia grandes ($\Lambda \geq 20\mu m$) se logra disminuyendo el ángulo δ entre los haces de luz. En el arreglo experimental utilizado se han logrado períodos cercanos a $100\mu m$, con lo cual dicha restricción no genera problemas en vistas a realizar mediciones de la DOS. Para las mediciones que se mostrarán a continuación, se optó por utilizar un período $\Lambda = 30\mu m$.

La última restricción involucra la frecuencia de medición ω . La condición planteada en el desarrollo teórico requiere que el producto $\omega\tau_d$ sea mucho mayor a 1. Esto implica $\omega \gg \tau_d^{-1}$, lo cual impone una región de validez para las mediciones a realizarse. Para definir dicha región se debe conocer el valor de τ_d en las condiciones experimentales que se usarán para realizar la medición, pues $\tau_d = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma_0}$ (ecuación (1.20)) siendo σ_0 la fotoconductividad, y esta puede ser modificada por la generación de portadores G_0 o por la temperatura T . Para calcular la fotoconductividad se debe medir la corriente que se genera en la muestra bajo una dada iluminación y un dado campo eléctrico externo. Luego, conociendo la sección S por la cual circula la corriente (en este caso es el producto del espesor de la muestra por la altura de la zona iluminada) la fotoconductividad se calcula según:

$$\sigma_0 = \frac{I}{S\xi_{ext}} \quad .$$

Conociendo este valor se puede calcular τ_d^{-1} y así estimar el valor mínimo de frecuencia angular a utilizar, que será definido como el equivalente a $\omega_{min} = \tau_d^{-1}$. En la tabla 6.2 se muestran valores típicos de fotocorrientes de dc y sus respectivos valores de τ_d y ω_{min} correspondientes (también se agrega el valor de f_{min} , siendo este el que uno controla experimentalmente).

Tabla 6.2: Cálculo de la frecuencia mínima a la cual deben comenzarse los experimentos de MPG y MPC a fin de utilizar la ecuación (6.10). Para calcular la conductividad se usaron los parámetros de la muestra (altura del spot $H = 0,2\text{ cm}$ y espesor $T = 0,5\mu\text{m}$), un campo $\xi_{ext} = 200\text{ Vcm}^{-1}$ y se utilizó un valor de permitividad de silicio $\epsilon = 12$.

Corriente [nA]	Conductividad [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	τ_d [s]	ω_{min} [s^{-1}]	f_{min} [KHz]
40	$2 \cdot 10^{-5}$	$5,27 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^7$	3000
10	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^6$	750
1	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^5$	75
0,5	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^5$	37,7
0,1	$5 \cdot 10^{-8}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^4$	7,55

Como se aprecia en la tabla, para valores de corriente de decenas de nA el rango de frecuencias necesario para cumplir la condición $\omega\tau_d \gg 1$ se ubica en el orden de MHz , haciendo inaccesible la detección con amplificadores *lock-in* estándar. Debido a que el *lock-in* utilizado a lo largo de esta Tesis tiene un valor máximo de operación de 100 KHz , el valor de corriente a utilizarse debe ser acorde con dicho límite experimental, con lo cual se deberá trabajar con corrientes *pequeñas*. El óptimo encontrado a lo largo de las experiencias realizadas fue fijar la corriente de dc en 0.1 nA . Para corrientes más altas la relación *señal/ruido* mejora notablemente, pero no se llegan a tener valores de frecuencia por debajo de 100 KHz que cumplan con la condición $\omega\tau_d \gg 1$. Por otro lado, de bajarse más aún este valor de corriente dc la relación *señal/ruido* se vuelve muy pobre, sobre todo para altas temperaturas. Esto se debe a que para ajustar un valor fijo de corriente se deben tener en cuenta dos parámetros, la generación de dc G_0 y la temperatura a la que está la muestra T . Para las temperaturas más bajas obtenibles en nuestro crióstato, las cuales son del orden de $T_{min} \sim -140^\circ\text{C}$, para conseguir $I \sim 0,1\text{ nA}$ el láser de 10 mW utilizado debe ser atenuado con un filtro neutro de densidad óptica 1 aproximadamente, lo cual implica valores de g que inducen corrientes del orden de pA . Esta corriente es pasada por un amplificador corriente/voltaje de bajo ruido en el que se utiliza un multiplicador $1 \cdot 10^7\text{ V/A}$ (ancho de banda de 50 KHz). De esta manera se obtienen voltajes del orden decenas de μV , los cuales son accesibles para el *lock-in* utilizado.

Al aumentar la temperatura, el valor de G_0 a ser utilizado para obtener $I \sim 0,1\text{ nA}$ debe disminuir. Para trabajar en el orden de los 0°C la generación disminuye un orden de magnitud más (con respecto a -140°C), mientras que para temperaturas del orden de $80 \sim 100^\circ\text{C}$ se debe disminuir en dos órdenes de magnitud. Las señales de MPG que llegan al *lock-in* disminuyen en la misma medida, con lo cual se tornan muy difíciles de ser medidas. Es por esto que no se pudieron lograr buenas mediciones para corrientes de dc menores a 0.1 nA .

En la figura 6.3 se muestra una medición realizada utilizando las técnicas MPG (estrellas) y MPC

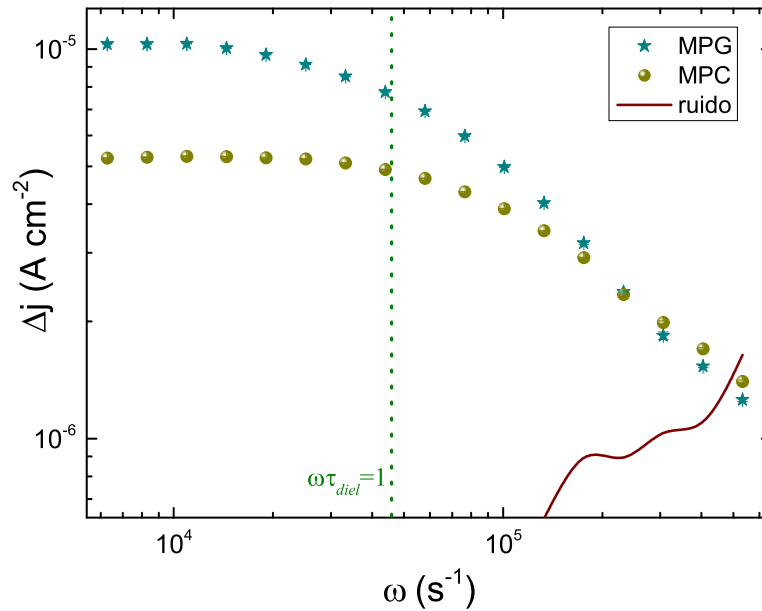


Figura 6.3: Mediciones de MPG (estrellas) y MPC (círculos) para -70°C . La línea sólida indica el ruido de fondo presente en la medición, mientras que la línea punteada central demarca la zona $\omega = \tau_d^{-1}$.

(círculos) a una temperatura de -70°C que evidencia el comportamiento obtenido para la mayoría de las curvas medidas en el rango de temperaturas que va desde -140°C hasta 90°C . Al fijar una corriente de dc para satisfacer la condición $\omega\tau_d \geq 1$, para el caso de -70°C se debe utilizar un valor moderado de G_0 con lo cual la relación *señal/ruido* es aceptable. Sin embargo se puede apreciar que solo los últimos dos valores de frecuencia angular medidos cumplen con la condición $\omega\tau_{diel} \geq 10$. Asimismo se puede apreciar que para el último valor de frecuencia medido la presencia de ruido influye notoriamente sobre la medición. Las curvas medidas a mayor temperatura presentan características similares con mayor presencia del ruido eléctrico a causa del menor valor de G_0 necesario para mantener la fotocorriente en 1 nA . De esta manera se puede concluir que la cantidad de valores del cociente $\left(\frac{|\Delta j^{MPC}|}{|\Delta j_{\omega}^{MPG}|}\right)$ por valor de temperatura T es muy pequeño (2 por gráfica en los mejores casos) para obtener un valor confiable de $N(E_{fn})$, con lo cual la implementación de (6.10) no es aconsejable hasta el momento.

En vistas a lo estudiado en estas dos secciones, se puede concluir que la ecuación (6.10) (o su versión general (6.4)) es válida para ser utilizada como técnica espectroscópica, presentando varias ventajas con respecto a utilizar solo MPC. La obtención de la DOS utilizando MPC [57] requiere la medición del módulo y la fase de la señal. Por más que la medición de la fase se realiza en conjunto con la del módulo, la medición correcta de la fase presenta ciertas complicaciones. Esto es debido a que todos los instrumentos utilizados, incluyendo los cables de medición, introducen retardos de fase que deben ser apropiadamente corregidos. La ventaja que propone la ecuación (6.10) es que, al involucrar un cociente entre ambos módulos, todos los factores de corrección debidos a la ganancia de los amplificadores, conversión de valores $I \leftrightarrow V$ y correcciones de fase (factores que se tienen en cuenta y que son debidamente corregidos en las gráficas presentadas) se simplifican. Esto es una

gran ventaja que le da mucha potencialidad a la expresión (6.10).

Sin embargo, como se vio en los párrafos anteriores, la condición $\omega\tau_d \gg 1$ es muy restrictiva sobre los valores de corrientes a utilizarse en el caso de tener amplificadores *lock-in* de baja frecuencia. Queda por lo tanto como una tarea pendiente derivada de esta Tesis, realizar mediciones con esta técnica utilizando equipos de alta frecuencia, para verificar experimentalmente la reconstrucción de la densidad de estados.

6.3. Obtención de la DOS utilizando OPG/MGT

En el capítulo 5 se analizó en detalle la técnica de red oscilante de fotoportadores, OPG, ideada en el transcurso de este doctorado. En un principio esta técnica surgió al estudiarse el funcionamiento del modulador electro-óptico, y de como evitar introducir polarizaciones diferentes de la lineal. Notamos que al rotar el modulador electro-óptico 45° se obtenía un modulador de fase que no alteraba la polarización. Un posterior análisis reveló que al configurar un generador de ondas con una función triangular se lograba obtener una generación de portadores cuyas propiedades eran las de una red de interferencias que oscila en el tiempo. Dicha oscilación ocurre de manera tal que la interferencia realiza un movimiento a velocidad constante que cambia de signo, manteniendo la misma celeridad.

Una vez investigadas las propiedades generales que surgen de una generación de portadores con esas características se analizó la relación que esta técnica tiene con la técnica propuesta por Haken *et al.* [59] denominada *Red Móvil*, y que como se mencionó en el capítulo 5 se puede considerar la versión *dc* de la técnica oscilante. Un punto importante que se logró mostrar es que las técnicas no solo son equivalentes, sino que son *complementarias*. Esto se debe a la diferente naturaleza de cada técnica, lo cual sitúa mejor a una técnica sobre otra dependiendo de los parámetros externos elegidos. Este hecho es de gran importancia en vistas al tratamiento que se hará en el presente capítulo.

Recordemos que uno de los objetivos principales en este doctorado es obtener técnicas experimentales que permitan, de manera sencilla, obtener información sobre la densidad de estados. Con la técnica MPG, tratada en el Capítulo 4 y en la sección anterior, se logró llegar a una expresión que permitía obtener información de la DOS (ecuación (6.4)). Para arribar a dicha expresión se trabajó sobre la expresión de la corriente, y gracias a diferentes aproximaciones se logró llegar a una expresión para la DOS en función de las magnitudes medidas con las técnicas MPG y MPC.

La manera de abordar una posible espectroscopía con la técnica de red oscilante es diferente. En este caso se hará uso de la propiedad de las curvas $\Delta j^{OPG}(\omega)$, las cuales en función de ω presentan un máximo característico. Como se estudió en el capítulo 5, dicho máximo está relacionado con dos tiempos característicos de la muestra. Para bajas conductividades se obtiene $\omega_{\text{máx}}^{-1} \rightarrow \tau_{diel}$. Dicho caso a simple vista parece de poca utilidad debido a que τ_{diel} se puede obtener por mediciones directas de fotoconductividad de *dc*. Para altas conductividades se logró identificar que $\omega_{\text{máx}}^{-1} \rightarrow \tau'_n$, siendo este último el *tiempo de vida media de pequeña señal* para electrones. En el presente capítulo se mostrará cómo a partir del conocimiento de dicho tiempo τ'_n se puede obtener información de la densidad de estados. El hecho de saber que para bajas conductividades se tiende a un conocimiento de τ_{diel} cobra así importancia, pues es de esta manera que se sabrá bajo que régimen se está

realizando el experimento.

Por otro lado, la complementariedad con MGT será utilizada para poder ampliar el rango de valores de E_{fn} accesibles experimentalmente. Esto se debe a que, siendo MGT una técnica de naturaleza dc , su utilización será óptima cuando el máximo de las curvas se encuentre a velocidades de la red muy altas (cuyo equivalente en el marco de OPG serán altas frecuencias angulares). En estas condiciones, el máximo de las curvas de OPG se dará a frecuencias angulares que resultan inaccesibles para un amplificador $lock - in$ de baja frecuencia como el que se usó en esta Tesis. Por otro lado, cuando se trabaje con valores muy bajos de señal, el uso de amplificadores y detección con $lock - in$ ayudará a mejorar la relación *señal/ruido*. De esta manera, el espectro de temperaturas y/o generaciones de portadores a explorar será mayor que solo utilizando una de las dos técnicas.

En la siguiente sección se mostrarán los pasos para llegar a la ecuación que expresa la densidad de estados en función de τ'_n , y se realizará un estudio con simulaciones numéricas para verificar su validez. Luego se mostrarán los resultados experimentales y se destacaran las ventajas y desventajas de esta nueva espectroscopía.

6.3.1. Teoría y simulación

Como se vio en el Capítulo 5, cuando se realizan mediciones de OPG bajo condiciones de alta temperatura o alta generación de portadores G_0 , es esperable que la frecuencia a la cual se da el máximo de intensidad, definida como ω_{max} , esté vinculada con el tiempo de vida media de pequeña señal, el cual fue designado por τ'_n , según la ecuación $\omega_{max}^{-1} = \tau'_n$.

La definición formal de τ'_n fue dada en la ecuación (5.13), y dicha forma responde a entender que se trata de la vida media de los electrones creados debido a un exceso de generación ΔG sobre una generación estacionaria G_0 . A partir de su definición, se puede notar que este exceso de carga se distribuye no solo en carga libre, sino también en carga atrapada en el gap de la muestra, con lo cual se puede escribir de la siguiente forma:

$$\tau'_n = \frac{\partial n^{total}}{\partial G_0} = \frac{\partial n^{libre}}{\partial G_0} + \frac{\partial n^{atrap}}{\partial G_0} \quad . \quad (6.11)$$

El primer término se puede calcular teniendo en cuenta la relación entre la conductividad y la generación de portadores, puesto que $\sigma_0 = C \cdot G^\gamma$ y que $\sigma_0 \propto n^{libre}$, es inmediato que

$$\frac{\partial n^{libre}}{\partial G_0} = \gamma \frac{n^{libre}}{G_0} \quad . \quad (6.12)$$

El término correspondiente a la carga atrapada se puede escribir como sigue:

$$\frac{\partial n^{atrap}}{\partial G_0} = \frac{\partial \int f_0(E) N^{ACC}(E) dE}{\partial G_0} = \int \frac{\partial f_0}{\partial E_{fn}} \frac{\partial E_{fn}}{\partial G_0} N^{ACC}(E) dE \quad , \quad (6.13)$$

en la cual N^{ACC} hace referencia a la densidad de estados aceptores (los cuales se encuentran negativamente cargados cuando están ocupados) y E_{fn} es el quasi-nivel de Fermi para electrones libres. A continuación se procederá a calcular cada una de estas derivadas parciales.

La relación entre E_{fn} y G_0 se da a partir de la definición de dicho quasi-nivel de Fermi:

$$E_c - E_{fn} = k_B T \ln \left[\frac{q\mu_n N_C}{\sigma_0} \right] .$$

Si se agrega la relación entre σ_0 y G_0 , un cálculo directo muestra que:

$$\frac{\partial E_{fn}}{\partial G_0} = \frac{\gamma k_b T}{G_0} . \quad (6.14)$$

Para obtener la expresión de la derivada parcial restante se utilizará la expresión para la función de ocupación $f_0(E)$. Dicha definición fue dada en la ecuación (2.9). Sin embargo dicha expresión puede simplificarse si se supone $n \gg p$ (como usualmente ocurre en a-Si:H intrínseco) y si nos interesa la zona de energías cercanas a E_{fn} donde el término $e_p(E)$ puede despreciarse:

$$f_0(E) = \frac{c_n n + e_p(E)}{c_n n + e_n(E) + c_p p + e_p(E)} \approx \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{fn}}{k_b T}\right)} . \quad (6.15)$$

En la figura 6.4 se muestra un cálculo numérico de dicha aproximación (relacionadas al eje izquierdo de la gráfica), y cómo en las cercanías de E_{fn} ambas gráficas son indistinguibles. Con la expresión aproximada se puede calcular la derivada de f_0^{approx} como función de la energía:

$$\frac{\partial f_0^{approx}(E)}{\partial E_{fn}} = \frac{1}{k_b T} \frac{\exp\left(\frac{E - E_{fn}}{k_b T}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{E - E_{fn}}{k_b T}\right)\right]^2} .$$

En el eje derecho de la figura 6.4 se representa esta derivada en conjunto con la derivada de f_0 . Allí se aprecia que ambas funciones son muy similares en las cercanías de E_{fn} . Estas funciones tienen forma de *campana* centrada en E_{fn} , y decaen rápidamente a ambos lados con un ancho del orden de $k_b T$. Además, la integral de dicha función sobre la energía resulta igual a 1. Es usual aproximar dichas funciones por una función *delta de Dirac* [88], lo cual resulta una mejor aproximación cuanto más baja es la temperatura

$$\frac{\partial f_0^{approx}(E)}{\partial E_{fn}} \approx \delta(E - E_{fn}) . \quad (6.16)$$

Reemplazando ambas derivadas parciales obtenidas en (6.13) y agregando el término de carga libre se obtiene:

$$\tau' \approx \frac{\gamma}{G_0} \left[n^{libre} + k_B T \int \delta(E - E_{fn}) N^{ACC}(E) dE \right] .$$

Siempre que la función $N^{ACC}(E)$ tenga un comportamiento suave en las cercanías de E_{fn} , con una pendiente menor a $k_b T$, la integral de la función δ seleccionará el valor $N^{ACC}(E_{fn})$, es decir

$$\tau' \approx \frac{\gamma}{G_0} \left[n^{libre} + k_B T N^{ACC}(E_{fn}) \right] .$$

Teniendo en cuenta que, para a-Si:H intrínseco y bajo condiciones normales, $k_B T N^{ACC}(E_{fn}) \gg$

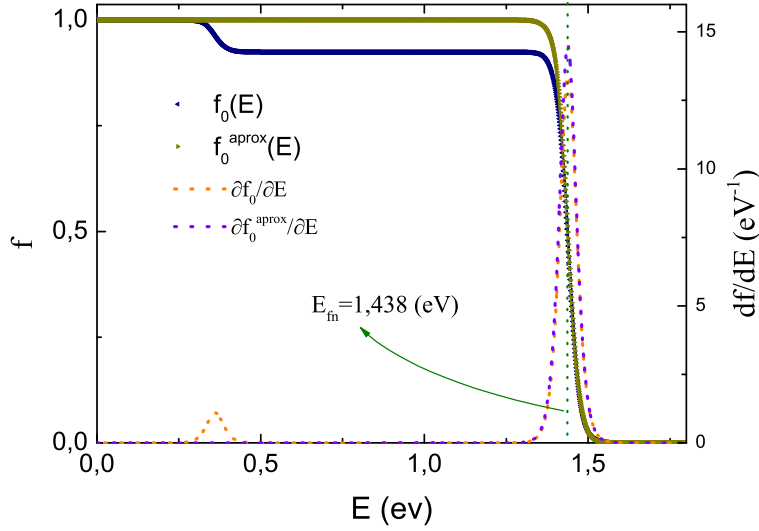


Figura 6.4: En el eje izquierdo se comparan f_0 y f_0^{approx} según la ecuación (6.15). En el eje derecho se muestra la derivada de f_0 y de f_0^{approx} en función de la energía. La línea punteada denota el quasi-nivel de Fermi para electrones.

n^{libre} , despejando para N^{ACC} se llega a:

$$N^{ACC}(E_{fn}) \approx \frac{G_0 \tau'}{\gamma k_b T}, \quad (6.17)$$

$$E_{fn} = E_c - k_b T \ln \left[\frac{q \mu_n N_C}{\sigma_0} \right]. \quad (6.18)$$

Las ecuaciones (6.17)-(6.18) proponen una espectroscopía muy sencilla basada en experimentos de OPG en conjunto con MGT. Para variar el punto en el que se calcula la DOS, se plantea hacer como en el caso visto en la sección anterior dedicado a MPG, esto es cambiar la temperatura T a la cual se realiza la experiencia y la generación estacionaria de portadores G_0 . Para obtener el valor de la DOS en dicho nivel energético, E_{fn} , se debe realizar la experiencia en el régimen de vida media, para lo cual como se indicó en el capítulo 5 se debe utilizar un valor alto de G_0 (figura 5.10), cuidando así de no confundir ω_{max}^{-1} con τ_{diel} .

Para corroborar esta fórmula se realizaron simulaciones numéricas. La metodología es equivalente a la utilizada en la sección dedicada a MPG, con lo cual se introducirá una densidad de estados típica de silicio amorfo hidrogenado. Una vez realizado esto, se fijan los parámetros externos (G_0 y T , en este caso $\xi_{ext} = 0$) y se construye la curva Δj^{OPG} en función de ω , para luego con la información de dicho gráfico obtener ω_{max} . De la simulación también se puede extraer el valor teórico de τ'_n a partir de la ecuación (6.11), y compararlo con el valor de ω_{max}^{-1} . A su vez la simulación provee el valor de γ , con lo cual ya se tiene toda la información necesaria para reconstruir la densidad de estados. Luego se busca variar el quasi-nivel de Fermi E_{fn} a fin de calcular la DOS en otro valor de E . Para eso se puede o bien variar la temperatura, o bien variar la generación de portadores. Sin embargo, a fin de garantizar estar en el régimen de vida media, en la espectroscopía basada en OPG/MGT es acon-

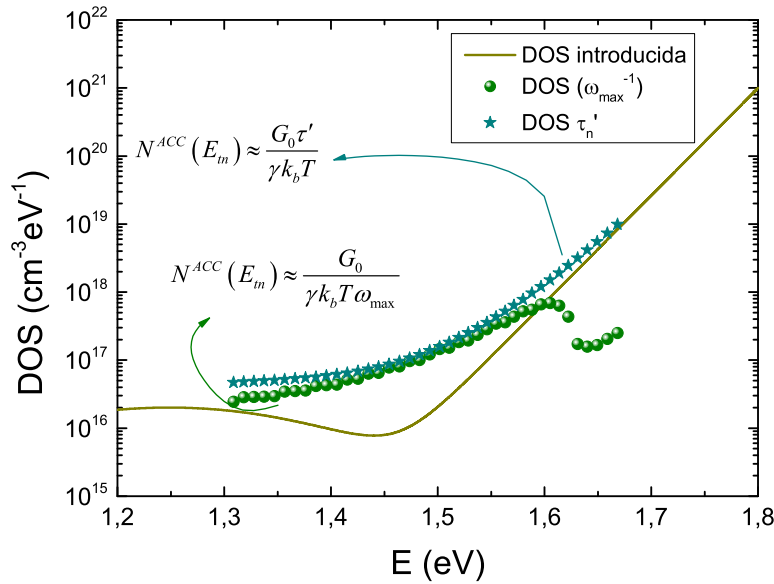


Figura 6.5: Simulaciones numéricas para corroborar la ecuación (6.17). La línea sólida representa la DOS introducida en el programa, mientras que en estrellas se representa la reconstrucción utilizando τ'_n , el cual puede ser calculado en el mismo programa de cómputo. En círculos se muestra la reconstrucción utilizando ω_{max}^{-1} .

sejable no variar demasiado la generación (mantenerla en valores altos) y sí variar la temperatura.

La figura 6.5 es el resultado de simulaciones en las cuales se reconstruye la DOS utilizando la ecuación (6.17), tanto para el caso 'teórico' en el que se determina τ'_n a partir del conocimiento de Δn y de ΔG (estrellas), como para el caso 'experimental' de utilizar la información sacada de las curvas de Δj^{OPG} , de las cuales se obtiene ω_{max} (círculos). El rango de temperaturas usado en esta simulación abarca desde 100 K hasta 500 K, manteniendo la generación estacionaria $G_0 = 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Los parámetros de la densidad de estados ingresada son típicos para silicio amorfo hidrogenado, y se muestran en la tabla 6.3.

La primer consideración que se puede realizar es referida a las diferencias entre ambos procedimientos (utilizar los datos de τ'_n o de ω_{max}). Se aprecia que, para la zona de bajas temperaturas (región en la cola de banda de conducción), los dos procedimientos difieren notablemente entre sí. Esto se debe a que para muy baja temperatura se debería incrementar aún más G_0 para continuar en el régimen de vida media. Es por esto que al aumentar la temperatura los ajustes se asemejan, puesto que la alta generación y la alta temperatura utilizadas garantizan $\omega_{max}^{-1} \rightarrow \tau'_n$, como se mostró en las figuras simuladas 5.12-5.13. La simulación plantea el problema experimental de cómo estar seguros de que el experimento se está llevando a cabo bajo el régimen de vida media, ya que en una situación real no se cuenta con la DOS introducida ni con los datos provenientes del verdadero τ'_n para comparar. Este punto será tratado en la próxima sección.

La segunda consideración tiene que ver con a la exactitud de los ajustes. Se aprecia un cierto acuerdo entre la densidad de estados introducida y las reconstrucciones realizadas, sin embargo estas no reproducen bien la pendiente de la cola de banda ni el valle presente en la DOS introducida. Si se estima la pendiente que surge de los ajustes, se obtiene una diferencia del orden de $\sim 20\%$ con

Tabla 6.3: Parámetros que definen la densidad de estados utilizadas en las simulaciones numéricas. En conjunto con dichos valores se agregan también valores necesarios para correr la simulación numérica, como son los coeficientes de captura y la movilidad de portadores.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$N_V [cm^{-3} eV^{-1}]$	$1 \cdot 10^{21}$	$N_C [cm^{-3} eV^{-1}]$	$1 \cdot 10^{21}$
$T_V [K]$	640	$T_C [K]$	320
$A_d [cm^{-3}]$	$2 \cdot 10^{16}$	$A_a [cm^{-3}]$	$2 \cdot 10^{16}$
$E_d [eV]$	0,87	$E_a [eV]$	1,25
$w_d [eV]$	0,12	$w_a [eV]$	0,12
$c_n [cm^3 s^{-1}]$	$4 \cdot 10^{-9}$	$c_p [cm^3 s^{-1}]$	$4 \cdot 10^{-9}$
$\mu_n [s^{-1} V^{-1} cm]$	10	$\mu_p [s^{-1} V^{-1} cm]$	1

$$N(E) = N(E_V) e^{\frac{-E}{k_b T_V}} + N(E_C) e^{\frac{-(E-E_C)}{k_b T_C}} + \frac{A_d}{w_d \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_d)^2}{w_d^2}} + \frac{A_a}{w_a \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_a)^2}{w_a^2}} .$$

respecto a la pendiente original introducida. Esta discrepancia se debe a la aproximación utilizada en (6.16).

Para obtener una expresión más exacta para la DOS en la zona de la cola de banda de conducción, se puede mejorar la aproximación (6.16) si se supone una forma funcional explícita para esta cola de banda del a-Si:H, ecuaciones (1.3)-(1.4). Como ya hemos mencionado anteriormente, la forma exponencial es la más adecuada para las colas de banda. En particular, para la cola de banda de conducción (CBC), que es de carácter aceptor tenemos:

$$N^{CBC}(E) = N(E_C) \exp\left(-\frac{E_C - E}{k_b T}\right) .$$

Además utilizaremos la aproximación para la función de Fermi dada por la ecuación (6.15), con lo cual la cantidad de carga atrapada en la cola de banda se puede expresar como sigue:

$$n^{atrap} = \int f_0(E) N^{CBC}(E) dE = \int \frac{N(E_C) \exp\left(-\frac{E_C - E}{k_b T_C}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{fn}}{k_b T}\right)} dE ,$$

de la cual se puede calcular $\partial n^{atrap} / \partial E_{fn}$:

$$\frac{\partial n^{atrap}}{\partial E_{fn}} = N^{CBC}(E_{fn}) \int \frac{\exp(x\alpha)}{[1 + \exp(x\alpha)]^2} dx , \quad (6.19)$$

en la cual $x = (E - E_{fn})/k_b T$ y $\alpha = 1 + T/T_C$. En el caso de $T < T_C$ la integral (6.19) puede ser resuelta analíticamente si se toman como límite de integración $(\infty, -\infty)$ (lo cual no introduce mayores errores debido a las propiedades de la derivada de la función de ocupación, la cual tiende a 0 para esos

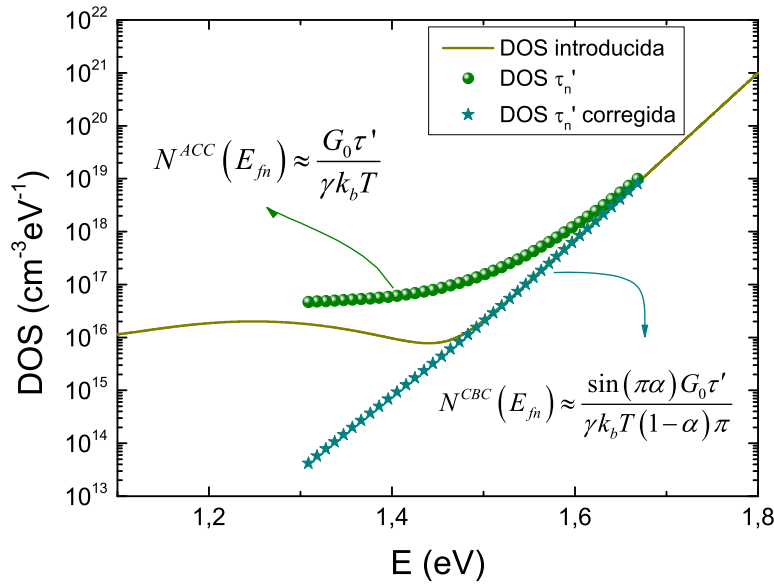


Figura 6.6: Simulaciones numéricas para corroborar la corrección hecha sobre la cola de banda de conducción vía la ecuación (6.20). La línea sólida representa la DOS introducida en el programa, mientras que en círculos se representa la reconstrucción utilizando (6.17) (con τ'). En estrellas se muestra la reconstrucción utilizando la nueva corrección (la cual sólo es válida para la cola de banda).

límites). El resultado de la integral es:

$$\int \frac{\exp(x\alpha)}{[1 + \exp(x\alpha)]^2} dx = \frac{(1-\alpha)\pi}{\sin(\pi\alpha)},$$

con lo cual la estimación para la cola de banda de conducción se corrige a:

$$N^{CBC}(E_{fn}) \approx \frac{\sin(\pi\alpha)G_0\tau'_n}{\gamma k_b T(1-\alpha)\pi}. \quad (6.20)$$

Dado que la ecuación (6.20) contiene dentro de α el valor de T_C que resulta en principio desconocido, para implementarla se propone un procedimiento recursivo. Para esto se comienza obteniendo un valor semilla de T_C en base a la reconstrucción obtenida con (6.17). Luego, con ese valor de T_C se calcula la nueva corrección (6.20) para valores de temperatura menores a T_C . Con esta nueva iteración se estima nuevamente la pendiente de la cola de banda de conducción T_C , y se repite el procedimiento hasta obtener una convergencia. Como se aprecia en la figura 6.6, con este nuevo procedimiento la pendiente de la cola de banda de conducción se ajusta perfectamente a la cola de banda original (la cual está definida por los parámetros dados en tabla 6.3), lo cual abre la posibilidad de una espectroscopía muy precisa para la cola de banda de conducción en base a experimentos de OPG en conjunto con MGT. En la próxima sección se mostraran los experimentos realizados.

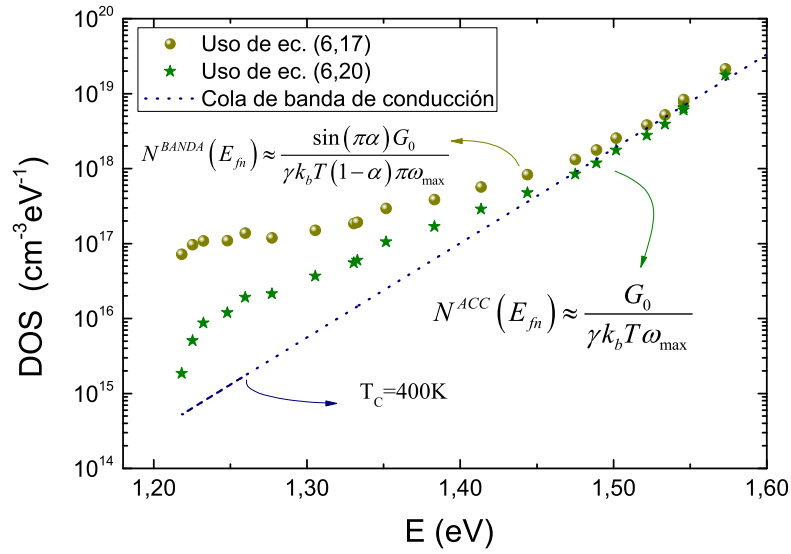


Figura 6.7: Reconstrucción experimental de la densidad de estados utilizando las técnicas OPG y MGT. El rango de temperaturas utilizado abarca desde 130 K hasta 390 K en pasos de 20 K. La línea punteada es una guía de la pendiente que sugiere la reconstrucción de datos siguiendo el procedimiento que lleva a la ecuación (6.20). Dicha pendiente da un valor de temperatura característica para la cola de banda de conducción igual a $T_c = 400$ K.

6.3.2. Experimento

En esta sección veremos los resultados obtenidos para la reconstrucción de la densidad de estados utilizando en conjunto las técnicas OPG y MGT de manera complementaria. Para esto es válido recordar cual técnica se adapta mejor en cada rango de temperatura a las condiciones experimentales necesarias para realizar la espectroscopía. En base a los resultados obtenidos en la sección anterior y al capítulo 5, lo más conveniente es utilizar una alta tasa de generación de portadores G_0 para garantizar $\omega_{max}^{-1} \rightarrow \tau'_n$. Es por esto que para cambiar el quasi-nivel de Fermi E_{fn} se variará la temperatura T a la que se realiza el experimento. Cuando G_0 es alta pero T es muy baja, es probable que la fotocorriente generada en la muestra sea pequeña. Entonces se hace necesario el uso de amplificadores *corriente/voltaje* en conjunto con amplificadores de tipo *lock-in* para mejorar la relación *señal/ruido*, con lo cual OPG es la técnica más conveniente en esta región de temperaturas. Al aumentar la temperatura la fotocorriente en la muestra aumenta, haciendo que ambas técnicas sean viables. Sin embargo, al aumentar la temperatura la tendencia de ω_{max} es a ir aumentando (ω_{max} también aumenta con G_0 , pero dicho parámetro permanece fijo en este caso). Entonces es esperable que a partir de una dada temperatura, ω_{max} quede fuera del alcance de un lock-in estándar (100 KHz de ancho de banda). En dicho caso conviene utilizar las propiedades de las corrientes de *dc*, con lo cual se cambia a la técnica MGT para completar el resto de las temperaturas.

Las mediciones se realizaron sobre una muestra de silicio amorfo hidrogenado bajo las condiciones detalladas en la sección 2.1. Empleando la técnica de *elipsometría* se determinó un gap óptico de 1.7 eV y un espesor de 0.6 $\mu m.$, mientras que por *transmitancia* se determinó el coeficiente de absorción $\alpha = 1,2 \times 10^4 cm^{-1}$, el cual corresponde a un valor de $\lambda = 633 nm$ (láser utilizado). Previo a realizar las mediciones se realizó el proceso de *light soaking* sobre la muestra. Esto se hizo

para evitar que las propiedades de la muestra cambien durante el experimento de determinación de la DOS. Para realizar el *light soaking* la muestra fue iluminada con una fuente de luz roja de 300 mW/cm^2 durante 50 horas aproximadamente. Las experiencias de OPG y MGT se realizaron con un láser de He-Ne de 10 mW de potencia, lo cual da un flujo de fotones de $1,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. El haz débil requerido para realizar ambas experiencias en el límite de *pequeña perturbación* fue atenuado en un factor 20. Aplicando la fórmula (2.2) se obtuvo el valor de la generación de portadores $G_0 = 2,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. El período de las interferencias fue fijado en $\Lambda = 5 \mu\text{m}$.

Los experimentos se realizaron cambiando la temperatura en pasos de 20 K , siendo 130 K la temperatura más baja y 390 K las más alta. Para las temperaturas más bajas OPG mostró mejores resultados debido a la mejor relación señal/ruido. A partir de 170 K ambas técnicas fueron utilizadas dando resultados equivalentes. Para temperaturas mayores a 270 K se utilizó solo MGT debido a que las frecuencias involucradas llegaban a los valores límites del *lock-in* utilizado, haciendo MGT mejor situada para estos rangos de temperatura.

A cada una de las temperaturas se midieron los valores de fotocorriente de *dc* para dos valores de flujo diferentes, para así poder estimar el valor de γ . Dichos flujos fueron elegidos utilizando el máximo posible I_{max} y la mitad de este $I_{max}/2$, el cual se consiguió con la ayuda de un filtro neutro de densidad óptica adecuada.

Como se aprecia en la Figura 6.7, los 7 datos de mayores energías (temperaturas más bajas), tratados con la ecuación (6.17), indican un comportamiento lineal en el eje logarítmico, lo cual indica que se está obteniendo información de la cola de banda de conducción. Con estos 7 datos se realizó el procedimiento descrito en la sección anterior para mejorar el ajuste de dicha cola de banda de conducción. El resultado de ambos procedimientos se muestra en la figura 6.7. En círculos se muestra la reconstrucción realizada con la ecuación (6.17), mientras que en estrellas se muestra el resultado del procedimiento realizado con la ecuación (6.20). Teniendo en cuenta este último resultado, el cual como se comprobó en la sección anterior corrige en gran medida la pendiente de la cola de banda de conducción, se trazó una línea (línea punteada azul) de guía que demarca la pendiente de la cola de banda de conducción, la cual da un valor de $T_C = 400 \text{ K}$. Dicho valor parece ser un poco mayor a los reportados en la literatura para muestras de a-Si:H de calidad electrónica (figura 1.7). Sin embargo, trabajos previos realizados por Longeaud *et al.* [89] han mostrado que luego del *light soaking* los valores de las pendientes de la cola de banda pueden incrementarse, dando así valores como el obtenido para esta muestra.

El hecho de contar con una espectroscopía que permite obtener un valor confiable para T_C hace que esta técnica pueda ser usada en conjunto con otras técnicas a fin de aumentar el conocimiento sobre la muestra de interés. La propuesta que exploramos fue unir los resultados obtenidos por OPG/MGT mostrados en la figura 6.7 con resultados de mediciones realizadas sobre la misma muestra con la técnica de fotoconductividad modulada, MPC. Como se muestra en el trabajo [57], esta técnica permite obtener información de la densidad de estados mediante la ecuación:

$$\frac{N(E_\omega)c_n}{\mu_n} = \frac{2q}{\pi k_b T} G_{ac} \frac{\sin(\phi)}{|\sigma_{ac}|} \quad , \quad (6.21)$$

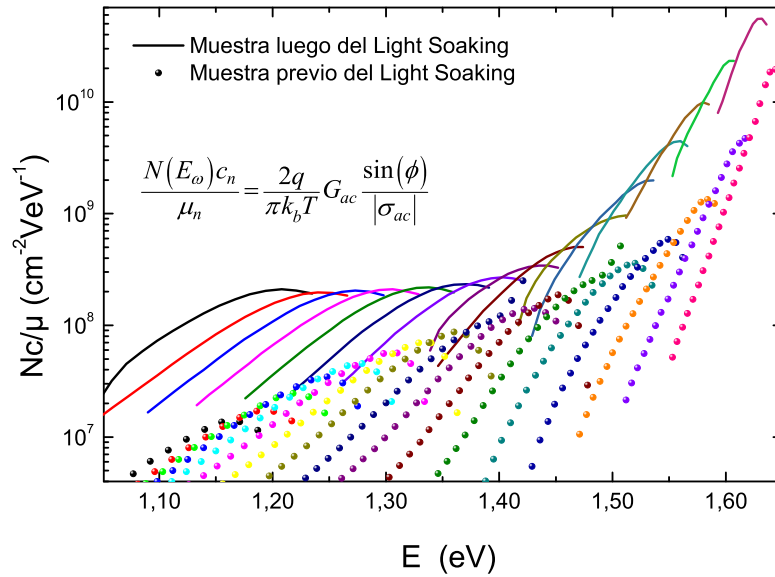


Figura 6.8: Mediciones de la densidad de estados utilizando la técnica MPC para una muestra antes de ser sometida a *light soaking* (círculos) y luego de este procedimiento (líneas). Las diferentes densidades de estados quedan demarcadas por la envolvente correspondiente de las mediciones individuales.

en conjunto con la definición de E_ω :

$$E_\omega = E_c - k_b T \ln \left(\frac{c_n N_c}{\omega} \right) , \quad (6.22)$$

donde c_n es el coeficiente de captura para electrones, μ_n la movilidad de los electrones en estados extendidos, ω la frecuencia a la cual se modula el experimento de MPC, σ_{ac} la fotoconductividad debida a la generación de portadores G_{ac} , y ϕ es el desfase de la fotocorriente con respecto a la excitación de luz.

Las mediciones de MPC fueron realizadas con luz roja de $\lambda = 650 \text{ nm}$, con un flujo dc equivalente a $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y un flujo de ac correspondiente a un tercio del valor de dc . El voltaje aplicado fue de 100 V y la temperatura se varió desde 110 K hasta 390 K en pasos de 20 K . El rango de medición en frecuencias fue desde 12 Hz hasta 40 KHz , con pasos de frecuencia de forma tal que $f_i = 1,5 \times f_{i-1}$.

Al igual que en el caso de la espectroscopía debida a MPG discutida en la sección anterior, en el caso de MPC es la envolvente superior de todas las curvas individuales la que demarca la densidad de estados reconstruida. Un ejemplo de dicho espectro es el presentado en la figura 6.8, que corresponde a la misma muestra para la cual se realizaron las mediciones con OPG/MGT, figura 6.7.

Como se aprecia en dicha figura, el eje de vertical no posee solo la densidad de estados $N(E)$ sino que se encuentra re-escalada por el factor c_n/μ_n . De esta manera, teniendo en cuenta que la DOS luego del *light-soaking* debe ser la misma para ambas Figuras, 6.7 y 6.8, se pueden ajustar los parámetros c_n y μ_n a fin de lograr que ambas espectroscopías coincidan en la zona de la cola de banda, pues se ha demostrado que la espectroscopía basada en OPG/MGT es muy eficaz en dicha zona.

Dicho ajuste de los parámetros fue realizado, y se muestra en la figura 6.9. Como allí se aprecia, los

valores que dan el mejor ajuste a la zona de la cola de banda de conducción son $c_n = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y $\mu_n = 40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. También se tuvo que elegir un valor de densidad de estados equivalente en el fondo de la banda de conducción, $N_C = 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente, valores que se encuentran en acuerdo con resultados reportados en la literatura [90].

Como se puede apreciar en la Figura 6.9, los resultados obtenidos aplicando la ecuación (6.20) difieren con respecto a la espectroscopía hecha con MPC para energías menores a $1,45 \text{ eV}$. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que dichos estados son probablemente estados profundos del gap, los cuales no están regidos por una ley exponencial como la que se usó para deducir la ecuación (6.20). Es por ello que dicha ecuación debe ser usada con cautela, teniendo en cuenta que es válida solo para los estados pertenecientes a la cola de banda de conducción.

Si se consideran las energías menores a 1.35 eV se puede apreciar también una diferencia considerable entre los valores obtenidos con OPG/MGT usando la ecuación (6.17) y MPC. Una posible causa de esta diferencia involucra a los coeficientes de captura. Se ha reportado [91] que el valor del coeficiente de captura para estados ubicados en la cola de banda (c_n^{CBC}) puede ser diferente al coeficiente de captura para estados ubicados en la zona profunda del gap (c_n^{DB}). Bajo esta suposición, utilizando el cociente entre las densidades de estados de OPG/MGT (la cual no depende del coeficiente de captura según la fórmula (6.17)) y MPC (la cual sí depende como se ve en la ecuación (6.21)) en la región entre 1.23 a 1.3 eV , se puede estimar el coeficiente de captura para los estados de dicha zona. Este cálculo indica que $c_n^{DB} \approx 3 \times c_n^{CBC}$.

En base a los datos recopilados se puede armar una densidad de estados con las características encontradas para la muestra medida. Esta DOS puede ser ingresada en el programa de cómputo que desarrollamos para simular las mediciones, y así ver si se obtienen resultados coherentes. Dicha gráfica es presentada en la figura 6.10. La densidad de estados utilizada es mostrada en la tabla 6.4. Con dicha densidad de estados introducida en el programa de cómputo se simuló las curvas de OPG y MPC para los mismos valores experimentales de temperatura y generación de portadores. Luego se procesaron los datos de la misma manera que se tratan experimentalmente. Como se aprecia de comparar las figuras 6.9 y 6.10 la densidad de estados utilizada en las simulaciones reproduce satisfactoriamente las tendencias experimentales.

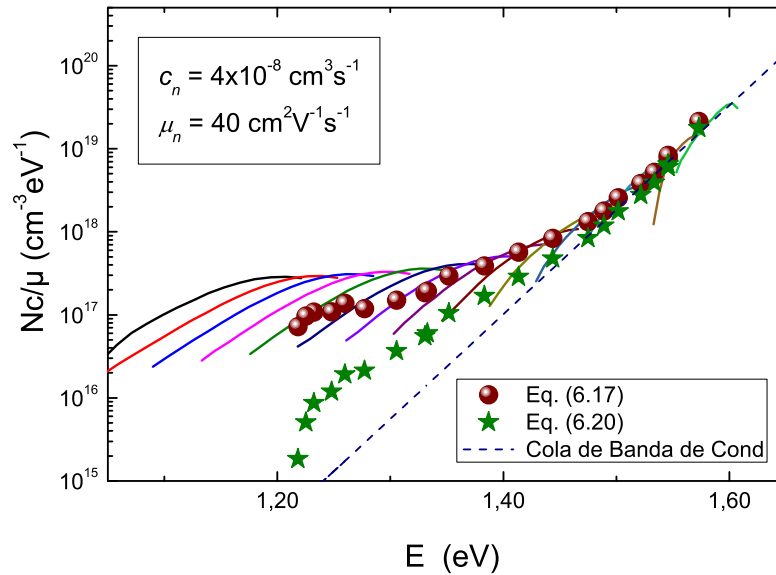


Figura 6.9: Resultados experimentales que combinan las espectroscopías obtenidas utilizando las técnicas OPG/MGT y MPC. El criterio para elegir los correctos valores de c_n y μ_n fue hacer coincidir las colas de bandas de conducción de ambas espectroscopías.

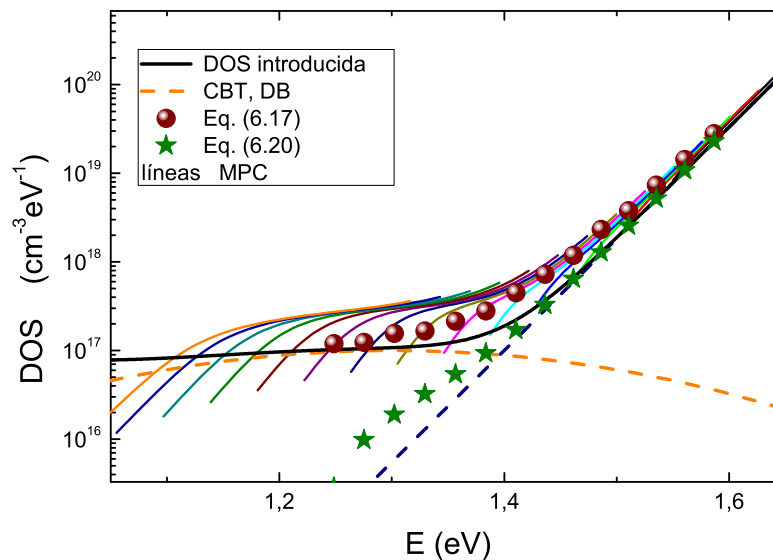


Figura 6.10: Simulaciones numéricas a partir de la DOS sugerida por la figura 6.9 (la línea negra continua denota la DOS total, mientras que las líneas punteadas denotan cada una de las componentes). También se agregan los resultados de las simulaciones de las curvas ΔJ^{OPG} y ΔJ^{MPC} , y posterior tratamiento con las fórmulas (6.17), (6.20) (símbolos) y (6.21) (líneas) correspondientemente. Los datos de dicha DOS son mostrados en la tabla 6.4

De esta manera, al vincular ambas técnicas se pudieron determinar los valores de los coeficientes de captura c (para estados poco profundos como la cola de banda de conducción, o para estados profundos como los centros de recombinación descritos por funciones Gaussianas) y de movilidad en estados extendidos μ , para el caso de electrones. Este resultado es de suma importancia en vistas

a una correcta caracterización del a-Si:H.

Es válido notar que un proceso similar fue empleado por Longeaud *et al.* utilizando MPC y fotoconductividad de estado estacionario SSPC [91]. Una de las ventajas de utilizar OPG/MGT, a diferencia de SSPC, es el hecho de obtener una DOS continua en el rango de valores de energía accesibles para la técnica (aproximadamente entre el nivel de Fermi a oscuras y la cola de banda de conducción). Por el contrario, al utilizar la espectroscopía basada en SSPC en el mismo rango de energías, puede existir una zona en la cual $\gamma \geq 1$, con lo cual resulta imposible el uso de la ecuación derivada por Longeaud *et al.* para reconstruir la DOS utilizando SSPC, con lo cual la curva queda *cortada* (como se puede ver en [91]). El tener una curva continua, como la que reproduce la reconstrucción hecha con la ecuación (6.17), permite también estimar el valor de la máxima densidad de defectos representada con la función Gaussiana, lo cual agrega otro parámetro de importancia a ser tenido en cuenta para la reconstrucción de la DOS.

Tabla 6.4: Parámetros que definen la densidad de estados utilizadas en las simulaciones numéricas. En conjunto con dichos valores se agregan también valores necesarios para correr la simulación numérica, como son los coeficientes de captura y la movilidad de portadores.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$N_V [cm^{-3}eV^{-1}]$	$1 \cdot 10^{22}$	$N_C [cm^{-3}eV^{-1}]$	$1 \cdot 10^{22}$
$T_V [K]$	750	$T_C [K]$	400
$A_d [cm^{-3}]$	$7 \cdot 10^{17}$	$A_a [cm^{-3}]$	$1 \cdot 10^{17}$
$E_d [eV]$	0,75	$E_a [eV]$	1,3
$w_d [eV]$	0,2	$w_a [eV]$	0,2
$c_{nDB} [cm^3s^{-1}]$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$c_{nCBC} [cm^3s^{-1}]$	$4 \cdot 10^{-8}$
$c_{pDB} [cm^3s^{-1}]$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$c_{pCBC} [cm^3s^{-1}]$	$4 \cdot 10^{-8}$
$\mu_n [s^{-1}V^{-1}cm]$	40	$\mu_p [s^{-1}V^{-1}cm]$	4

$$N(E) = N(E_V) e^{\frac{-E}{k_b T_V}} + N(E_C) e^{\frac{-(E-E_C)}{k_b T_C}} + \frac{A_d}{w_d \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_d)^2}{2w_d^2}} + \frac{A_a}{w_a \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E-E_a)^2}{2w_a^2}}$$

6.4. Conclusiones

El capítulo final de esta Tesis estuvo destinado a investigar uno de los objetivos principales de este trabajo de doctorado: desarrollar una espectroscopía de la densidad de estados utilizando las técnicas fotoconductoras estudiadas.

La técnica SSPG ya había sido estudiada por Schmidt *et al.* [49] en vistas a obtener una espectroscopía de la densidad de estados. Para ello se notó que en el caso de períodos grandes, la medición del valor límite de β (cuando Λ tiende a infinito) permitía obtener una reconstrucción de $N(E_{fn})$, en la cual E_{fn} es el quasi-nivel de Fermi para electrones. Luego, variando la temperatura T o la generación estacionaria G_0 se podía variar dicho nivel obteniendo así otros valores de $N(E)$.

Una estrategia similar fue desarrollada en la primera mitad de este capítulo con la técnica de

red modulada de fotoportadores, MPG, vista en el capítulo 4. Para poder derivar una fórmula que relacione $N(E_{fn})$ con la corriente medida Δj^{MPG} se comenzó desarrollando la expresión de la corriente para luego utilizar ciertas aproximaciones necesarias en función de reducir las expresiones. Otra forma de simplificar el desarrollo fue notando que varios de los términos que allí aparecen son debidos a la modulación de intensidad, con lo cual se los pudo relacionar con la técnica de *fotoconductividad modulada*, abreviada MPC.

El resultado final obtenido es una expresión para $N(E_{fn})$ en función del cociente de $\Delta j^{MPC}/\Delta j^{MPG}$. Dicha expresión fue testeada en simulaciones numéricas obteniéndose una correcta reconstrucción de DOS original puesta como *input* en las simulaciones. Es válido recordar que la manera de realizar dichas simulaciones es emulando la forma de trabajar experimentalmente, con lo cual dada una DOS original necesaria para correr el programa de cómputo, una vez elegidos los parámetros externos (como ser el campo eléctrico, la temperatura o la generación de portadores) el programa devuelve la curva Δj vs. ω , equivalente a la curva que uno obtiene experimentalmente. Luego se utilizan dichas curvas para reconstruir la densidad de estados a partir de la fórmula obtenida.

Una vez corroborada dicha fórmula a partir de las simulaciones se buscó realizar la espectroscopía experimentalmente. Para esto fue necesario estudiar el alcance de las aproximaciones empleadas en el desarrollo de la fórmula en la cual se basa la espectroscopía. De las tres aproximaciones empleadas, dos de ellas no presentaron dificultades para aplicarlas experimentalmente (trabajar con campos eléctricos *débiles*, o con períodos *grandes* de interferencias). Sin embargo la tercera aproximación empleada, la cual se manifestó en la ecuación $\omega\tau_{diel} \gg 1$, implica un gran desafío experimental. Esto se debe a que dicha ecuación impone un régimen de altas frecuencias en conjunto con bajos niveles de fotoconductividad, siendo esta una condición muy desfavorable desde el punto de vista experimental.

Para tratar de realizar las mediciones se optó por fijar la fotocorriente en un valor de $0,1nA$. Para este valor de fotocorriente, se obtenía $2\pi f^*\tau_{diel} \sim 1$ para un valor de $f^* \sim 75KHz$. Como se puede apreciar, para obtener la relación $\omega\tau_{diel} \gg 1$, la cual se cumple para al menos $\omega\tau_{diel} \sim 10$, las frecuencias necesarias exceden por mucho el límite impuesto por el *lock-in*, el cual es de $100KHz$. Para dichas condiciones se midieron curvas experimentales para varias temperaturas. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios debido a que, como se había visto en las simulaciones, en la zona $\omega\tau_{diel} < 1$ la señal de MPG puede ser mayor a la de MPC, con lo cual la fórmula empleada para reconstruir la DOS da valores negativos, los cuales no son físicamente aceptables.

Una posibles solución para dicho inconveniente puede ser trabajar con fotocorrientes más bajas, a fin de bajar el valor de f^* . Sin embargo, es válido notar que al bajar aún más la fotocorriente se hace necesario el uso de altos niveles de amplificación, los cuales aumentan notablemente el ruido. Aún teniendo en cuenta una importante ventaja de la fórmula derivada, la cual presenta un cociente entre Δj^{MPC} y Δj^{MPG} logrando que se cancelan los factores de corrección debidos a los anchos de banda de lo equipos utilizados, bajar aún más la fotocorriente en un factor que realmente mejore el valor de f^* no fue posible.

Una segunda alternativa sería contar con un amplificador *lock-in* de alta frecuencia. Durante la realización de este trabajo no se pudo contar con dicho equipo, con lo cual esta posibilidad podrá ser explorada en futuros trabajos.

En la segunda parte del presente capítulo se analizó la posibilidad de utilizar la técnica OPG en conjunto con MGT para reconstruir la densidad de estados de la muestra analizada.

Se comenzó mostrando cómo a partir de la definición de τ'_n se podía obtener el valor de $N(E_{fn})$. Una primera fórmula obtenida, ecuación (6.17), utiliza una aproximación sobre la derivada de la función de ocupación en función de E_{fn} . Dicha aproximación consiste en reemplazar dicha derivada por una función $\delta(E - E_{fn})$, la cual sirve para resolver de manera sencilla una integral presente en los cálculos.

Al corroborar con simulaciones numéricas dicho procedimiento se pudo constatar que la pendiente de la cola de banda de conducción puede discrepar del valor real en un factor de hasta un 20%. Para corregir dicha diferencia se propuso un método iterativo que presupone una función exponencial para la cola de banda de conducción, obteniendo así un excelente acuerdo entre la pendiente reconstruida y la pendiente original introducida (ecuación (6.20)). La zona de defectos profundos del gap no sigue una tendencia exponencial, con lo cual dichos estados son reconstruidos con la primera aproximación realizada, ecuación (6.17).

Para implementar dicha espectroscopía experimentalmente se tuvo que medir a diferentes temperaturas, manteniendo un valor alto de G_0 para garantizar realizar el experimento en el régimen de vida media. A muy bajas temperaturas ($T \sim -140^\circ C$) OPG fue usado debido a las bajas fotocorrientes generadas. Al aumentar la temperatura ambas técnicas eran utilizables por igual, hecho que ya había sido corroborado. Para altas temperaturas ω_{max} tiende a valores más grandes de frecuencias, imposibilitando su medición con la técnica OPG, con lo cual MPG fue utilizado.

De esta manera se pudo reconstruir la región $1,2(eV) \leq E \leq 1,6(eV)$, lo cual no se hubiese podido cubrir con una sola de dichas técnicas. En particular los puntos de más baja temperatura, medidos con OPG, son de gran importancia para tener un buen conocimiento de la cola de banda de conducción.

Para maximizar la información obtenible de la muestra se optó por comparar la reconstrucción debida a OPG/MGT con la reconstrucción hecha mediante la técnica MPC, la cual fue realizada sobre la misma muestra. Dado que dicha espectroscopía da como resultado el producto $c_n \cdot N/\mu_n$, se ajustaron los valores de c_n y μ_n para lograr un buen acuerdo entre ambas espectroscopías en la zona de la CBC (la cual, gracias al método iterativo presenta gran precisión). Para esto es necesario saber cómo afectan los parámetros c_n y μ_n a cada una de las espectroscopías. El coeficiente de captura c_n afecta logarítmicamente al eje de energías de MPC y linealmente a la DOS, mientras que no afecta a la espectroscopía basada en OPG/MGT. Por su parte la movilidad μ_n afecta el eje de energías de OPG/MGT de manera logarítmica, pero no afecta el valor de la DOS. Dicho parámetro también afecta la DOS obtenida por MPC de manera inversamente proporcional sin afectar el eje energético. El resultado observado es que al coincidir las colas de bandas, las zonas profundas del gap difieren en un factor 1/3 aproximadamente. Esto sugiere la presencia de dos especies de estados de defecto en el gap con diferentes coeficientes de captura, hecho que ya había sido reportado en trabajos anteriores realizados por Longeaud *et al.* [91].

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se propuso una densidad de estados para poder introducirla en el programa de cómputo a fin de testear si dicha DOS simula los resultados obtenidos

experimentalmente. Para esto se hicieron corridas de *experimentos simulados*, colocando los mismos valores de generación G_0 y temperatura T que fueron usados en los experimentos. Se pudo constatar que los valores de ω_{max} reobtenidos coincidían muy bien con los valores reales medidos.

Es así que se pudo constatar que la espectroscopía implementada a partir de OPG/MGT es válida y que puede ser tenida en cuenta en la caracterización de muestras amorfas en el futuro.

Sobre esta espectroscopía se publicó un trabajo en la revista *Journal of Applied Physics* [92].

Capítulo 7

Conclusiones generales

En el presente capítulo se plantearán las conclusiones generales de esta Tesis de Doctorado. Se buscará en particular detallar los aspectos que cada etapa ha aportado al objetivo global de este trabajo, más allá de las conclusiones particulares dadas en cada capítulo.

Como se enunció en la motivación, este Tesis se realizó en un grupo de trabajo cuyo objetivo a largo plazo es lograr una celda solar de lámina delgada, cuyo costo de producción la haga competitiva con las fuentes convencionales de energía. Para realizar dichas celdas, el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) continúa siendo uno de los materiales más adecuados debido a su bajo costo de producción y sus buenas propiedades ópticas y eléctricas. Es por esto que diseñar métodos que permitan corroborar las condiciones óptimas para depositar las capas que componen una celda solar sigue siendo un área de interés y es una herramienta fundamental para lograr el objetivo principal antes nombrado.

Los métodos fotogenerados han probado ser una herramienta ideal para estos fines. Como se ha mencionado en la introducción histórica (Sección 1.2), dichas técnicas han permitido obtener gran conocimiento sobre la naturaleza de los materiales amorfos, y en particular respecto de su aptitud para ser utilizados en aplicaciones fotovoltaicas. Estos métodos han brindado información directa sobre importantes propiedades del a-Si:H, como ser la densidad de estados en el gap, o parámetros que no definen dicha densidad de estados pero sí tienen relevancia para caracterizar la muestra. La movilidad de portadores o las longitudes de difusión pueden ser ejemplos de dichos parámetros.

De esta manera, el objetivo principal del Capítulo 1 fue estudiar las propiedades básicas de semiconductores tanto cristalinos como en su fase amorfa, haciendo particular énfasis en estos últimos debido la importante capacidad que poseen de ser depositados en forma de *láminas delgadas*, característica que permite reducir los costos en gran medida. También fue un objetivo de este primer capítulo entender el importante rol que han tenido las técnicas fotoconductoras a lo largo de la historia para ir obteniendo cada vez más conocimiento sobre los materiales amorfos (en particular el silicio amorfo hidrogenado), permitiendo así mejorar el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos.

Los objetivos del Capítulo 2 estuvieron centrados en los experimentos fotoconductoros propiamente dichos. Es así que fue necesario aprender diferentes conceptos, tanto teóricos como experimentales, para poder llevar a cabo las diferentes técnicas que se trataron a lo largo de la Tesis.

Desde el punto de vista experimental, en este capítulo se sentaron las bases para entender cómo se obtienen las muestras que serán usadas a lo largo de la Tesis. Para esto fue necesario estudiar los diferentes procesos de deposición de silicio sobre sustratos de vidrio, y como las diferentes variantes a los procesos de deposición afectan las propiedades ópticas y eléctricas del material amorfo resultante. También fue necesario estudiar la disposición de contactos, la cual a lo largo de esta Tesis fue en geometría coplanar. Para esto se estudió qué materiales usar para lograr que dichos contactos cumplan con correctas condiciones de carácter óhmico, de manera de no afectar la naturaleza de las mediciones de corrientes eléctricas.

Pasada la etapa de estudio de la muestra propiamente dicha, el paso siguiente en vistas a realizar experimentos de fotoconductividad era introducirse en el manejo de cada instrumento de medición que se iba a utilizar en la Tesis. Esto se debe que cada equipo que se utiliza debe ser conocido para entender cómo este afecta a las mediciones por realizarse. Dado que en esta Tesis se realizaron mediciones de naturaleza ac y dc , fue necesario interiorizarse con una amplia variedad de equipamiento, donde fue de gran importancia el estudio del modulador electro-óptico. El análisis de este dispositivo permitió mejorar el arreglo experimental original de la técnica MPG (Capítulo 4), como se analizará en esta misma sección, mostrando así los beneficios de entender cómo funciona cada equipo utilizado.

Toda esta etapa fue fundamental para entender las importantes diferencias que se dan cuando se aborda un mismo problema de manera teórica, de la cual el autor tenía conocimiento previo, o experimental, tema en el cual no había desarrollado trabajos importantes en el pasado.

Dado que en esta Tesis Doctoral se trabajó tanto en aspectos experimentales como en aspectos teóricos, fue necesario estudiar la teoría básica que permite describir los fenómenos de fotoconducción de estado estacionario. Esto se debe a que dicha teoría es fundamental en todas las técnicas estudiadas y desarrolladas en la Tesis. Para esto se debieron introducir conceptos claves para entender el transporte eléctrico en materiales amorfos, como ser los posibles procesos de emisión y captura de portadores por estados de defecto ubicados en el gap. A partir de estos procesos se puede derivar una nueva función de ocupación $f(E)$ de no-equilibrio (por ejemplo, en el caso en que dicho semiconductor sea expuesto a iluminación), tendiendo $f(E)$ a la función de ocupación de *Fermi-Dirac* si se deja el semiconductor a oscuras. La función de ocupación tiene un importante rol en los fenómenos fotoconductorios, con lo cual se realizaron estudios para entender cómo varía $f(E)$ cuando se modifican parámetros externos como ser la temperatura absoluta a la que se realiza el experimento T , o cuando cambia la intensidad de luz G_0 .

Por último, en el capítulo 2 se analizó también la forma en que se realizarán las simulaciones numéricas a lo largo de la Tesis. Este aspecto presenta gran importancia pues estas simulaciones numéricas, que buscan emular la manera en la cual se realizarán los experimentos, sirvieron para dos propósitos. Por un lado, permitieron corroborar que las tendencias generales de los experimentos al variar condiciones externas (como ser el campo eléctrico externo ξ_{ext} , la temperatura absoluta T o la generación estacionaria de portadores G_0) se condecían con lo esperado teóricamente. Por otro lado, dichas simulaciones también se utilizaron a lo largo de la Tesis para conocer la evolución de ciertas cantidades a las cuales no se tiene un fácil acceso de manera experimental (como ser la carga atrapada, o el campo eléctrico interno) y que al ser estudiadas por métodos numéricos permiten

tener un conocimiento aún mayor de la física que subyace a dichos experimentos. De esta manera se puede apreciar la gran importancia que tuvo este capítulo, pues se estudiaron conceptos teóricos y experimentales que serían comunes a todos los capítulos subsiguientes.

La primera técnica estudiada en este Doctorado fue la técnica de red de fotoportadores de estado estacionario, la cual se abrevió por SSPG, que se analizó en el Capítulo 3. La conclusión más importante de dicho capítulo concernía a la precisión de la aproximación realizada por Ritter *et al.* [30] para estimar la longitud de difusión en materiales amorfos a partir de mediciones de fotocorriente. Como se vio en el Capítulo 3, la presencia de un campo eléctrico aplicado a la muestra puede llevar a sobreestimar la longitud de difusión, con lo cual para tener una mejor estimación de dicho parámetro allí se sugirió investigar otras técnicas experimentales. Sin embargo, la importancia de dicho capítulo enmarcado en el aspecto global de esta Tesis trasciende a dicha conclusión, pues el objetivo último fue el de familiarizarse tanto con las técnicas de medición como con el manejo de la teoría y de las simulaciones. Como se pudo apreciar, al estudiar en detalle SSPG se desarrolla la teoría para iluminación estacionaria pero no uniforme, dando lugar a franjas de interferencia. Dicho estudio sirvió para facilitar el desarrollo teórico de los capítulos subsiguientes, como así también para entender parte de la física que explica muchos de los fenómenos que fueron encontrados al estudiar otras técnicas. De esta manera se puede concluir que dicha etapa en este Doctorado sirvió para sentar las bases tanto teóricas como experimentales que permitieron no solo estudiar SSPG en detalle, sino desarrollar OPG, o mejorar la configuración experimental de MPG.

Luego de analizar SSPG, en el Capítulo 4 se comenzó con el estudio teórico de la técnica de red modulada de fotoportadores, abreviada MPG, siendo la principal motivación la posibilidad de obtener información de la densidad de estados a partir de mediciones del módulo de la señal de MPG. En la búsqueda de obtener dicha relación se pudo demostrar matemáticamente que al implementar una generación de portadores como la sugerida por Hattori *et al.* [58] (autores de esta técnica), no solo se generaba una respuesta a la frecuencia de modulación sino que también se generaban componentes de corriente continua o *dc*, y del doble de frecuencia. Este resultado no había sido reportado hasta nuestro trabajo [81]. Para esta componente de frecuencia 2ω el módulo calculado matemáticamente debía ser un factor cuatro más pequeño que para la frecuencia fundamental, lo cual implicaba que dicha señal debería ser detectada. Debido a los problemas que surgieron para obtener buenas mediciones de ambas componentes, y del estudio previamente hecho sobre el funcionamiento del modulador electro-óptico, se pudo determinar que el arreglo experimental originalmente propuesto por Hattori *et al.* podía dar lugar a problemas experimentales. La manera que estos autores propusieron para obtener la correcta modulación consiste en mantener un haz *fuerte* con polarización lineal fija y un haz *débil* que rota su polarización lineal a una dada frecuencia (la frecuencia de modulación). Sin embargo, esa rotación continua de la polarización lineal no se obtenía estrictamente si se utilizaba el arreglo experimental sugerido.

Es por esto que se propuso un nuevo arreglo experimental que cumple con las características requeridas y que no presentó problemas técnicos. Para confirmar que este nuevo arreglo experimental efectivamente estaba realizando una correcta modulación se compararon los resultados experimen-

tales con simulaciones numéricas. Se constató que las tendencias generales encontradas experimentalmente al variar la temperatura T o la generación estacionaria G_0 eran las esperables teóricamente.

Es por esto que uno de los aspectos fundamentales vistos en esta etapa del trabajo es notar la importancia que tiene conocer en detalle la forma en que los equipos experimentales utilizados realizan sus funciones. Resulta importante entender no solo los posibles errores que se pueden estar cometiendo, sino también las diferentes posibilidades que estos brindan, siendo esta una de las principales diferencias entre realizar experimentos en el laboratorio en comparación con su correspondiente experimento simulado o numérico, en el cual se dan por sentadas mucha hipótesis inherentes a los equipos utilizados.

Al estudiar en detalle el funcionamiento del modulador electro-óptico, en vistas a analizar qué funcionaba mal en la configuración propuesta por Hattori *et al.* para la técnica MPG, se advirtió que en el caso de rotar este equipo sobre su eje óptico, los haces que lo atravesaran solo verían alterada su fase, no su polarización ni su intensidad. De esta manera, las polarizaciones circulares o elípticas inducidas por el modulador, hecho que era la raíz del problema de la configuración propuesta por Hattori *et al.*, dejaba de ser un problema pues nunca se cambiaban las polarizaciones lineales de los haces en cuestión.

De un análisis posterior se vio que si se elegía una función triangular para el voltaje que alimenta al modulador electro-óptico, el resultado final de la red de interferencia sobre la muestra era un perfil oscilante como función del tiempo, cuya principal característica era que mantenía la velocidad constante durante la primera mitad del período, y luego cambiaba de sentido manteniendo la misma celeridad. A este nuevo método se lo bautizó *Red Oscilante de Fotoportadores* (OPG), y su estudio constituye el objetivo del Capítulo 5. Una vez que se corroboró que la generación resultante tenía las propiedades mencionadas, lo cual se realizó tanto con los respectivos cálculos matemáticos como con métodos ópticos, se realizaron simulaciones numéricas para determinar la forma de las curvas Δj vs. ω , investigando qué ocurría al cambiar parámetros externos tales como la generación de portadores estacionaria G_0 , el período de interferencia Λ o el campo eléctrico externo ξ_{ext} . Una vez realizadas las simulaciones se pudo constatar experimentalmente que todas las tendencias observadas en las simulaciones eran verificadas, con lo cual se pudo proceder a analizar teóricamente qué información importante sobre la muestra podía ser obtenida a través de las mediciones de OPG. Un aspecto interesante de este método es que se obtiene una circulación de corriente sobre la muestra aún en ausencia de campo eléctrico externo. Es decir, es el movimiento de la red de interferencia el que hace circular a los portadores de carga. A su vez, la corriente inducida depende de la frecuencia de oscilación de la red, existiendo un máximo para una frecuencia particular.

Al obtener curvas que tienen un máximo característico que las identifica, es lógico preguntarse si algún parámetro de la muestra está relacionado con dicho punto. Dado que la variable que se modifica es la frecuencia, los parámetros con los que este máximo podría estar relacionado son los tiempos característicos de la muestra en cuestión. De un estudio a través de simulaciones numéricas se pudo comprobar que, dependiendo del régimen en el cual se realiza el experimento, dicho máximo puede estar relacionado con dos tiempos característicos de la muestra. Cuando el experimento se realiza en el régimen de relajación dieléctrica la inversa de la frecuencia correspondiente al máximo

de las curvas se relaciona con el tiempo de relajación dieléctrica, mientras que cuando el experimento se realiza en el régimen de vida media, a partir de la inversa de dicha frecuencia se obtiene el tiempo de vida media de pequeña señal.

De estos dos tiempos tiene más relevancia el tiempo de vida media de pequeña señal. Esto se debe, por un lado, a que el tiempo de relajación dieléctrica puede ser obtenido por diversos métodos cuya implementación es más sencilla y rápida, como ser los métodos de fotoconductividad de *dc*. Es decir, más allá que el tiempo de relajación dieléctrica tiene mucha importancia en la caracterización de las muestras, hay métodos experimentales más sencillos para obtener dicha información.

Un caso diferente ocurre con el tiempo de vida media de pequeña señal. Este tiempo característico es un indicativo de la vida media de los portadores creados por el exceso de generación, el cual es debido al haz *débil* (como se lo denominó en esta Tesis). Dicho exceso de portadores, para un material como el silicio amorfo en el cual la mayor parte de la carga generada es carga atrapada en el gap, implica que el conocimiento de dicha cantidad puede llegar a usarse como alternativa para conocer la densidad de estados, lo cual abre la posibilidad a una espectroscopía basada en OPG.

Siendo una característica fundamental en la generación de portadores de OPG que el módulo de la velocidad con la cual la onda oscila sea una constante (la cual solo cambia de signo a la mitad del período), se pudo vincular esta técnica con la técnica de red móvil, en la cual una diferencia en frecuencia entre dos haces de igual polarización tiene el efecto de crear un movimiento en el patrón de interferencia con una velocidad proporcional a la diferencia en frecuencias. Por lo tanto ambas técnicas comparten el hecho de que el origen de la fotocorriente que se genera es debido al movimiento de un patrón de interferencia con celeridad constante. Ambos métodos pueden ser considerados alternativas de *ac* (OPG) o de *dc* (red móvil) de una misma técnica.

Un primer paso fue corroborar que las técnicas, más allá de tener un origen común para generar una fotocorriente, son equivalentes. Para verificarlo se midió una misma muestra con ambas técnicas en las mismas condiciones, obteniéndose resultados satisfactorios que corroboraron dicha hipótesis. Asimismo, al realizar dichas mediciones se pudieron encontrar ventajas y desventajas de cada configuración. Esto se debe a que la diferente naturaleza de cada técnica implica que no solo se cambie el equipamiento para obtener las propiedades deseadas de interferencia (moduladores electro-ópticos en el caso *ac* y acusto-ópticos en el caso *dc*), sino que también se cambian los equipos que miden la fotocorriente. En el caso de OPG dicha fotocorriente se mide con un amplificador *lock-in*, el cual es el instrumento adecuado cuando la relación *señal/ruido* es baja. Sin embargo, el equipo utilizado tiene un límite en las frecuencias a las cuales puede operar (100 KHz), con lo cual deja de ser adecuado cuando el máximo de las curvas se da a frecuencias mayores o similares a este límite. De esta manera, la configuración de *ac* se encuentra mejor adaptada a situaciones de baja fotocorriente, por ejemplo a baja generación de portadores o a baja temperatura, donde se vio que el máximo de las curvas tiende a las bajas frecuencias.

Por otro lado las corrientes continuas, al ser detectadas con un electrómetro, no tienen problemas de ancho de banda (no se ven afectadas por una alta celeridad del movimiento del patrón de interferencias). Sin embargo, a muy bajas fotocorrientes, por más que los electrómetros usados puedan detectar muy bajas corrientes, el ruido eléctrico presente en las mismas dificulta la medición. De esta manera las mediciones de red móvil serán más apropiadas para condiciones de alto valor de

fotocorriente, el cual se da para altas generaciones G_0 o altas temperaturas.

Es así que se puede apreciar como ambas técnicas funcionan de manera complementaria, y de ser usadas en conjunto permiten un rango más grande de condiciones de medición, ya sea al variar G_0 o T . Ambos parámetros son de mucha importancia cuando se busca una espectroscopía de la densidad de estados, pues estos son los parámetros que modifican el quasi-nivel de Fermi para electrones o huecos.

De esta manera se ha podido ver cómo en esta etapa de la Tesis se logró idear una nueva técnica experimental gracias al conocimiento obtenido en el estudio detallado de las técnicas anteriormente vistas. Esta nueva idea permitió realizar un profundo análisis del origen de la fotocorriente, como así también vincularla con otra técnica ya propuesta, mostrando cómo utilizarlas de manera complementaria. Por último se analizó teóricamente cómo poder usar ambas técnicas en conjunto para obtener información de la densidad de estados, siendo este el principal objetivo de esta Tesis como ya se ha mencionado.

La posibilidad de obtener información acerca de la densidad de estados a partir de las técnicas estudiadas es tratada en el Capítulo 6 de la Tesis. Este fue uno de los principales objetivos planteados al comienzo de este trabajo, en conjunto con proponer una nueva técnica experimental que permita obtener información sobre muestras de silicio amorfo hidrogenado.

La técnica SSPG ya había sido investigada en vistas a obtener información de la densidad de estados en 2005, con lo cual no se analizaron nuevas alternativas utilizando este método.

Del estudio realizado con la técnica de red modulada (MPG), presentado en el capítulo 4, se pudo concluir que se mejoró el arreglo experimental propuesto originalmente por Hattori *et al.* [58], con lo cual se pudo medir de manera satisfactoria no solo MPG sino también la fotoconductividad modulada, abreviada MPC.

En este capítulo de la Tesis se investigó cómo obtener información de la densidad de estados en el gap a partir de mediciones de MPG y MPC. Se derivó la expresión que vincula la densidad de estados en el quasi-nivel de Fermi para electrones con el cociente entre los módulos de las fotocorrientes de MPC y MPG. Para derivar dicha expresión fue necesario recurrir a tres aproximaciones: una vinculada al período Λ de las franjas de interferencia, otra vinculada al campo eléctrico externo ξ_{ext} , y por último una vinculada a la frecuencia angular ω a la que se realiza el experimento. Desde el punto de vista matemático dichas aproximaciones son necesarias para poder despreciar términos a fin de obtener una expresión cerrada que permita poner a la densidad de estados en función de variables controlables experimentalmente. Sin embargo, el alcance que dichas aproximaciones pueden tener sobre el empleo experimental de dicha fórmula es algo que también debe ser tenido en cuenta.

La expresión obtenida fue puesta a prueba a través de simulaciones numéricas que buscan emular la forma en que se trabaja experimentalmente. Para esto se elige una densidad de estados *modelo* en el *input* del programa, se definen las variables externas, y se realizan barridos en ω a fin de obtener las curvas simuladas Δj vs. ω de la misma manera que se obtienen experimentalmente. A partir de dichas curvas se utiliza la fórmula derivada para reconstruir la DOS, y se compara con la DOS *modelo* original. Los resultados obtenidos a partir de dichas simulaciones fueron exitosos, con lo cual la siguiente etapa consistió en realizar los experimentos.

A fin de realizar los experimentos cumpliendo con las aproximaciones realizadas para obtener la fórmula que vincula la DOS con las señales de MPG y MPC, fue necesario estudiar qué implicaban dichas aproximaciones a nivel experimental. La aproximación de campo externo débil es fácilmente implementable, pues es un parámetro fácil de controlar y cuya única consecuencia experimental es obtener un valor más bajo de fotocorriente; sin embargo no complica las mediciones. Se trabajó con una diferencia de potencial de 10 V, lo cual dio como resultado un campo eléctrico externo de 100 V/cm.

La condición de trabajar con valores de Λ grandes también es fácilmente conseguible; para ello se debe lograr que los haces incidan con un ángulo δ pequeño, lo cual se consigue juntando lo más posible los haces. Es así que se pudieron obtener valores de $\Lambda \sim 20\mu m$, los cuales cumplen con dicho requisito.

La aproximación que más cuidado requiere en el proceso de medición está definida por la ecuación $\omega\tau_{diel} \gg 1$. Como se pudo comprobar en el desarrollo del Capítulo 6, para poder trabajar con valores de frecuencias menores a los 100 KHz se debe trabajar con fotocorrientes muy bajas, lo que implica usar factores de amplificación demasiado altos, dificultando el proceso de medición. Se optó por trabajar con un valor de fotocorriente fija de 0,1 nA, el cual cumple la condición $2\pi f \cdot \tau_{diel} \sim 1$ para un valor de $f \sim 75 KHz$. Como se aprecia, de este modo no se llega a cumplir con la condición $\omega\tau_{diel} \gg 1$, la cual al menos requiere $\omega\tau_{diel} \sim 10$. Como se pudo comprobar experimentalmente, no se lograron valores confiables del cociente $\Delta j^{MPC} / \Delta j_{\omega}^{MPG}$, e inclusive dicho cociente no llegaba a ser mayor que 1 (requisito para que la ecuación que define la DOS sea positiva) para la mayor parte de las curvas, sin importar la frecuencia. Se podía visualizar que a frecuencias mayores era factible que las curvas se crucen y el cociente $\Delta j^{MPC} / \Delta j^{MPG}$ pase a ser mayor que 1, sin embargo dicho cruce se debía dar a frecuencias mayores que las obtenibles experimentalmente. Se concluyó así que para poder obtener la densidad de estados utilizando MPG y MPC se debería utilizar un lock-in de alta frecuencia, el cual no se tuvo a disposición en el momento en que se realizaba este trabajo. Esta es una de las líneas abiertas que deja este trabajo de Doctorado, y sobre la cual se puede seguir estudiando a fin de poner a prueba la validez y utilidad de dicha espectroscopía.

La segunda parte del Capítulo 6 incluyó el análisis de la espectroscopía de la densidad de estados basada en experimentos de OPG en conjunto con MGT. Se derivaron dos fórmulas para expresar la densidad de estados en el quasi-nivel de Fermi para electrones en función de parámetros externos y de τ'_n , parámetro que se puede obtener a partir de las mediciones de OPG o MGT. La primera de las fórmulas obtenidas, ecuación (6.17), hacía uso de la aproximación de la derivada de la función de ocupación $f(E, T)$ respecto del quasi-nivel de Fermi E_{fn} , término que podía ser reemplazado por una función $\delta(E - E_{fn})$ facilitando así el cálculo de la integral.

Las simulaciones numéricas, realizadas de la misma manera que se comentó para el caso de MPG, mostraron resultados satisfactorios para describir la forma general de la DOS, y dando una estimación razonable de los valores máximos de estados profundos del gap; sin embargo mostró poca exactitud en cuanto al valor de la pendiente de la cola de banda de conducción. Para corregir este hecho se propuso suponer una expresión explícita para la cola de banda de conducción (una función exponencial), en conjunto con un procedimiento recursivo sin hacer uso de la aproximación antes planteada. Se pudo ver que para ciertos valores de temperatura T dicha integral tenía una solución

analítica, con lo cual se pudo corregir la cola de banda de conducción, ecuación (6.20), obteniendo un perfecto acuerdo entre la DOS introducida en la simulación y la DOS reconstruida.

Al contar con un procedimiento que dio excelentes resultados numéricos se procedió a realizar las correspondientes mediciones a fin de obtener una reconstrucción de la DOS para una muestra de silicio amorfo hidrogenado. Teniendo en cuenta que el máximo de las curvas de OPG/MGT puede dar información de dos tiempos, τ'_n o τ_{diel} , las mediciones fueron realizadas con el mayor valor de G_0 obtenible en el laboratorio, el cual equivale a utilizar el láser sin ninguna clase de filtro neutro que atenúe su intensidad. De esta manera se busca estar lo más cerca posible del régimen de vida media, en el cual $\omega_{max}^{-1} \rightarrow \tau'_n$. El hecho de contar con dos técnicas experimentales que permitan obtener la misma información pudo ser aprovechado para ampliar el rango de temperaturas (lo cual se traduce en variar el eje energético de la densidad de estados) a las cuales se pudo realizar el experimento. A las temperaturas más bajas OPG dio mejores resultados gracias al uso de amplificadores de bajo ruido y a la detección con amplificador *lock-in*. Al aumentar la temperatura ω_{max} tiende a mayores valores, dificultando su detección con el amplificador *lock-in*, con lo cual MGT fue utilizado.

Para reconstruir la DOS se utilizaron ambas fórmulas, la deducida originalmente y la corregida, siendo esta última aplicable a los puntos que definen la cola de banda de conducción. Sin embargo, los puntos pertenecientes a los estados profundos del gap fueron reconstruidos utilizando la primera ecuación de reconstrucción.

De manera tal de ampliar la información obtenible de la muestra, se buscó comparar los resultados obtenidos con mediciones previas hechas sobre la misma muestra utilizando una espectroscopía basada en MPC. El procedimiento consistió en equiparar las colas de banda de conducción (la cual es bien estimada utilizando el procedimiento recursivo explicado basado en OPG/MGT). Para lograr que la DOS reconstruida por MPC coincida en la cola de bandas con la DOS obtenida por OPG/MGT se ajustaron los valores de la movilidad de electrones μ_n y el coeficiente de captura para electrones c_n . Es válido recordar que la técnica de MPC da como resultado el producto $c_n N / \mu_n$, donde N es la densidad de estados. Por su parte el eje energético en MPC varía logarítmicamente con c_n (ecuación (6.22)), y para el caso de OPG/MGT, el eje energético varía también logarítmicamente, pero con el parámetro de movilidad μ_n (ecuación (6.18)).

El resultado final obtenido utilizando las dos espectroscopías fue una densidad de estados que contiene una función Gaussiana aceptora y una cola de banda de conducción, cuyos coeficientes de captura difieren, hecho que ya había sido reportado en trabajos anteriores para muestras que fueron sometidas a *light soaking*. Para finalizar se introdujo dicha densidad de estados como *input* para realizar simulaciones y constatar que los resultados obtenidos a partir de MPC y de OPG/MGT reconstruyeran correctamente la DOS utilizando los mismos valores de G_0 y T empleados experimentalmente, hecho que se corroboró numéricamente.

De esta manera se puede confiar en que la espectroscopía desarrollada para las técnicas OPG/MGT es una herramienta útil en la caracterización de muestras de silicio amorfo hidrogenado, que puede ser utilizada en conjunto con otras técnicas espectroscópicas basadas en métodos fotoconductorios para obtener una mejor reconstrucción de la densidad de estados.

Un análisis global del trabajo realizado en este Doctorado muestra que los objetivos planteados al

comienzo del mismo fueron satisfactoriamente cumplidos. Una primera etapa consistía en estudiar las ecuaciones que definen el transporte eléctrico en materiales amorfos, para luego lograr realizar simulaciones numéricas que ayuden a comprender la física presente en los mismos, y que también sirvan para corroborar mediciones experimentales. Dicha primera etapa fue acompañada por un proceso de adaptación a la parte experimental del trabajo, el cual fue realizado a través del estudio de la técnica de red de fotoportadores de estado estacionario.

Una segunda etapa consistía en proponer una nueva técnica experimental que permita estudiar muestras amorfas, lo cual fue logrado tanto con la propuesta de OPG, como con la mejora experimental realizada a la técnica MPG.

Por último, uno de los objetivos más importantes consistía en lograr una espectroscopía de la densidad de estados, estudio realizado en el último capítulo para dos de las técnicas que fueron ampliamente estudiadas durante esta Tesis, obteniéndose resultados satisfactorios.

Cada una de estas etapas dio lugar a publicaciones en revista nacionales e internacionales, las cuales certifican la originalidad del trabajo realizado.

Posibles líneas de investigación a futuro

El trabajo realizado a lo largo de esta Tesis permite varias líneas de continuación. Por un lado, no se pudo lograr una correcta medición de la espectroscopía basada en MPG estudiada en los capítulos 4 y 6. Por lo que se pudo determinar en este trabajo, para poder llevar a cabo dichas mediciones es necesario poseer un *lock-in* de alta frecuencia. En dicho caso se deberá probar si las bajas corrientes involucradas permiten ser medidas, ya que no solo hay que poseer un *lock-in* de alta frecuencia, sino también el resto de la electrónica, como ser amplificadores de señal y moduladores electro-ópticos que permitan llegar a altas frecuencias sin aumentar los niveles de ruido. Otra alternativa consiste en tratar de derivar una expresión para la densidad de estados en un régimen de baja frecuencia. Dicha línea fue investigada al comienzo de este Doctorado sin obtener resultados satisfactorios, pero no se descarta una posible expresión que permita generar una espectroscopía de MPG en un régimen de bajas frecuencias.

Por otro lado, los resultados obtenidos vinculando las espectroscopías de OPG/MGT en conjunto con MPC abren la puerta a construir un equipo o dispositivo que permita implementar en forma conjunta estas técnicas, con el fin de realizar una caracterización automatizada de muestras de silicio amorfo hidrogenado. Dicho proyecto fue propuesto por nuestro colaborador C. Longeaud y esta siendo llevado a cabo en Francia.

Como se vio en el capítulo 4 el perfil de intensidades logrado utilizando la configuración de Hattori *et al.* [58] para la técnica MPG (figura 4.5) es una interferencia que se desplaza y se atenúa al mismo tiempo. Si bien este no es el perfil de intensidades buscado para la técnica MPG, resulta una situación interesante. El movimiento de la red debería dar lugar a una corriente inducida aún en la ausencia de campo eléctrico externo, y la atenuación progresiva de la interferencia introduce otro aspecto temporal en el problema. En definitiva, este perfil de intensidades podría ser el origen de una nueva técnica de red fotogenerada, cuya potencialidad habría que estudiar tanto teórica como experimentalmente.

Apéndice A

Ecuaciones de Transporte

Dentro de la presente Tesis es recurrente el uso de la ecuación de transporte para electrones y huecos libres. En esta sección derivaremos dicha ecuación.

La ecuación de transporte surge al plantear el balance de cargas. En la Figura 1 se realiza el esquema de un cubo diferencial, por el cual circula una corriente j . Entonces, si la corriente j cambia entre las posiciones x y $x + \Delta x$, temporalmente tuvo que haber un cambio en las concentraciones de los portadores que componen a j en la dirección x . Para el caso de electrones, por ejemplo, los cuales son representados con la letra n esto se traduce en la ecuación:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial x} [j_n(x, t)] \quad (1)$$

Al estar trabajando con cargas eléctricas positivas y negativas (huecos o electrones, respectivamente) tenemos dos fenómenos que generan corrientes. El primero de ellos es la presencia de un campo eléctrico externo, que causa el movimiento de las partículas cargadas y origina la corriente de arrastre eléctrico, o *drift current*. El segundo proceso es la difusión de las partículas, los portadores tienden a moverse desde las zonas de mayor concentración a las zonas de menor concentración, dando lugar a la corriente de difusión o *diffusion current*.

La corriente de *drift* es proporcional al campo aplicado y a las cargas propiamente dichas, es

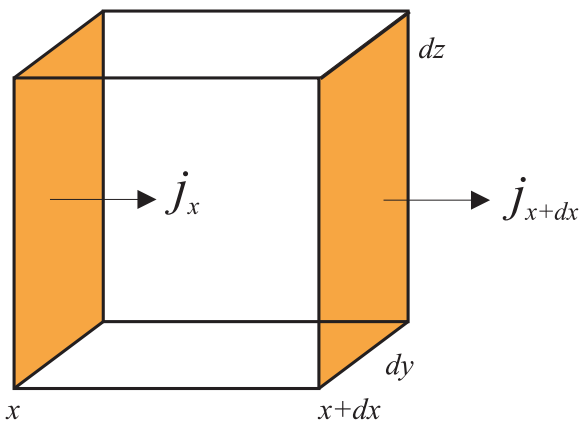


Figura 1: Esquema utilizado para definir la ecuación de continuidad

decir:

$$j_{drift} = q \cdot \mu_n \cdot n \cdot \xi \quad (2)$$

donde μ_n es el denominado *coeficiente de movilidad*. La corriente de *difusión*, al depender de los cambios en la concentración de portadores, está relacionada con el gradiente en una dada dirección (x según el gráfico):

$$j_{diff} = q \cdot D_n \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \quad (3)$$

donde D_n es el *coeficiente de difusión* de electrones en este caso.

De esta manera la ecuación (1) la reescribimos como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} &= \frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left[q \mu_n n(x, t) \xi(x, t) + q D_n \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \right] \\ &= \mu_n \frac{\partial}{\partial x} [n(x, t) \xi(x, t)] + D_n \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} \quad , \end{aligned} \quad (4)$$

suponiendo, como se hará en todo el presente trabajo, que los coeficientes D_n y μ_n no dependen de la coordenada x (debido a que la muestra es homogénea).

En el caso de iluminar la muestra, dos nuevos procesos se suman, una generación de portadores $G(x, t)$ y una recombinación de portadores $R(x, t)$, con lo cual llegamos a la ecuación que se usará a lo largo de la Tesis:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = G(x, t) - R_n(x, t) + \mu_n \frac{\partial}{\partial x} [n(x, t) \xi(x, t)] + D_n \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} \quad . \quad (5)$$

La deducción para el caso de trabajar con huecos es exactamente la misma, solo hay que tener en cuenta el efecto del campo eléctrico, el cual es opuesto al caso de los electrones, con lo cual su ecuación es:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = G(x, t) - R_p(x, t) - \mu_p \frac{\partial}{\partial x} [n(x, t) \xi(x, t)] + D_p \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \quad . \quad (6)$$

Apéndice B

Patrón de interferencia sobre las muestras

Cuando dos ondas electromagnéticas coherentes y de igual polarización interactúan en una cierta región del espacio, se produce el fenómeno de interferencia. La figura 2 muestra la configuración utilizada a lo largo de esta Tesis, con un haz I_2 que incide en forma perpendicular a la superficie de la muestra y un haz I_1 que forma un ángulo δ con la normal. Debido al efecto de refracción, el haz I_1 formará un ángulo δ' con la normal en el interior de la muestra. Llamaremos \vec{k}_1, \vec{k}_2 a los vectores de onda de cada haz fuera de la muestra, y \vec{k}'_1, \vec{k}'_2 a los vectores de onda dentro de la muestra. Si ambos haces están polarizados en la dirección perpendicular al plano de la figura, las ecuaciones de los campos electromagnéticos para cada una de las ondas dentro de la muestra son:

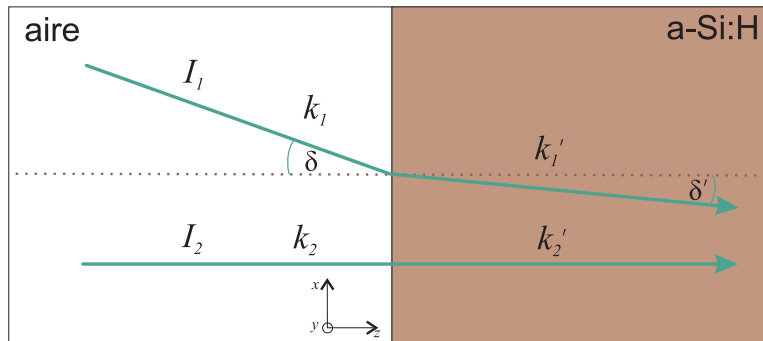


Figura 2: Esquema de dos ondas que inciden sobre una muestra de silicio amorfo hidrogenado.

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= E_1 \cos [\tilde{\omega}t + k_1' \cos(\delta') z - k_1' \sin(\delta') x] \hat{j}, \\ \vec{E}_2 &= E_2 \cos [\tilde{\omega}t + k_2' z] \hat{j},\end{aligned}$$

donde $\tilde{\omega}$ es la frecuencia angular propia de la luz. Dado que este análisis se realiza para dos haces de igual longitud de onda, entonces los módulos de sus vectores de onda son iguales, con lo cual $\tilde{k} = k_1 = k_2$ y $\tilde{k}' = k_1' = k_2'$. La relación entre k y k' viene dada por el cociente con los respectivos índices de refracción

$$\frac{\tilde{k}}{n_{aire}} = \frac{\tilde{k}'}{n_{muestra}}.$$

La relación entre los ángulos δ y δ' es dada por la ley de Snell,

$$n_{aire} \sin \delta = n_{muestra} \sin \delta' \quad ,$$

con lo cual la relación entre los módulos del vector de onda se pueden escribir

$$\tilde{k}' \sin \delta' = \tilde{k} \sin \delta \quad .$$

Ahora se puede escribir el campo eléctrico total dentro de la muestra, como la suma de los campos eléctricos individuales:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 = E_1 \cos [\tilde{\omega}t + \tilde{k}' \cos(\delta')z - \tilde{k} \sin(\delta)x] \hat{j} + E_2 \cos [\tilde{\omega}t + \tilde{k}'z] \hat{j}$$

La intensidad se calcula como el valor medio del módulo cuadrado de \vec{E} , con lo cual:

$$\left\langle \left| \vec{E} \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{2} E_1^2 + \frac{1}{2} E_2^2 + 2E_1 E_2 \left\langle \cos [\tilde{\omega}t + \tilde{k}' \cos(\delta')z - \tilde{k} \sin(\delta)x] \cdot \cos [\tilde{\omega}t + \tilde{k}'z] \right\rangle \quad .$$

Usando las propiedades del producto de funciones coseno, finalmente se obtiene:

$$\left\langle \left| \vec{E} \right|^2 \right\rangle = I(x, t) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos [\tilde{k} \sin(\delta)x + \tilde{k}'(1 - \cos \delta')z] \quad ,$$

donde se ha llamado $I_1 = \frac{1}{2} E_1^2$ e $I_2 = \frac{1}{2} E_2^2$. El factor $[\tilde{k} \sin(\delta)x]$ se puede escribir

$$\tilde{k} \sin(\delta)x = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\delta)x = \frac{2\pi}{\Lambda_x} x \quad ,$$

con lo cual se observa un período de interferencia en el eje x dado por $\Lambda_x = \frac{\lambda}{\sin \delta}$. Por su parte el factor $[\tilde{k}'(1 - \cos \delta')z]$ resulta

$$\tilde{k}'(1 - \cos \delta')z = \frac{2\pi}{\lambda'} (1 - \cos \delta')z = \frac{2\pi n_{muestra}}{\lambda} (1 - \cos \delta')z = \frac{2\pi}{\Lambda_z} z \quad ,$$

donde el período de la interferencia en la dirección z está dado por

$$\Lambda_z = \frac{\lambda}{n_{muestra}(1 - \cos \delta')} \quad .$$

Si se toma un valor de referencia para el índice de refracción del silicio amorfo hidrogenado del orden de 3, y se utilizan los ángulos más grandes con los que se ha trabajado en esta Tesis, los cuales rondan los 40° (interferencias en el eje x del orden de $1 \mu m$), se obtiene $\Lambda_z \sim 17\lambda$. Para valores de ángulos más chicos, los cuales son más usados pues por lo general se trabaja con períodos del orden de de 20

μm , se obtiene un valor de $\Lambda_z \sim 6000\lambda$. Por lo tanto, si se trabaja con muestras del orden de $1 \mu m$ de espesor (aproximadamente 2λ) no será necesario tener en cuenta la interferencia en la dirección z . Entonces, la expresión para la intensidad debida a la interferencia se puede expresar como sigue:

$$\delta I(x, t) = 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \left[\frac{2\pi}{\Lambda_x} x \right] = \Delta I \cos(kx) \quad .$$

Extensión a OPG

Si se desea aplicar el análisis anterior a la técnica OPG discutida en el capítulo 5, se debe tener en cuenta que el modulador electro-óptico introduce un factor de fase $\varphi(V)$ en el haz I_2 . Dada la forma en la que se coloca el modulador para esta técnica, el único efecto que éste produce en el haz I_2 es alterar su fase, pero no su polarización ni su intensidad. Por lo tanto, este haz se puede caracterizar por un campo eléctrico con la siguiente expresión en el interior de la muestra:

$$\vec{E}_2 = E_2 \cos \left[\tilde{\omega} t + \tilde{k}'_z z + \varphi(V) \right] \hat{j} \quad .$$

Realizando las misma cuentas que en el caso anterior, se llega a la expresión de la intensidad:

$$\delta I(x, t) = 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \left[\frac{2\pi}{\Lambda_x} x + \varphi(V) \right] \quad ,$$

con lo cual se debe elegir una correcta función $\varphi(V)$ para obtener una velocidad constante en la primera mitad del período (T), y la misma celeridad pero de sentido opuesto durante la segunda mitad del mismo.

Dado que el cambio total en la fase que se busca es desde $\varphi = 0$ hasta $\varphi = \pi$, se propone una función lineal entre φ y V de la siguiente manera:

$$\varphi(V) = \pi \frac{V}{V_M} \quad ,$$

en la cual V_M es el máximo voltaje que se puede aplicar al modulador. Para cambiar el ángulo de fase φ linealmente con el tiempo, el voltaje debe cambiar linealmente con el tiempo, con lo cual se propone utilizar una función triangular para el voltaje en función del tiempo:

$$V(t) = \begin{cases} 2V_M \frac{t}{T} & \text{para } 0 \leq t \leq \frac{T}{2} \\ 2V_M \left(1 - \frac{t}{T}\right) & \text{para } \frac{T}{2} \leq t \leq T \end{cases}$$

que se puede ver en la figura 3. La fase $\varphi(V)$ resulta entonces:

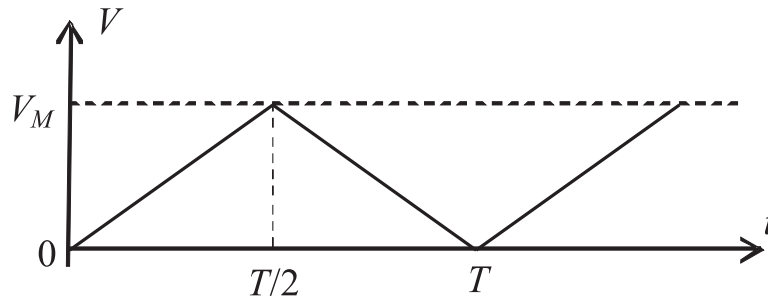


Figura 3: Voltaje aplicado al modulador electro-óptico en función del tiempo.

$$\varphi(t) = \begin{cases} 2\pi \frac{t}{T} & \text{para } 0 \leq t \leq \frac{T}{2} \\ 2\pi \left(1 - \frac{t}{T}\right) & \text{para } \frac{T}{2} \leq t \leq T \end{cases}$$

Utilizando dicha función se puede escribir la intensidad:

$$I(x, t) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda_x} \pm \frac{2\pi t}{T}\right)$$

en la cual el signo \pm se debe interpretar como el signo $+$ para la primera mitad del período y el signo $-$ para la segunda mitad del mismo. Si se usan definiciones usuales como $I_0 = I_1 + I_2$, $\Delta I = 2\sqrt{I_1 I_2}$, $k = \frac{2\pi}{\Lambda_x}$ y $\omega = \frac{2\pi}{T}$ entonces se obtiene:

$$I(x, t) = I_0 + \Delta I \cos(kx \pm \omega t) \quad .$$

Esta ecuación describe una intensidad uniforme y constante de fondo I_0 , sobre la cual una red de interferencia de intensidad ΔI oscila de manera tal que durante la primera mitad del período tiene una velocidad positiva $|\omega/k|$ y durante la segunda mitad del período tiene la misma celeridad pero diferente sentido.

Referencias

- [1] Street, R. A. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, New York, (1991). 3, 4, 6, 11, 13, 23, 57, 59, 73
- [2] Dresselhaus, M. S. *Solid State Physics Part II*. Lecture Notes, Massachusetts, (2001). 3
- [3] Zachariasen, W. H. *Journal of the American Chemical Society* **54**(10), 3841–3851 (1932). 3
- [4] Mott, N. F. and Davis, E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, Oxford, UK, (1971). 6, 10
- [5] Anderson, P. *Physical Review* **109**(5), 1492–1505 (1958). 6
- [6] Biswas, R., Wang, C., Chan, C., Ho, K., and Soukoulis, C. volume 91, 543–547, (1991). 8
- [7] Hayes, T., Allenand, J., Beeby, J., and Oh, S.-J. *Solid State Communications* **56**(11), 953–956 (1985). 8
- [8] Ching, W., Lam, D., and Lin, C. *Physical Review B* **21**(6), 2378–2387 (1980). 8
- [9] Anderson, P. *Physical Review Letters* **34**(15), 953–955 (1975). 10, 15
- [10] Winer, K., Hirabayashi, I., and Ley, L. *Physical Review Letters* **60**(25), 2697–2700 (1988). 10
- [11] Winer, K., Hirabayashi, I., and Ley, L. *Physical Review B* **38**(11), 7680–7693 (1988). 10
- [12] Cody, G. D. *Semiconductors and Semimetals*, volume 21. Ed J.I. Pankove, Academic Press, Orlando, (1984). 10
- [13] Tiedje, T. *Semiconductors and Semimetals*, volume 21. Ed J.I. Pankove, Academic Press, Orlando, (1984). 10
- [14] Orenstein, J. and Kastner, M. *Physical Review Letters* **46**(21), 1421–1424 (1981). 10
- [15] Jackson, W. and Amer, N. *Physical Review B* **25**(8), 5559–5562 (1982). 12
- [16] Jackson, W., Amer, N., Boccara, A., and Fournier, D. *Applied Optics* **20**(8), 1333–1344 (1981). 12
- [17] McMahon, T. and Xi, J. *Phys. Rev. B* **34**, 2475–2481 Aug (1986). 12, 29, 59
- [18] Staebler, D. and Wronski, C. *Journal of Applied Physics* **51**(6), 3262–3268 (1980). 12, 28

- [19] Dersch, H., Schweitzer, L., and Stuke, J. *Phys. Rev. B* **28**, 4678–4684 Oct (1983). 13
- [20] Street, R. *Applied Physics Letters* **41**(11), 1060–1062 (1982). 13
- [21] Staebler, D. and Wronski, C. *Applied Physics Letters* **31**(4), 292–294 (1977). 14
- [22] Kruhler, W., Pfeiderer, H., Plattner, R., and Stetter, W. *Optical Effects in Amorphous Semiconductors, AIP Conference Proceedings* (120), 311–317 (1984). 14
- [23] Stuke, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **97-98**(PART 1), 1–14 (1987). 14
- [24] Staebler, D., Crandall, R., and Williams, R. *Applied Physics Letters* **39**(9), 733–735 (1981). 14
- [25] Stutzmann, M., Jackson, W., and Tsai, C. *Phys. Rev. B* **32**, 23–47 Jul (1985). 14, 28
- [26] Street, R., Hack, M., and Jackson, W. *Physical Review B* **37**(8), 4209–4224 (1988). 14
- [27] Street, R.A., M. N. *Physical Review Letters* **35**(19), 1293–1296 (1975). 15
- [28] Halpern, V. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Electronic, Optical and Magnetic Properties* **54**(6), 473–482 (1986). 16, 59
- [29] Neamen, D. *Semiconductors Physics and Devices: Basic Principles*. McGraw Hill. 21
- [30] Ritter, D., Zeldov, E., and Weiser, K. *Applied Physics Letters* **49**(13), 791–793 (1986). 22, 29, 30, 32, 39, 63, 70, 71, 72, 75, 79, 81, 82, 169
- [31] Balberg, I. *Journal of Applied Physics* **67**(10), 6329–6333 (1990). 22
- [32] Li, Y. M. *Physical Review B* **42**(14), 9025–9032 (1990). 22, 31, 125
- [33] Singh, J. and Shimakawa, K. *Advances in Amorphous Semiconductors*. Taylor & Francis, London, UK, (2003). 24, 47
- [34] Wood, D. and Tauc, J. *Physical Review B* **5**(8), 3144–3151 (1972). 24
- [35] Vanecek, M., Kocka, J., Stuchlík, J., Kožíšek, Z., Štika, O., and Tríska, A. *Solar Energy Materials* **8**(4), 411–423 (1983). 26
- [36] Johnson, N. and Biegelsen, D. *Physical Review B* **31**(6), 4066–4069 (1985). 26
- [37] Simmons, J. and Taylor, G. *Journal of Non-Crystalline Solids* **8-10**(0), 947 – 953 (1972). 27, 63, 86
- [38] Mott, N. *Advances in Physics* **16**(61), 49 – 144 (1967). 27
- [39] Cohen, M., Fritzsche, H., and Ovshinsky, S. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1065–1068 May (1969). 27
- [40] Shockley, W. and Read, W. *Physical Review* **87**(5), 835–842 (1952). 27, 35, 52, 55, 88, 112
- [41] Hall, R. *Physical Review* **87**(2), 387 (1952). 27, 52, 112
- [42] Taylor, G. and Simmons, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **8-10**(C), 940–946 (1972). 27, 28, 52

- [43] Fritzsche, H., Yoon, B.-G., Chi, D.-Z., and Tran, M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **141**(C), 123–132 (1992). 29
- [44] Komuro, S., Segawa, Y. A. Y., Namba, S., Masuyama, A., and Hamakawa, H. O. Y. *Applied Physics Letters* **42**(1), 79–81 (1983). 29, 85
- [45] Balberg, I. *Phys. Rev. B* **44**, 1628–1645 Jul (1991). 31
- [46] Okamoto, K. H. H. and Hamakawa, Y. *Physical Review B* **45**(3), 1126–1138 (1992). 31, 125
- [47] Abel, C. D. and Bauer, G. H. In *Amorphous Silicon Technology, MRS Symposia Proceedings No. 258 sMaterials Research Society, Pittsburgh, 1992d*, 705, September (2007). 31
- [48] Haridim, M., Zelikson, M., and Weiser, K. *Phys. Rev. B* **49**, 13394–13399 May (1994). 31
- [49] Schmidt, J. and Longeaud, C. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **71**(12), 1–13 (2005). 31, 39, 82, 122, 137, 138, 162
- [50] Brüggemann, R. *Journal of Physics: Conference Series* **253**(1), 012081 (2010). 31
- [51] Kolomiets, B. T. and Raspopova, E. M. *Sov Phys Semicond* **6**(6), 915–917 (1972). 32
- [52] Kitao, M., Mochizuki, T., and Yamada, S. *Japan Journal of Applied Physics* **12**, 1077 (1973). 32
- [53] Oheda, H. *Jpn J Appl Phys* **16**(11), 1941–1945 (1977). 32
- [54] Oheda, H. *Journal of Applied Physics* **52**(11), 6693–6700 (1981). 32
- [55] Oheda, H., Yamasaki, S., Yoshida, T., Matsuda, A., Okushi, H., and Tanaka, K. *Jpn J Appl Phys Part 2* **V 21**(N 7), 440–442 (1982). 32
- [56] Brüggemann, R., Main, C., Berkin, J., and Reynolds, S. *Philosophical Magazine Part B* **62**(1), 29–45 (1990). 32
- [57] Longeaud, C. and Kleider, J. *Physical Review B* **45**(20), 11672–11684 (1992). 32, 143, 149, 158
- [58] Hattori, K., Koji, Y., Fukuda, S., Ma, W., Okamoto, H., and Hamakawa, Y. *Journal of Applied Physics* **73**(8), 3846–3851 (1993). 33, 35, 39, 85, 86, 87, 91, 92, 94, 96, 107, 169, 172, 175
- [59] Haken, U., Hundhausen, M., and Ley, L. *Physical Review B* **51**(16), 10579–10590 (1995). 34, 35, 39, 110, 130, 131, 134, 150
- [60] Alsema, E. and Nieuwlaar, E. *Energy Policy* **28**(14), 999–1010 (2000). cited By (since 1996)79. 36
- [61] Deng, X. and Schiff, E. A. *Amorphous Silicon-Based Solar Cells*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, (2005). 36, 38, 41
- [62] Poortmans, J. *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, EEUU, (2006). 37

- [63] Fantoni, A., Viera, M., and Martins, R. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **73**(2), 151–162 (2002). 37
- [64] Crupi, I., Ruggeri, F., Grasso, A., Ruffino, F., Catania, G., Piro, A., Marco, S. D., Mirabella, S., Simone, F., and Priolo, F. *Thin Solid Films* **520**(11), 4036–4040 (2012). 37
- [65] Chittick, R. C., Alexander, J. H., and Sterling, H. F. *Journal of The Electrochemical Society* **116**(1), 77–81 (1969). 41
- [66] Shah, A., Dutta, J., Wyrsh, N., Prasad, K., Curtins, H., Finger, F., Howling, A., and Hollenstein, C. *Materials Research Society Symp. Proc.* **258**(15), – (1992). 42
- [67] Curtins, H., Wyrsh, N., and Shah, A. *Electronics Letters* **23**(5), 228–230 (1987). 42
- [68] Kato, I., ichi Wakana, S., Hara, S., and Kezuka, H. *Japanese Journal of Applied Physics* **21**(Part 2, No. 8), L470–L472 (1982). 42
- [69] Matsumura, H. *Japanese Journal of Applied Physics* **25**(Part 2, No. 12), L949–L951 (1986). 42
- [70] Mahan, A., Carapellaand, J., Nelson, B., Crandall, R., and Balberg, I. *Journal of Applied Physics* **69**(9), 6728–6730 (1991). 42
- [71] Azzam, R. M. A. and Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*. Elsevier Science Pub Co, (1987). 43
- [72] Swanepoel, R. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **16**(12), 1214–1222 (1983). 47
- [73] Swanepoel, R. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **17**(10), 896–903 (1984). 47
- [74] Simmons, J. and Taylor, G. *Physical Review B* **4**(2), 502–511 (1971). 52, 55, 56, 58, 61, 87, 110
- [75] Rapaport, R., Lubianiker, Y., Balberg, I., and Fonseca, L. *Applied Physics Letters* **72**(1), 103–105 (1998). cited By (since 1996)8. 57
- [76] Ritter, D., Weiser, K., and Zeldov, E. *Journal of Applied Physics* **62**(11), 4563–4570 (1987). 63, 68
- [77] Ritter, D., Zeldov, E., and Weiser, K. *Physical Review B* **38**(12), 8296–8304 (1988). 63
- [78] Ventosinos, F., Budini, N., and Schmidt, J. *ANALES AFA* **20** (2008). 83
- [79] Stepanov, S. *Handbook of Advanced Electrical and Photonic Materials and Devices vol. 2: Semiconductor Devices*. H S Nalwa, London: Academic Press, London, UK, (2001). 90, 110, 114
- [80] Morgado, E., Díez, J., Schwarz, R., Maçarico, A., and Koynov, S. *Journal of Non-Crystalline Solids* **266-269 A**, 290–293 (2000). 91
- [81] Schmidt, J., Budini, N., Ventosinos, F., and Longeaud, C. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **207**(3), 556–560 (2010). 101, 108, 138, 142, 169

- [82] Ventosinos, F., Budini, N., Longeaud, C., and Schmidt, J. *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**(29) (2011). 109, 134
- [83] Petrov, M., Sokolov, I., Stepanov, S., and Trofimov, G. *Journal of Applied Physics* **68**(5), 2216–2225 (1990). 109
- [84] Trofimov, G., Kosarev, A., Kovrov, A., and LeComber, P. *Journal of Non-Crystalline Solids* **137** **138, Part 1**(0), 483 – 486 (1991). Proceedings of the Fourteenth International Conference on Amorphous Semiconductors-Science and Technology. 110
- [85] Kosarev, A. and Trofimov, G. *International Journal of Electronics* **76**(6), 1023–1028 (1994). 110
- [86] Abramov, A., Kosarev, A., and i Cabarrocas, P. R. *Journal of Non-Crystalline Solids* **266** **269, Part 1**(0), 419 – 422 (2000). 110
- [87] Ventosinos, F., Longeaud, C., and Schmidt, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **358**(17), 2031–2034 (2012). 135
- [88] Schmidt, J., Longeaud, C., Koropecski, R., and Arce, R. *Journal of Applied Physics* **101**(10) (2007). 140, 142, 152
- [89] Longeaud, C., Roy, D., and Hangouan, Z. T. *Applied Physics Letters* **77**(22), 3604–3606 (2000). 158
- [90] Longeaud, C., Roy, D., and Saadane, O. *Phys. Rev. B* **65**, 085206 Feb (2002). 160
- [91] Longeaud, C., Schmidt, J., Koropecski, R., and Kleider, J. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **11**, 1064 Feb (2009). 160, 162, 164
- [92] Longeaud, C., Ventosinos, F., and Schmidt, J. *Journal of Applied Physics* **112**(2) (2012). 165