

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE
INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**



**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE
PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE SILICIO
AMORFO HIDROGENADO**

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

ENVER FERNÁNDEZ CHILLCCE

LIMA – PERÚ

2000

Resumen

En este trabajo se presenta el resultado de la elaboración y caracterización de películas finas de Silicio amorfo. Las películas fueron obtenidas por el Método de Descarga Plasmática DC/catódica y a diferencia de otros trabajos realizados anteriormente por el mismo método, muestran muy buena calidad óptica, lo que ha permitido derivar los parámetros ópticos del material (índices de refracción y coeficientes de absorción), en un gran rango espectral. La espectroscopía fotoacústica ha jugado un papel muy importante en la caracterización óptica de estos materiales, ya que los espectros de transmitancia y absortancia fueron decisivos para poder calcular los parámetros ópticos de los mismos. Se complementan los resultados con la determinación de algunas propiedades eléctricas (Mediciones de conductibilidad y efecto Seebeck).

Además calculamos el gap óptico y la energía de Urbach según, modelos teóricos planteados para el a-Si:H, , ésta última relacionada con la calidad óptica del semiconductor depositado en forma de película.

Las contribuciones del presente trabajo son :

- La reducción del tiempo de elaboración de 400 horas a 72 horas para obtener películas del mismo espesor ($\sim 1\mu\text{m}$) debido a la reparación de la bomba mecánica de evacuación, al cambio del gas Hidrógeno y al método de elaboración.
- Por primera vez se han obtenido muestras acanaladas (muestras con franjas de interferencia) de las cuales se pudo derivar los parámetros ópticos, según espectroscopía fotoacústica.
- Los espectros experimentales de transmitancia han sido ajustados mediante fórmulas teóricas de transmitancia, deducidas en el presente trabajo.
- De estos se pudieron calcular, el índice de refracción y coeficiente de extinción en el rango espectral fotoacústico.
- Del espectro de absorción se pudo derivar, según el modelo de Tauc, el gap óptico (E_g) y la energía de Urbach (E_0), esta última relacionado con la calidad óptica de la película de a-Si:H.
- Finalmente se representa el modelo de bandas de este material.

INDICE

| | |
|---|-------|
| INTRODUCCIÓN | ...01 |
| CAPÍTULO I | |
| Fundamento Teórico | ...03 |
| Caracterización óptica de películas delgadas | ...03 |
| Estructura del a-Si:H | ...17 |
| Conductividad eléctrica de semiconductores | ...20 |
| Efecto de la temperatura en películas de a-Si:H | ...22 |
| CAPÍTULO II | |
| Parte Experimental | ...25 |
| Elaboración de películas delgadas de a-Si:H | ...25 |
| Obtención de los espectros de transmitancia y absorptancia mediante Espectroscopía fotoacústica (P.A.S) | ...28 |
| Caracterización eléctrica de las películas de a-Si:H | ...34 |
| Determinación del índice de refracción de la película de a-Si:H Por el método de Brewster | ...36 |
| Tratamiento térmico de las películas delgadas de a-Si:H | ...37 |
| Determinación del tipo de semiconductor de la película de a-Si:H | ...39 |
| CAPÍTULO III | |
| Análisis de los datos experimentales y los cálculos respectivos | ...41 |
| Parámetros ópticos del a-Si:H | ...43 |
| Determinación del espesor de la película[Fig. 10(1)], a partir del Espectro del transmitancia[Fig. 12] | ...46 |
| Calibración del espectro de absorptancia | ...50 |
| Gap óptico del a-Si:H (E_g) y Energía de Urbach(E_0) | ...54 |
| Influencia del tratamiento térmico en las propiedades físicas del a-Si:H | ...59 |

| | |
|---|-------|
| Determinación del tipo de semiconductor | ...61 |
| CAPÍTULO IV | |
| Resultados y conclusiones | ...63 |
| BIBLIOGRAFÍA | ...67 |

Introducción

Si bien es cierto que los combustibles fósiles tienen una duración limitada, las celdas solares constituyen una fuente de energía alternativa aún no muy difundidas en Perú, por su relativo alto costo, sin embargo debido a su duración de aproximadamente 15 a 20 años, será común en el futuro el uso de estos dispositivos como fuente de energía.

El silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) constituye actualmente uno de los materiales más importantes para fines fotovoltaicos. Las celdas solares de silicio amorfo consisten de capas delgadas de espesores de cerca de $1\ \mu\text{m}$, requiriéndose por este motivo conocer sus características físicas (parámetros ópticos, propiedades eléctricas, diagrama energético, etc.) para la fabricación de todos los dispositivos relacionados con el a-Si:H.

Desde los años 80, en el Perú, el a-Si:H está siendo estudiado, producto del cual son las publicaciones y/o tesis, en base a las elaboraciones y caracterizaciones físicas en forma de película delgada por al menos dos métodos (PAT /Ref. 18/ Y DESCARGA PLASMÁTICA DC) y caracterizaciones (ELÉCTRICAS Y ÓPTICAS).

En el presente trabajo se han elaborado películas finas de a-Si:H por el método de DESCARGA PLASMÁTICA DC / CATÓDICA y a diferencia de un trabajo anterior a éste/ Ref. 14/ por el método DESCARGA PLASMÁTICA DC/ ANÓDICA, se obtuvieron películas porosas, resultando así por el contrario, según nuestro método, películas finas con buenas características ópticas, es decir, de buenas propiedades ópticas (n, k).

La materia prima con la que se cuenta en el Laboratorio de Semiconductores de la Facultad de Ciencias-U.N.I es el silicio policristalino (nombre comercial SILICON METAL LUMP) que tiene un 98% de pureza, un costo de \$100 el kg /Ref. 19/. y está en forma de trozos. Según nuestro método de elaboración es factible desarrollar celdas solares de bajo costo y es por éste motivo que nuestro esfuerzo no se ve mermado, pensando algún día obtener celdas solares ya sea de uniones **n-p**, **p-n**, o de uniones Schottky muy eficientes.

CAPÍTULO I

I.- Fundamento Teórico

I.1.- CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS

Todo material metálico, semiconductor o aislante, ópticamente se caracterizan por tener su índice de refracción(n) y su coeficiente de absorción(α). Estas propiedades ópticas (n y α) dependen de las condiciones de elaboración y el método empleado.

En el presente trabajo “ n ”y “ α ” se obtuvieron a partir de las curvas calibradas de transmitancia y absortancia(unidades relativas) determinadas por espectroscopía fotoacústica (PAS). Las fórmulas teóricas de transmitancia y absortancia, que sirvieron de calibración se dedujeron a partir de la interferencia de haces múltiples/Ref. 6 /.

DEDUCCION DE LA REFLECTANCIA, TRANSMITANCIA Y ABSORTANCIA A PARTIR DE LA INTERFERENCIA DE HACES MULTIPLES

En la figura (1) mostramos tres medios caracterizados por sus correspondientes “ n ”y “ k ”($k=\lambda\alpha/4\pi$), separados por interfaces planas.

En las interfaces 1→2 incide un rayo correspondiente a una onda electromagnética, cuya amplitud es E_0 , el cual se refleja y transmite con amplitudes $r_{12}E_0$ y $t_{12}E_0$ respectivamente. La onda transmitida llega a las interfaces 2→3 con una amplitud $e^{-\alpha d/2} t_{12}E_0$, la cual también sufre reflexión y transmisión, cuyas amplitudes son $r_{23} e^{-\alpha d/2} t_{12}E_0$ y $t_{23}e^{-\alpha d/2} t_{12}E_0$, y este proceso continúa así sucesivamente .

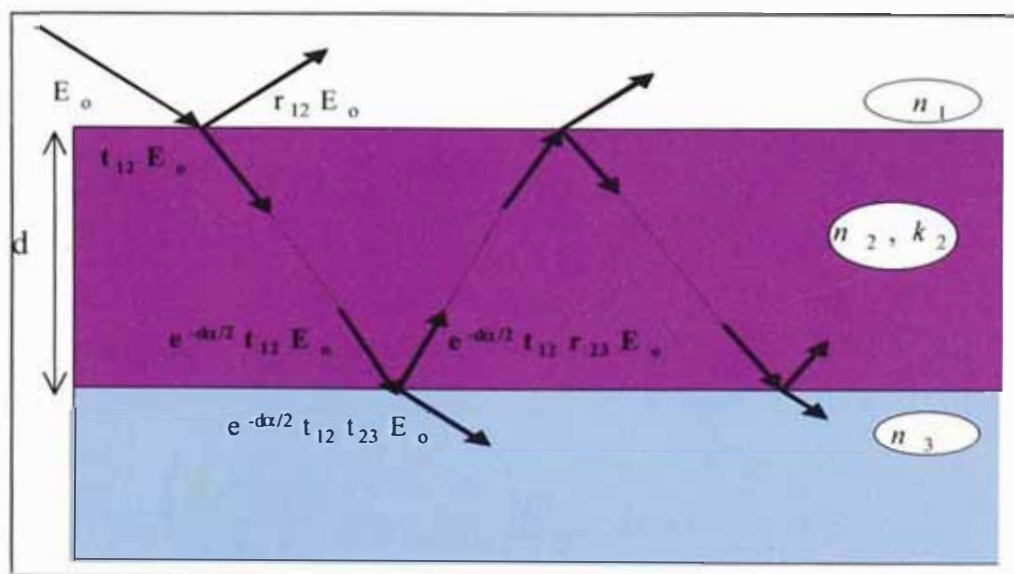


Fig. 1 Representación esquemática de la interferencia de haces múltiples debido a las interfaces

Luego las amplitudes totales de la onda reflejada y transmitida son:

$$E_R^{total} = \frac{(r_{12} + r_{23} a^2 b) E_0}{(1 + r_{12} r_{23} a^2 b)} ; \quad E_T^{total} = \frac{(t_{12} t_{23} a) E_0}{(1 + r_{12} r_{23} a^2 b)}$$

Donde:

$$r_{12} = \frac{(n_1 - n_2^*)}{(n_1 + n_2^*)} ; \quad r_{23} = \frac{(n_2^* - n_3)}{(n_2^* + n_3)} ; \quad t_{12} = \frac{2n_1}{(n_1 + n_2^*)} ; \quad t_{23} = \frac{2n_2^*}{(n_1 + n_2^*)}$$

$$n_2^* = n_2 + ik_2 ; \quad a = e^{\frac{-\alpha d}{2}} ; \quad b = e^{i\delta} ; \quad \delta = 2k_0 n_2 d$$

Pero $r_{12}, r_{23}, t_{12}, t_{23}$ podemos expresar como:

$$r_{12} = Ae^{i\omega} ; \quad r_{23} = Be^{i\beta} ; \quad t_{12} = Ce^{i\gamma} ; \quad t_{23} = De^{i\phi}$$

$$A = \sqrt{\frac{(n_1 - n_2)^2 + k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2}}$$

$$B = \sqrt{\frac{(n_2 - n_3)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_3)^2 + k_2^2}}$$

$$C = \frac{2n_1}{\sqrt{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2}}$$

$$D = 2 \sqrt{\frac{(n_2^2 + k_2^2)}{((n_2 + n_3)^2 + k_2^2)}}$$

$$\beta = \begin{cases} \pi - \tan^{-1}\left(\frac{k_2}{n_3 - n_2}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{k_2}{n_2 + n_3}\right) & ; n_2 < n_3 \\ \tan^{-1}\left(\frac{k_2}{n_2 - n_3}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{k_2}{n_3 + n_2}\right) & ; n_2 > n_3 \end{cases}$$

$$\omega = \begin{cases} -(\tan^{-1}\left(\frac{k_2}{n_1 + n_2}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{k_2}{n_1 - n_2}\right)) & ; n_2 < n_1 \\ \pi + \tan^{-1}\left(\frac{k_2}{n_2 - n_1}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{k_2}{n_1 + n_2}\right) & ; n_2 > n_1 \end{cases}$$

Bajo estos cambios resulta que:

$$E_R^{total} = \left(\frac{Ae^{i\omega} + Be^{-\alpha d + i(\delta + \beta)}}{1 + AB e^{-\alpha d + i(\delta + \omega + \beta)}} \right) E_0$$

$$E_T^{total} = \left(\frac{CD e^{-\alpha d + i(\gamma + \phi)}}{1 + AB e^{-\alpha d + i(\delta + \omega + \beta)}} \right) E_0$$

Las intensidades de la onda incidente, reflejada y transmitida son respectivamente :

$$I_0 = n_1 E_0 E_0^* \quad ; \quad I_R = n_1 E_R^{total} (E_R^{total})^* \quad ; \quad I_T = n_3 E_T^{total} (E_T^{total})^*$$

Y por lo tanto la *reflectancia* y *transmitancia* son/ Ref. 6 /:

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \frac{n_1 (E_R^{total})(E_R^{total})^*}{n_1 E_0 E_0^*} \quad ; \quad T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{n_3 (E_T^{total})(E_T^{total})^*}{n_1 E_0^2}$$

Reemplazando los cambios hechos anteriormente resulta que :

$$R = \frac{A^2 + 2ABe^{-\alpha d} \cos(\omega - \beta - \delta) + B^2 e^{-2\alpha d}}{1 + 2ABe^{-\alpha d} \cos(\omega + \beta + \delta) + A^2 B^2 e^{-2\alpha d}} \quad \dots 1$$

$$T = \frac{n_3 C^2 D^2 e^{-\alpha d}}{n_1 (1 + 2ABe^{-\alpha d} \cos(\omega + \beta + \delta) + A^2 B^2 e^{-2\alpha d})} \quad \dots 2$$

$$A = 1 - (R + T) \quad \dots 3$$

Las ecuaciones (1) , (2) y (3) representan una cualidad óptica de todo material respecto a la incidencia de una onda electromagnética, es decir, cuando una onda electromagnética incide sobre una superficie especular, ésta puede ser reflejada, transmitida o absorbida.

Las constantes ópticas (n, k) caracterizan ópticamente a un material, como se mencionó anteriormente y son éstas las que determinan si una onda electromagnética es absorbida (dependiendo de k) y/o dispersada (dependiendo de n) debido a que están relacionadas con las transiciones interbanda banda-banda y banda-tail (cola).

El coeficiente de absorción, íntimamente relacionado con las transiciones interbanda, graficado en función de la energía del fotón incidente, representa el

espectro de absorción de la muestra en estudio. La forma creciente del coeficiente de absorción (α) a una energía dada, determina el borde de absorción (figura 2) por lo que en esta zona se puede calcular el gap (E_g) y la energía de Urbach (E_0), los cuales están relacionados con el umbral de la energía y la calidad óptica del material en estudio (un semiconductor en nuestro caso) y su estudio detallado se menciona en la sección 1.1.4.

1.1.1.- BORDE DE ABSORCIÓN ÓPTICA

El borde de absorción óptica es importante para el entendimiento de la absorción óptica en semiconductores amorfos, así el borde de absorción óptica de Silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$) es de gran interés práctico debido a la importancia de éste semiconductor amorfo como un material activo en celdas solares de películas delgadas.

La posición y la forma del borde de absorción determina la corriente máxima de cortocircuito que puede ser obtenida sin ensanchamiento óptico.

BORDE DE ABSORCIÓN ÓPTICA DE SEMICONDUCTORES CRISTALINOS

En un semiconductor cristalino el borde de absorción óptica puede ser definido experimentalmente de una manera fácil. La subida pronunciada en la absorción óptica a una energía característica sugiere el concepto de un Gap Óptico, el cual por supuesto emerge directamente del cálculo fundamental de los niveles de energía permitidos para un semiconductor. El análisis de los resultados experimentales y teórica del borde de absorción de un semiconductor cristalino permite distinguir entre dos clases de transiciones ópticas (Directa e Indirecta) /Ref. 8/, los cuales ocurren entre la banda de valencia llena y la banda de conducción desocupada.

Para ambas transiciones (Directa e Indirecta), el borde de absorción es pronunciado, tal como se representa en la figura (2)

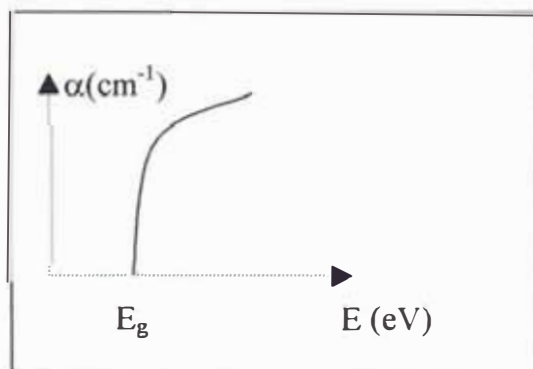


Fig. 2 Coeficiente de absorción " α " de un semiconductor cristalino en función de la energía

BORDE DE ABSORCIÓN ÓPTICA DE SEMICONDUCTORES AMORFOS

En contraste a un semiconductor cristalino, el borde de absorción óptica en un semiconductor amorfo es difícil de definir experimentalmente, ya que hay a menudo una variación amplia en el pronunciamiento del borde.

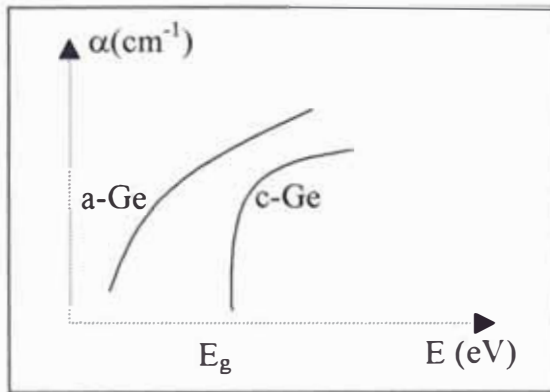


Fig. 3 Coeficiente de absorción para el Germanio (Ge) amorfo y cristalino/Ref. 3/

En 1970 Tauc /Ref. 3/ idealizó el borde de absorción óptica para un semiconductor amorfo, tal como muestra la figura (4), en la cual la curva exhibe tres regiones características. Región A para $\alpha \leq 1 \text{ cm}^{-1}$, Región B para $\alpha \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y región C para $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

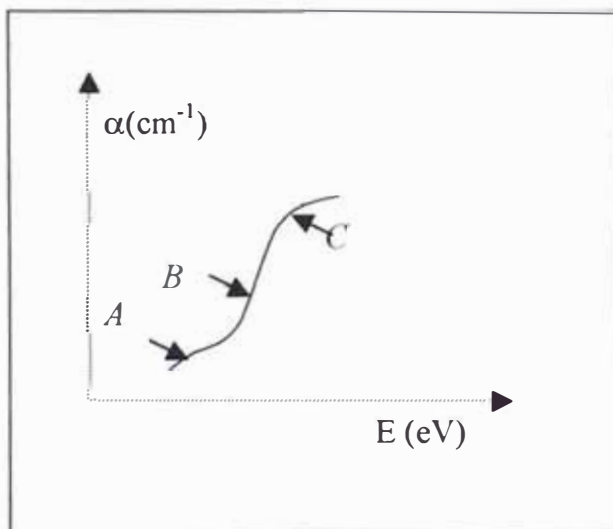


Fig. 4 Coeficiente de absorción de un semiconductor amorfo según Tauc/Ref. 14/

I.1.2.- TRANSICIONES INTERBANDA Y PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de los materiales, están relacionadas íntimamente con las transiciones electrónicas interbanda. Las transiciones interbanda que estudiaremos son las relacionadas con un campo electromagnético externo.

El Hamiltoniano para el movimiento (no relativista) de un electrón en un campo electromagnético y un potencial eléctrico, está dado por la ecuación (4) /Ref.1/

$$H_e(\vec{p}, \vec{r}, t) = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e\Phi(\vec{r}) \quad \dots 4$$

Donde \vec{A} es el vector potencial del campo electromagnético y $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$

Para un sistema de N electrones, la ecuación (4) se transforma en

$$H_e^N(\vec{p}, \vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left(\vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_i, t) \right)^2 + e\Phi(\vec{r}) \quad \dots 5$$

Luego considerando la condición de Lorentz $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ y despreciando el término en $|\vec{A}|^2$, obtenemos:

$$H_e^N(\vec{p}, \vec{r}, t) = H_{e0}^N(\vec{p}, \vec{r}, t) + H_{eR}^N(\vec{p}, \vec{r}, t) \quad \dots 6$$

$$H_{e0}^N(\vec{p}, \vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\vec{p}_i)^2 + e\Phi(\vec{r})$$

$$H_{eR}^N(\vec{p}, \vec{r}, t) = \frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N (\vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{p}_i) \quad \dots 7$$

De las relaciones anteriores H_{eR}^N representa el Hamiltoniano de interacción de los electrones con el campo electromagnético.

Para nuestro propósito consideramos el H_{eR}^N como una perturbación de primer orden.

I.1.3.- TEORÍA CUÁNTICA DE TRANSICIONES INTERBANDA

Según la mecánica cuántica y la teoría de perturbaciones de primer orden, la probabilidad por unidad de tiempo que una perturbación de la forma $\mathfrak{V} e^{\pm i\omega t}$ induzca una transición electrónica del estado inicial $|i\rangle$ de energía E_i al estado $|f\rangle$ de energía E_f está dada por la ecuación (8) /Ref. 2/

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{h} |\langle f | \mathfrak{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm h\nu) \quad \dots 8$$

Según la ecuación anterior la perturbación $\mathfrak{V} e^{-i\omega t}$ induce transiciones con absorción de un cuanto de energía $h\nu$, mientras la perturbación $\mathfrak{V} e^{+i\omega t}$ da una emisión de un cuanto de energía $h\nu$.

Si el estado inicial es un estado fundamental, los términos de emisión se anulan, sólo los términos de absorción serán considerados en la discusión del espectro de excitación óptica de una estructura cristalina u amorfa en su estado fundamental.

Para calcular la contribución a las constantes ópticas debido al acoplamiento de las bandas de valencia y conducción, despreciando el efecto relativista, expresamos las funciones de onda del estado fundamental del sistema electrónico (dentro de la aproximación adiabática y un-electrón) como un determinante de Slater.

$$\psi_0 = \mathfrak{R} \{ \psi_{v\kappa_1}(\vec{r}_1) \beta(1) \psi_{v\kappa_1}(\vec{r}_2) \gamma(2) \dots \psi_{v\kappa_1 s_i}(\vec{r}_n) \dots \psi_{v\kappa_1}(\vec{r}_{2N}) \gamma(2N) \}$$

Donde \mathfrak{R} es el operador antisimetrizante, N el número de celdas unitarias, v se refiere a una banda de valencia específica, β y γ son funciones propias de espín y s_i es un índice de distinción entre β y γ .

Un estado excitado, en el cual la función de onda de la banda de conducción $\psi_{c\kappa_f s_f}$ reemplaza la función de onda de la banda de valencia $\psi_{v\kappa_f s_i}$ puede ser escrito como

$$\psi^1 = \Re\{\psi_{v\kappa_1}(\vec{r}_1)\beta(1)\psi_{v\kappa_2}(\vec{r}_2)\gamma(2)\dots\psi_{c\kappa_n s_n}(\vec{r}_n)\dots\psi_{v\kappa_{2N}}(\vec{r}_{2N})\gamma(2N)\}$$

Necesitamos calcular los elementos de matriz del operador H_{eR}^N (Ecuación 7) entre el estado fundamental y el excitado. Como se observa H_{eR}^N es una suma del operador de una partícula (electrón) en el que los elementos de la matriz conectados entre el estado fundamental y el estado excitado no se anulan, teniendo sólo un electrón excitado por lo que

$$\begin{aligned} \langle \psi^1 | H_{eR}^N | \psi_0 \rangle &= \frac{e}{mc} \langle \psi_{c\kappa_f s_f} | \vec{A} \cdot \vec{p} | \psi_{v\kappa_f s_f} \rangle \\ &= \frac{e}{mc} \langle \psi_{c\kappa_f} | \vec{A} \cdot \vec{p} | \psi_{v\kappa_f} \rangle \delta_{s_i s_f} \quad \dots 9 \end{aligned}$$

Para la radiación de una frecuencia dada (ω), el vector potencial \vec{A} puede ser escrito como

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{\tau} e^{i(\vec{\eta} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad \dots 10$$

Donde $\vec{\tau}$ es el vector de polarización en la dirección del campo eléctrico, $\vec{\eta}$ es el vector de onda de la radiación. Reemplazando en la ecuación (9), obtenemos uno de los términos $\langle \psi_{c\kappa_f} | e^{i\vec{\eta} \cdot \vec{r}} \vec{\tau} \cdot \vec{p} | \psi_{v\kappa_f} \rangle$, el cual es cero a menos que $\kappa_f = \kappa_i + \eta + \mathbf{h}$; Donde \mathbf{h} es algún vector de la red recíproca. Como κ_f y κ_i están en la primera zona de Brillouin, donde $\kappa_f \approx \kappa_i$ y haciendo $e^{i\vec{\eta} \cdot \vec{r}} \rightarrow 1$, finalmente se obtiene

$$P_{v\kappa_i \rightarrow c\kappa_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \left| \langle \psi_{c\kappa} | \vec{\tau} \cdot \vec{p} | \psi_{v\kappa} \rangle \right|^2 \delta(E_c(\kappa) - E_v(\kappa) - h\nu) \quad \dots 11$$

Para obtener el número de transiciones $W(\omega)$ por unidad de tiempo y por unidad de volumen, es decir, la suma sobre κ , la variable espín s y sobre los índices de banda

v (ocupado) y c (desocupado), debemos sumar sobre todos los posibles estados en la unidad de volumen.

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d\kappa}{(2\pi)^3} \left| \langle \psi_{c\kappa} | \vec{r} \cdot \vec{p} | \psi_{v\kappa} \rangle \right|^2 \delta(E_c(\kappa) - E_v(\kappa) - h\nu) \quad \dots 12$$

Donde la integral se extiende sobre la primera zona de Brillouin y el factor de 2 en la integral es debido al espín.

CONEXIÓN DE $W(\omega)$ CON LAS CONSTANTES ÓPTICAS(n, α)

Las propiedades ópticas pueden ser descritas en términos de la función dieléctrica compleja $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ o del índice de refracción complejo $n^* = n + ik$, donde (n) es el índice de refracción ordinario y (k) es el coeficiente de extinción. Las constantes ópticas ε y n^* están relacionados por $\varepsilon = (n^*)^2$ y el coeficiente de absorción (α) es:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2 \quad \dots 13$$

El promedio de la densidad de energía, correspondiente al vector potencial \vec{A} (ecuación 10), está relacionado a las constantes ópticas mediante

$$u = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2}$$

El coeficiente de absorción es por definición, la energía absorbida en la unidad de tiempo, en la unidad de volumen y dividido por el flujo de energía.

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{u(c/n)}$$

Donde $W(\omega)$ es el mismo de la ecuación (12) y $u(c/n)$ es el flujo de energía.

Finalmente obtenemos una expresión para el coeficiente de absorción, el cual está relacionado con la energía del fotón incidente y la probabilidad de transición entre las bandas.

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d\kappa}{(2\pi)^3} \left| \langle \psi_{c\kappa} | \vec{\tau} \cdot \vec{p} | \psi_{v\kappa} \rangle \right|^2 \delta(E_c(\kappa) - E_v(\kappa) - h\nu) \quad \dots 14$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d\kappa}{(2\pi)^3} \left| \langle \psi_{c\kappa} | \vec{\tau} \cdot \vec{p} | \psi_{v\kappa} \rangle \right|^2 \delta(E_c(\kappa) - E_v(\kappa) - h\nu) \quad \dots 15$$

Sólo por comodidad y para seguir el análisis de las propiedades ópticas, nos abocaremos al estudio de la parte imaginaria de la constante dieléctrica(ε_2), para el caso de semiconductores amorfos.

I.1.4.- BORDE DE ABSORCION OPTICA DE SEMICONDUCTORES AMORFOS Y LAS TRANSICIONES INTERBANDA

La ecuación (15), también se puede expresar como la ecuación (16)/Ref. 3/

$$\varepsilon(E) = \left(\frac{2\pi eh}{m} \right)^2 \left(\frac{2}{VE^2} \right) \sum |P_{o,u}|^2 \delta(E_o - E_u - E) \quad \dots 16$$

Donde E es la energía de la luz incidente y V es el volumen iluminado de la muestra ,

$$\left| P_{o,u} \right|^2 = \left| P_{v,c} \right|^2$$

$$P_{v,c} = \int \Psi_v^*(\vec{r}) \left(\frac{\vec{\tau} \cdot \vec{p}}{\hbar} \right) \Psi_c^*(\vec{r}) d\vec{r}$$

$\vec{\tau}$: vector polarización de la onda

\vec{p} : operador Momentum

$$p = (im/\hbar)[H, R]$$

La ecuación (16) podemos reescribir en la forma equivalente dentro de la aproximación de un – electrón como :

$$\varepsilon(E) = (2\pi e)^2 \left(\frac{2}{V}\right) \sum_{v,c} |R_{v,c}|^2 \delta(E_c - E_v - E) \quad \dots 17$$

Donde :

$$R_{v,c} = \int \Psi_v^*(\vec{r})(\vec{\tau} \cdot \vec{R})\Psi_c^*(\vec{r})d\vec{r}$$

MODELO DE TAUC DE ABSORCIÓN ÓPTICA EN UN SEMICONDUCTOR AMORFO

La atención que ponemos a este modelo, es debido a que hace predicciones cuantitativas que son concordantes con el experimento.

En el modelo de Tauc se considera al semiconductor amorfo como un cristal “virtual”, en el cual el desorden posicional es introducido . El cristal virtual tiene los mismos enlaces de vecinos y próximos vecinos más cercanos que en la fase amorfa como en el cristal real del elemento o compuesto en estudio .

El gap óptico puede no llevar una relación obvia a la del cristal real del elemento o compuesto.

El promedio de características del cristal virtual, sin embargo puede ser cercanamente relacionado a las características del cristal real . En el modelo de Tauc son válidas las siguientes asunciones :

- i) El semiconductor amorfo y su cristal virtual pueden ser descritos por una banda de valencia (B. V.) y una banda de conducción (B. C.), separados por un gap en el cual hay una baja densidad de estados .
- ii) Las funciones de onda de la B.C.(B. V.) para el semiconductor amorfo pueden ser expandidos en términos de las Ondas Bloch para la B.C. (B. V.) del cristal virtual . No habiendo mezcla de la B.C. y B. V. debido al desorden posicional.
- iii) El semiconductor “ Cristalino ” es modelado, considerando un elemento de matriz óptica que es independiente de la energía.

$$\left(R_{v,c} \right)_{cristalino} = \left(R_{\kappa_v, \kappa'_c} \right) = Q \delta_{\kappa_v, \kappa'_c}$$

Donde κ_v , κ'_c indican el momentum de las funciones de onda Bloch apropiados a las bandas de valencia y conducción y el delta de kronecker describe la conservación del momentum electrónico para el cristal virtual ordenado.

Como es de recordar ε_2 (ecuación 17) describe una transición óptica directa en el cristal virtual, debido a que la energía y el momentum se conservan.

Si a las asunciones hechas anteriormente le adicionamos el hecho de que el momentum electrónico no se conserva en el semiconductor amorfo desordenado, obtendremos una expresión para ε_2 , el cual describirá una transición *no directa* relacionado con el borde de absorción de un semiconductor amorfo con desorden posicional. Es importante distinguir este caso con el borde de absorción indirecta de un semiconductor cristalino.

$$\varepsilon (E) = (2\pi e)^2 \left(\frac{2Q^2}{V} \right) \sum_{v,c} \left| \langle v | T | c \rangle \right|^2 \delta (E_c - E_v - E) \quad \dots 18$$

Donde:
$$\langle v | T | c \rangle = \sum_{\kappa_v, \kappa'_c} \langle v | \kappa_v \rangle \delta_{\kappa_v, \kappa'_c} \langle \kappa'_c | c \rangle = T_0^2 = cte$$

Al realizar la sumatoria en la primera zona de Brillouin y en cada una de las bandas de valencia y conducción, la ecuación (18) se convierte en:

$$\varepsilon (E) = (2\pi e)^2 (2Q^2 V T_0^2) \int dz N_c(z) N_v(z - E) \quad \dots 19$$

Donde N_c y N_v son las densidades de estado en la banda de conducción y valencia.

La ecuación (16) describe una transición óptica *no directa*.

Si asociamos la región C (Figura 4) con el modelo de absorción óptica y la densidad de estados tipo parabólico de la forma:

$$N_{c,v}(z) = N_{c,v}(z - E)^{1/2}$$

Donde $E_G = E_c - E_v$, la ecuación (19) se convierte en una forma general

$$\varepsilon^{BB} = K_{BB}(E - E_G)^2 \quad \dots 20$$

Si asociamos la región B (Figura 4) con el modelo de absorción óptica y la densidad de estados para la banda de valencia, tipo exponencial de la forma:

$$N_v(z) = N_v \left(\frac{3E_0^v}{2} \right)^{1/2} e^{\left(\frac{E_v^M - z}{E_0^v} \right)}$$

La ecuación (19) se convierte en su forma general

$$\varepsilon^{TB} = K_{TB} e^{\left(\frac{E}{E_0^v} \right)} \quad \dots 21$$

Donde $E_v - E_v^M = \frac{3}{2} E_0^v$ (conservación de la energía) y como $E_G = E_c - E_v$, entonces

$$E_G^M = E_G + \frac{3}{2} E_0^v \quad \dots 22$$

En la figura (5) mostramos de una manera esquemática la densidad de estados según el modelo de Tauc, para la banda de conducción tipo parabólico y para la banda de valencia tipo exponencial.

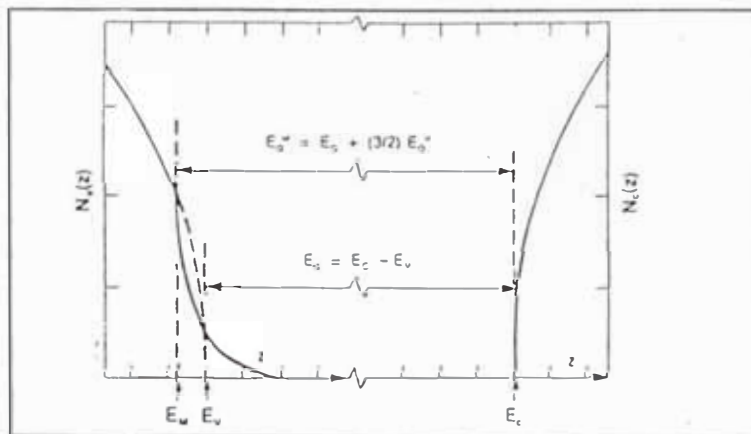


Fig. 5 Modelo de densidad de estados con banda de conducción parabólica y banda de valencia con borde exponencial/Ref. 3/

GAP ÓPTICO

Las ecuaciones (13) y (20) nos permiten calcular el coeficiente de absorción en función de la energía del fotón absorbido por la muestra. De la región C de la figura (4) es posible calcular el gap óptico(relacionado con la brecha de energía entre la banda de valencia y conducción). Davis and Mott /Ref. 4/ sugieren una variación lineal de $(nE\alpha)^{1/2}$ como una mejor característica de los semiconductores amorfos estudiados experimentalmente, donde n es el índice de refracción del medio.

Del ploteo de $(nE\alpha)^{1/2}$ versus la energía, podemos calcular el gap del semiconductor amorfo.

$$(nE\alpha)^{1/2} = B(E - E_G) \quad \dots 23$$

ENERGÍA DE URBACH

Las ecuaciones (13) y (21), permiten calcular la energía de Urbach(parámetro energético relacionado con la pendiente del borde de absorción), a partir del coeficiente de absorción. El borde de absorción correspondiente a la región B de la figura (4) exhibe la forma característica de Urbach

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{E-E_1}{E_0}\right)} \quad \dots 24$$

Donde E_1 y α_0 son independientes del desorden térmico o estructural./Ref. 3/

Del ploteo del borde de absorción en una hoja semilogarítmica, es posible calcular directamente el valor de la energía de Urbach. /Ref. 5/

$$E_0 = \left[\frac{dLn(\alpha)}{dE} \right]^{-1} \quad \dots 25$$

I.2.- ESTRUCTURA DEL a-Si:H

HIDROGENO EN PELICULAS DE a-Si:H

En la figura (6) representamos las estructuras del a-Si y a-Si:H, en las cuales observamos los danling bonds, los cuales son característicos en este tipo de películas. La incorporación del hidrógeno es para saturar los danling bonds y de este modo disminuir la densidad de estados localizados en el gap.

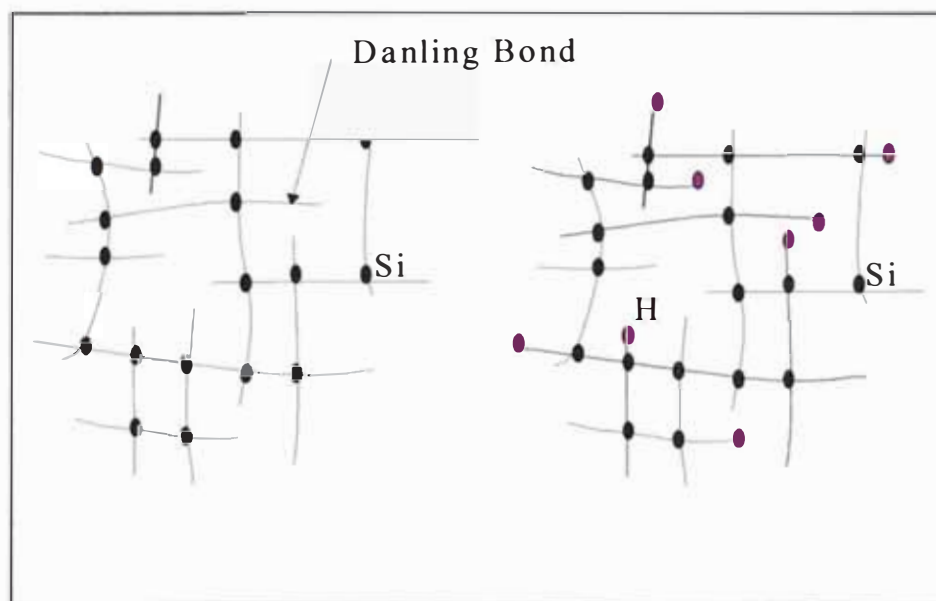


Fig. 6 Estructura cristalina bidimensional del silicio amorfo sin y con incorporación de hidrógeno

De igual manera el hidrógeno forma grupos estructurales como SiH, SiH₂, SiH₃ y (SiH₂)_n, los cuales determinan la calidad de la película debido a que éstos forman polímeros bajo ciertas condiciones de temperatura. La determinación de estos grupos es mediante la espectroscopía de absorción infrarroja /Ref. 13/.

ESTADOS LOCALIZADOS Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL a-Si:H

Uno de los modelos relacionados con los estados localizados es el modelo de defecto estructural, el cual es formado removiendo un átomo de silicio de la estructura cristalina perfecta del mismo y reemplazando éste por cuatro átomos de hidrógeno (H) (Fig. 6-a) distanciados 1,48 Å de cada uno de los cuatro átomos vecinos más cercanos de silicio(Si).

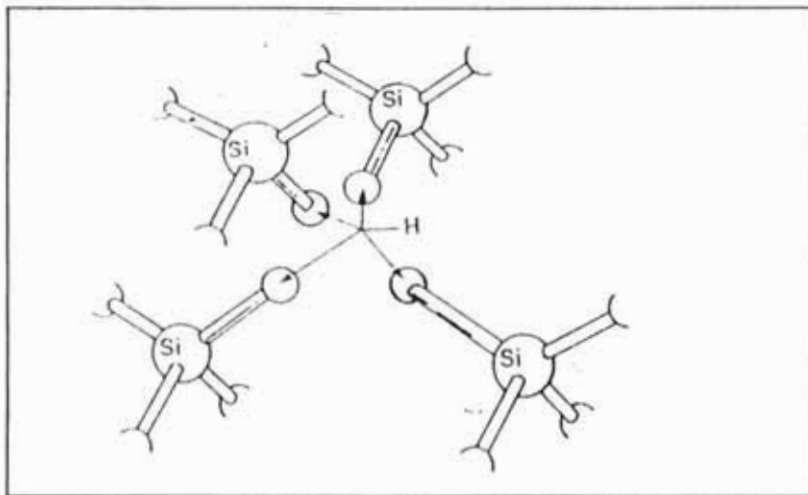


Fig. 6-a Monovacancia en la estructura del silicio (x-Si) completamente saturada por H

Según éste modelo la longitud de enlace Si-Si es $2,35 \text{ \AA}$, Si-H es $1,48 \text{ \AA}$ y la de H-H es $1,4 \text{ \AA}$.

Para el cálculo de la densidad local de estados, la relajación del Si-H, los enlaces Si-Si al igual que H-H que rodean los enlaces Si-H no son considerados según este modelo, por lo que ningún efecto relacionado con las vacancias hidrogenadas serán predichas, es decir la densidad de estados relacionado con la vacancia de hidrógeno no son factibles de predecir según este modelo. /Ref. 10/

Para dar un resultado respecto a la densidad local de estados, según este modelo es indispensable que la interacción de los átomos de Si e H sean modelados con un pseudopotencial local. El resultado respecto a la densidad local de estados es como se muestra en la figura (6-b).

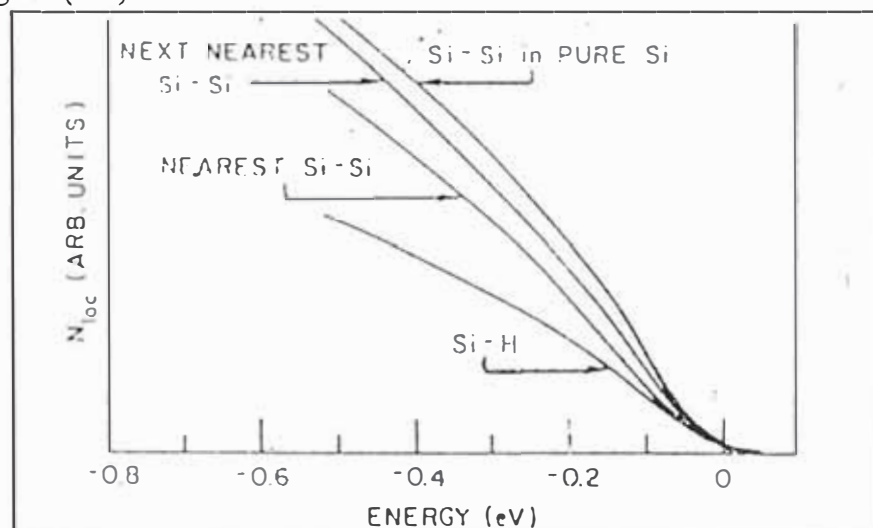


Fig. 6-b Densidad local de estados en el borde de valencia para los enlaces:

Si-H, próximos Si-Si, próximos cercanos Si-Si y un remoto Si-Si puro/Ref. 12/

DENSIDAD DE ESTADOS Y PROCESO DE RECOMBINACIÓN

Los danling bond tienen tres configuraciones de carga:

T_3^+ positivamente cargado, diamagnético y no tiene electrón de valencia

T_3^0 es neutro, paramagnético ($s = 1/2$) y tiene un electrón de valencia

T_3^- es negativamente cargado, diamagnético y tiene dos electrones de valencia.

/Ref. 11/

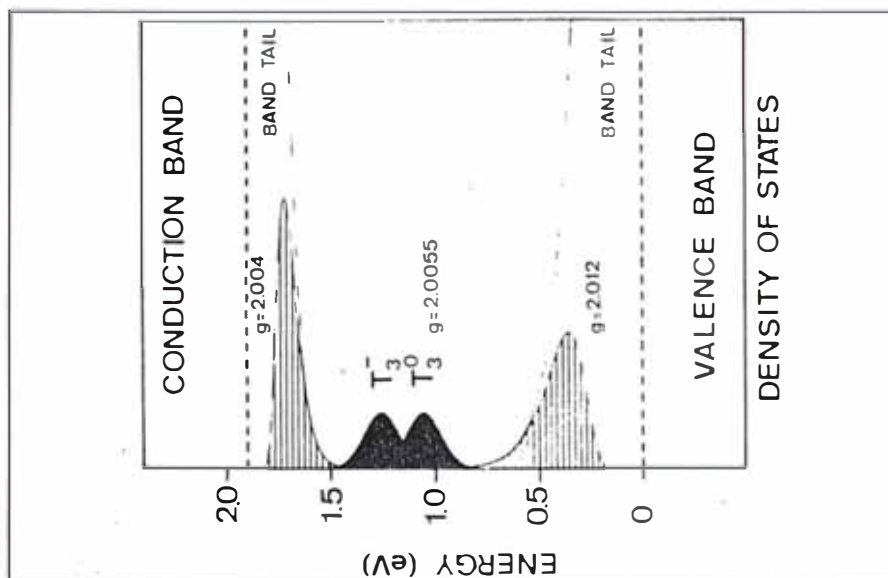


Fig. 6-c Diagrama de densidad de estados para a-Si:H asociado con los danling bonds

/Ref. 11/

En muestras intrínsecas, Resonancia espín-electrónica (ESR) detecta una señal a $g = 2,0055$, atribuido a los danling bonds, mientras la Resonancia espín-electrónica inducida por luz (LESR) relaciona dos resonancias en $g = 2,004$ y $g = 2,012$ pensado para ser asociado con los estados cola (tail states) de la banda de conducción y valencia respectivamente (Fig. 6-c).

Los procesos de recombinación radiativa (Basados según el modelo de distancia-par y gemite) ocurre entre un electrón de valencia de un danlig bond en la configuración T_3^0 y un hueco localizado en un estado cola de la banda de valencia, mientras un proceso de recombinación no radiativo ocurre cuando hay una captura directa de un hueco en el estado localizado de la banda de valencia por el danling bond. El danling bond T_3^0 es un estado radiativo de baja energía.

La banda de luminiscencia de baja energía es más grande en una muestra dopada tipo "p" que en un tipo "n".

En muestras tipo "p" todos los dangling bonds son T_3^+ en equilibrio y bajo una excitación óptica, electrones fotoexcitados son capturados por estos dangling bonds, cuales llegan a ser T_3^0 .

De otra manera, en muestras tipo "n" todos los dangling bonds están en un estado de carga T_3^- y ellos capturan huecos fotoexcitados directamente y no radiativamente. En este caso la captura directa es más grande que el tunelaje radiativo, debido a la gran sección eficaz de captura del hueco que debido a la carga negativa del dangling bond T_3^- .

/Ref. 12 /

I.3.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE SEMICONDUCTORES

Mientras no hay una definición estricta de un semiconductor, nosotros nos referimos como semiconductores a los materiales cuya conductividad eléctrica está entre 10^3 y 10^{-5} (Ωcm)⁻¹

Según la teoría de Drude-Lorentz, la conductividad eléctrica está dada por

/Ref. 7/

$$\sigma = \frac{\eta e^2 \tau}{m} \quad ; \quad e: \text{carga del electrón}$$

Donde η es el número de electrones por unidad de volumen, m es la masa del electrón y τ es el tiempo de relajamiento. En el caso no degenerado ($\eta < 10^{19} \text{cm}^{-3}$) los valores del camino libre medio y velocidad media son obtenidos de la teoría cinética de gases, y el valor de $\tau = l_0/v$ es dependiente de la temperatura y la energía del electrón, luego

$\tau = l_0(2m/\pi KT)^{-1/2}$ por lo que /Ref. 8/:

$$\sigma = \frac{2\eta e^2 l_0}{(2\pi mKT)^{1/2}} = u_0 e \eta \quad ; \quad u_0 = \frac{2e l_0}{(2\pi mKT)^{1/2}}$$

Las ecuaciones anteriores son aún verdaderas para el caso en que l_0 es proporcional a $1/T$, como un resultado de las vibraciones de los modos acústicos de la red, y para un semiconductor con electrones no-degenerados, u_0 es proporcional a $T^{-3/2}$ luego:

$$\sigma = c \eta e T^{-3/2} \quad ; \quad c: \text{constante de proporcionalidad}$$

En la figura (7) mostramos los niveles de energía de un semiconductor tipo "n", cuya densidad de electrones resulta ser /Ref. 9/

$$\eta = \frac{N_o N_c}{N_A} e^{-\frac{\epsilon_A}{KT}}$$

N_D : número de donadores / cm^3

N_A : número de aceptores / cm^3

$$N_o = N_D - N_A$$

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_c^* K}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2}$$

m_c^* : masa efectiva de la densidad de estados.

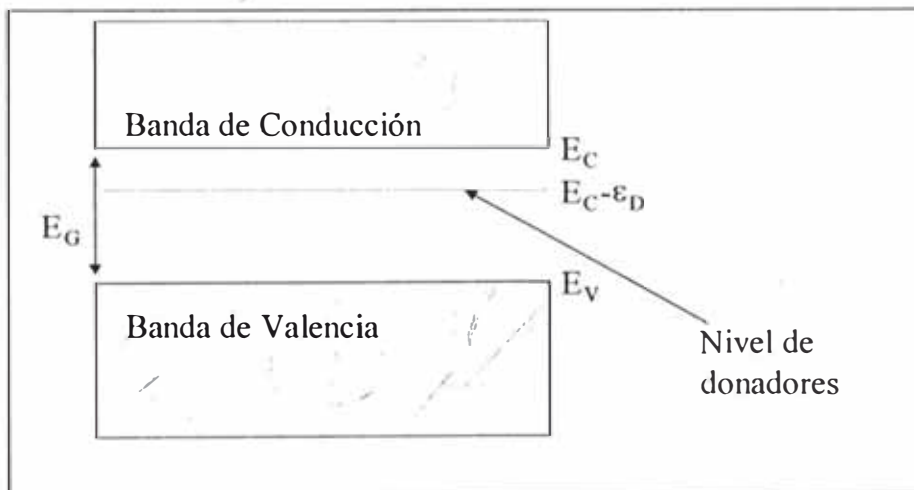


Fig. 7 Diagrama energético de un semiconductor según el modelo de bandas/Ref.8 /

Finalmente la conductividad eléctrica de un semiconductor resulta ser

$$\sigma = 2c \frac{N_o}{N_A} \left(\frac{2\pi m_c^* K}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_D}{KT}}$$

$$\sigma = \sigma_o e^{-\frac{\epsilon_D}{KT}} \quad ; \quad \sigma_o = 2c \frac{N_o}{N_A} \left(\frac{2\pi m_c^* K}{h^2} \right)^{3/2}$$

Y la resistividad

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\epsilon_D}{KT}}$$

La resistencia eléctrica de un semiconductor es proporcional a la resistividad y por lo que $R=S\rho$, luego la dependencia de ésta en función de la temperatura es tal como la ecuación (25)

$$R = R_0 e^{\frac{\epsilon_D}{KT}} \quad \dots 25$$

I.4.- EFECTO DE LA TEMPERATURA EN PELICULAS DE a-Si:H

Un principal parámetro que influye en la propiedad de la película es la temperatura de elaboración . A continuación mencionaremos el efecto de la temperatura en películas de a-Si:H.

- i) El contenido de hidrógeno disminuye con el incremento de la temperatura
- ii) Las películas tienden a polimerizarse más ,cuando la temperatura de elaboración es baja

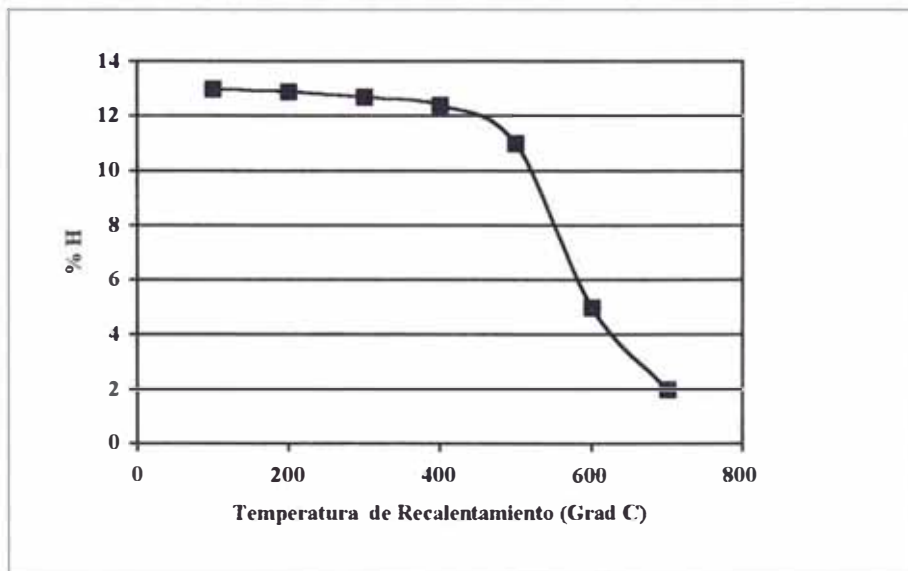


Fig. 8 Variación del porcentaje de hidrógeno en a-Si:H con la temperatura de recalentamiento /Ref. 3/

- iii) A bajas temperaturas de elaboración estas películas pierden su calidad de buen semiconductor, como consecuencia de la polimerización.

iv) La densidad de estados localizados disminuye, a medida que la temperatura de elaboración aumenta, hasta que la temperatura es mayor que aproximadamente 450°C, en que la densidad de estados localizados aumenta debido al aumento de dangling bonds, el cual sugiere que hay un intervalo de temperatura de elaboración óptima.

CAPITULO II

II.- Parte Experimental

En esta sección se describe los principales métodos seguidos en la elaboración y caracterización de las muestras estudiadas, así como los resultados obtenidos.

Los recubrimientos se realizaron alternativamente, de acuerdo a los fines específicos, sobre los siguientes sustratos :

- * Láminas de vidrio
- * Láminas de mica
- * Láminas de acero inoxidable

En cada caso los sustratos fueron sometidos previamente a un tratamiento de limpieza y pesado.

II.1.- ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE a-Si: H

La obtención de una película de a-Si:H de buena calidad (para aplicaciones en celdas solares) dependerá de :

- Un sistema de deposición.
- Método de deposición.
- Condiciones de deposición.

II.1.1.- SISTEMA DE DEPOSICIÓN

Este está compuesto de una cámara de reacción, un sistema de vacío , un sistema de inyección de gas (H_2) y una fuente de alta tensión (DC) .

En la cámara de reacción un ánodo y un cátodo de metal (acero) en forma de placas cuadradas, son colocados cara a cara con una separación de 10cm uno respecto del otro. Las muestras de silicio policristalino son colocadas sobre el ánodo y los sustratos de vidrio son colocados uno sobre el cátodo y los otros en las partes laterales de la zona de descarga.

En la cara posterior de la placa catódica, se coloca un calefactor, para calentar el sustrato y así obtener películas a diferente temperatura que la del ambiente. En la figura (9) mostramos la representación esquemática del sistema de deposición, empleado en la elaboración de las películas delgadas de a-Si:H .

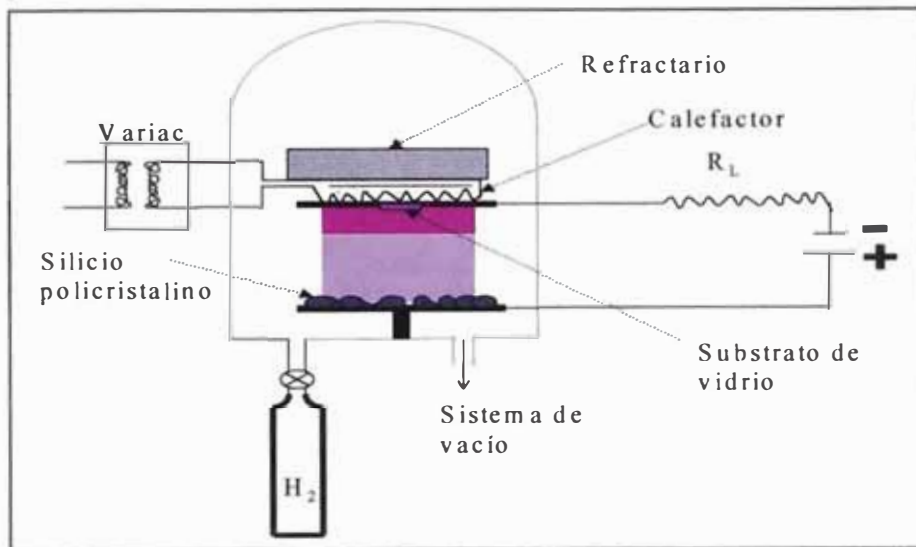


Fig. 9 Esquema representativo del sistema de deposición

II.1.2.- MÉTODO DE DEPOSICIÓN

Para el sistema de deposición mencionado anteriormente, existen dos métodos de deposición usuales: Glow Discharge Catódico DC y Glow Discharge Proximidad DC/Ref. 13 /. La elaboración de nuestras películas se realizaron por el método de Glow Discharge Catódico DC. Según éste método se produce una descarga plasmática debido a la presencia del campo eléctrico entre el ánodo y el cátodo, el cual es el causante de la ionización del gas (hidrógeno). En la descarga, electrones e iones acelerados por el campo eléctrico interactúan con el silicio policristalino y generan una variedad de nuevas especies y éstos son transportados a la superficie del sustrato para formar a-Si:H.

II.1.3.- CONDICIONES DE DEPOSICIÓN

Las propiedades físicas de las películas de a-Si:H depende de las condiciones (presión, temperatura del sustrato, corriente de plasma, voltaje DC y pureza de los materiales (silicio e hidrógeno)) bajo las cuales han sido elaboradas. Debido a que los fines de la elaboración son con aplicaciones en celdas solares, entonces un factor importante para la absorción fotónica es el espesor de la película, el cual está limitado

por el tiempo de deposición. En la tabla (1) mostramos los parámetros bajo los cuales se obtiene una buena deposición de películas de a-Si:H.

Tabla 1 *Condiciones óptimas para la elaboración de películas delgadas*

| CONDICIONES ÓPTIMAS DE DEPOSICIÓN | |
|--------------------------------------|-----------|
| Presión Parcial en la cámara (mtorr) | 200 → 400 |
| Corriente Plasmática (mA) | 30 |
| Temperatura del substrato(°C) | ~100 |
| Tiempo mínimo de deposición (horas) | 72 |
| Temperatura de Recalentamiento(°C) | 400 → 500 |

RESULTADOS OBTENIDOS CON ESTE MÉTODO Y CONDICIONES DE DEPOSICIÓN

Se obtuvieron dos muestras de película de a-Si:H que fueron colocados en diferentes partes de la cámara de deposición, uno de ellos en el cátodo y el otro en la parte lateral de la zona de descarga. La figura(10) muestra las fotografías tomadas a ambas películas.

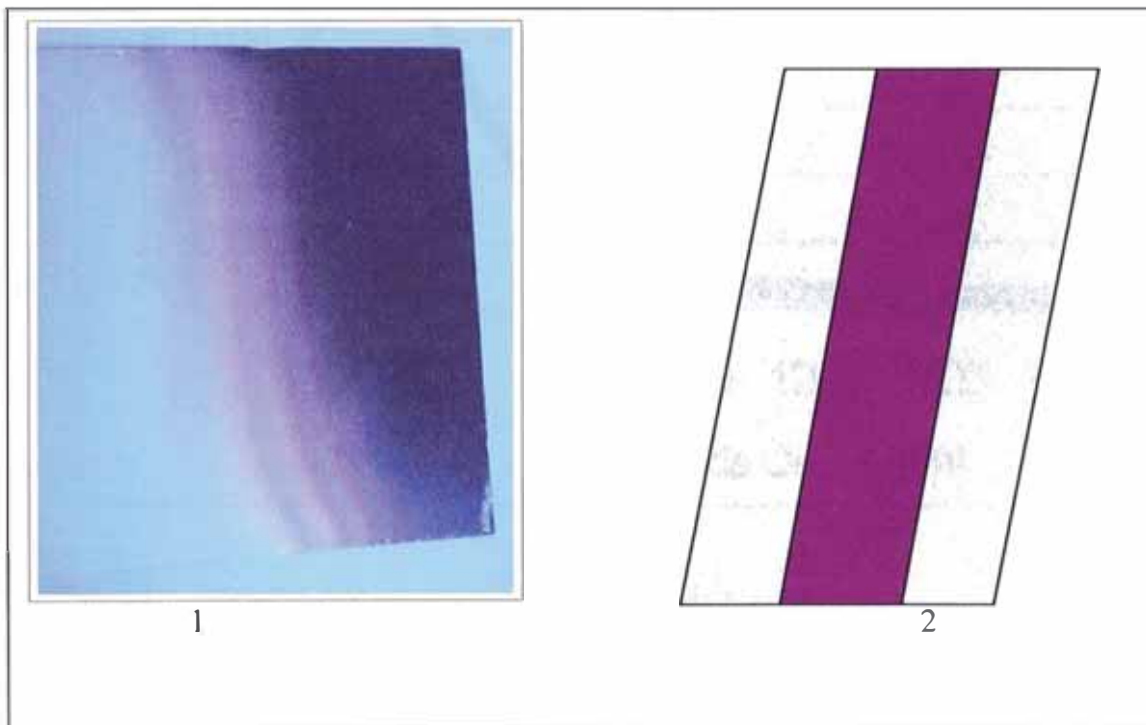


Fig. 10 *La fotografía 1 corresponde a la película obtenida en el cátodo y la fotografía 2 a la película obtenida en la parte lateral de la zona de descarga*

II.2.- OBTENCIÓN DE LOS ESPECTROS DE TRANSMITANCIA Y ABSORTANCIA RELATIVA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA (PAS)

Los espectros de transmitancia y absortancia de las películas de a-Si:H fueron obtenidos mediante un equipo de espectroscopia fotoacústica, el cual fue desarrollado e implementado en el laboratorio de óptica de la facultad de ciencias (U.N.I.) . Tesis anteriores a ésta , han mostrado el modo de operación y las aplicaciones del equipo, motivo por el cual sólo nos limitamos a fortalecer una de las aplicaciones/ Ref. 15/.

En la figura(11) mostramos la absortancia relativa para una película de a-Si:H (fotografía 1 de la figura 10) en función de la longitud de onda, obtenida mediante PAS.

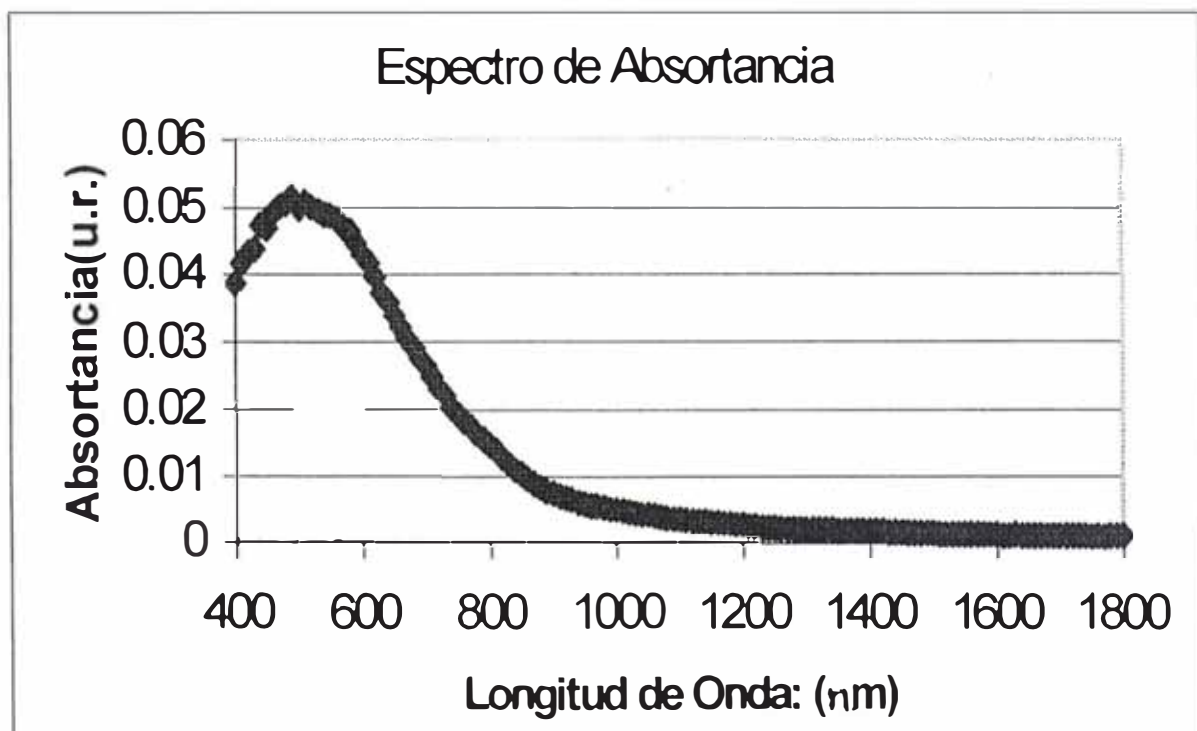


Fig. 11 *Espectro de absortancia relativa de una película de a-Si:H, depositada sobre vidrio, correspondiente a la fotografía 1 de la figura 10*

Para la misma película, mostramos su espectro de transmitancia, es decir, la variación de la transmitancia en función de la longitud de onda, en la figura (12).

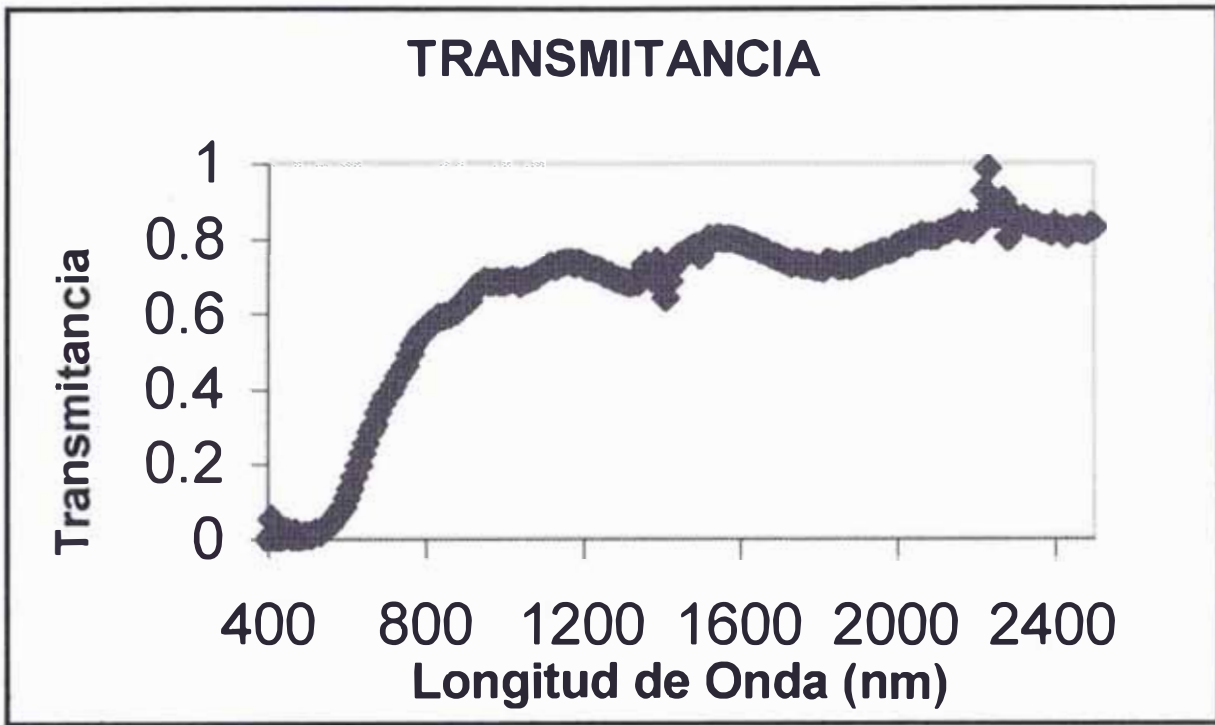


Fig. 12 *Espectro de Transmitancia de una película de a-Si:H depositada sobre vidrio correspondiente a la fotografía 1 de la figura 10*

Otro de los espectros obtenidos por PAS fueron las transmitancias en función del espesor de la película, uno de las cuales correspondiente a una longitud de onda 1100nm mostramos en la figura (13) y los otros están en el apéndice B.

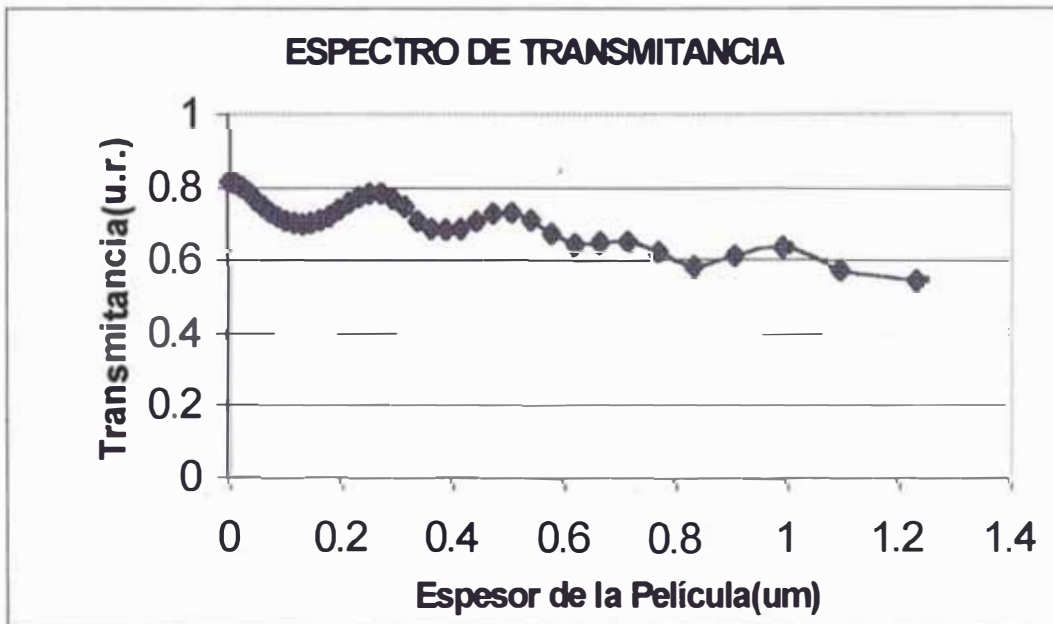


Fig. 13 *Espectro de transmitancia para $\lambda = 1100\text{nm}$ en función del espesor de la película*

Este tipo de espectros no fueron obtenidos directamente por PAS, y la manera detallada como fueron obtenidos se menciona a continuación .

ESPECTROS DE TRANSMISION A LONGITUD DE ONDA CONSTANTE Y ESPESOR VARIABLE (cuña)

El equipo empleado en las mediciones de transmitancia es el mismo espectrómetro Fotoacústico (PAS) de aplicación multiple descrito, con el cual se puede medir entre otras variables coeficientes de transmisión en el rango espectral de 400 nm a 2 500 nm. Las mediciones se realizaron con una resolución de $R = 0.1 \text{ mm}$.

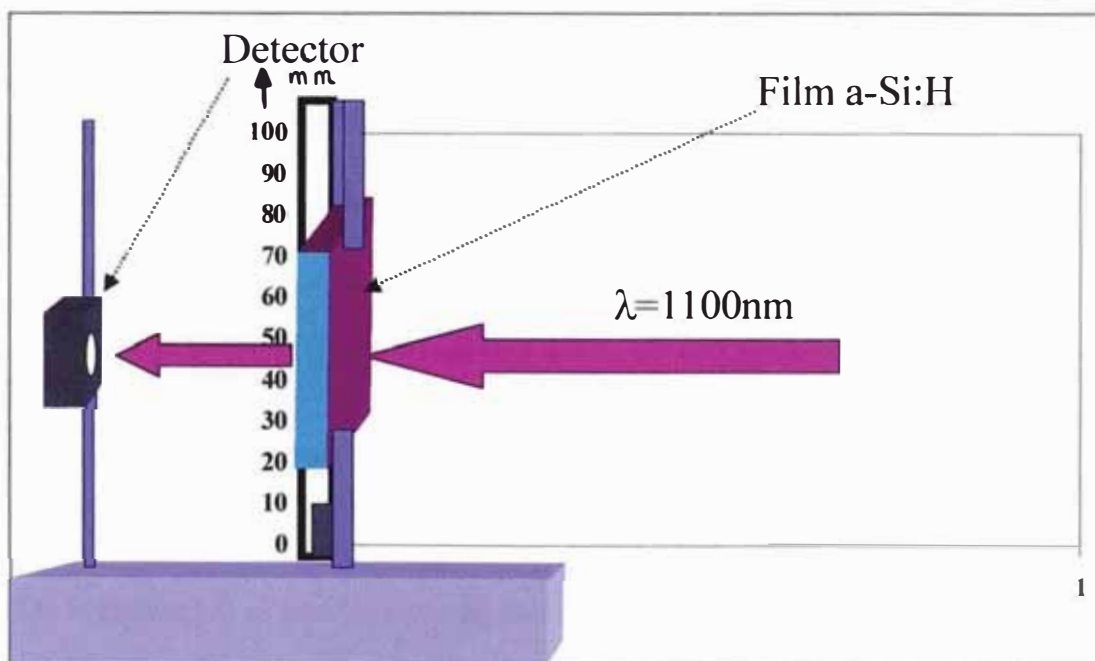


Fig. 14 Diagrama esquemático del procedimiento seguido para la medición del coeficiente de transmisión monocromático según un barrido transversal de la muestra.

Teniendo como base muestras de silicio amorfo hidrogenado (a-Si : H) depositadas con espesor variable sobre sustratos de vidrio de una longitud de 90 mm,

se procede a obtener los espectros de transmisión en función de la distancia de la muestra para longitudes de onda fijas.

En la figura (14) se muestra de manera esquemática el procedimiento experimental seguido. Desplazando el substrato de vidrio, que contiene la película, perpendicularmente a la dirección de incidencia del haz monocromático, se midió la transmitancia en función de la distancia transversal. En la figura(15) mostramos el espectro de transmitancia correspondiente a la longitud de onda de 1100nm, en función de la distancia(mm).

Para las diferentes longitudes de onda, este tipo de espectros mostramos en el apéndice A.

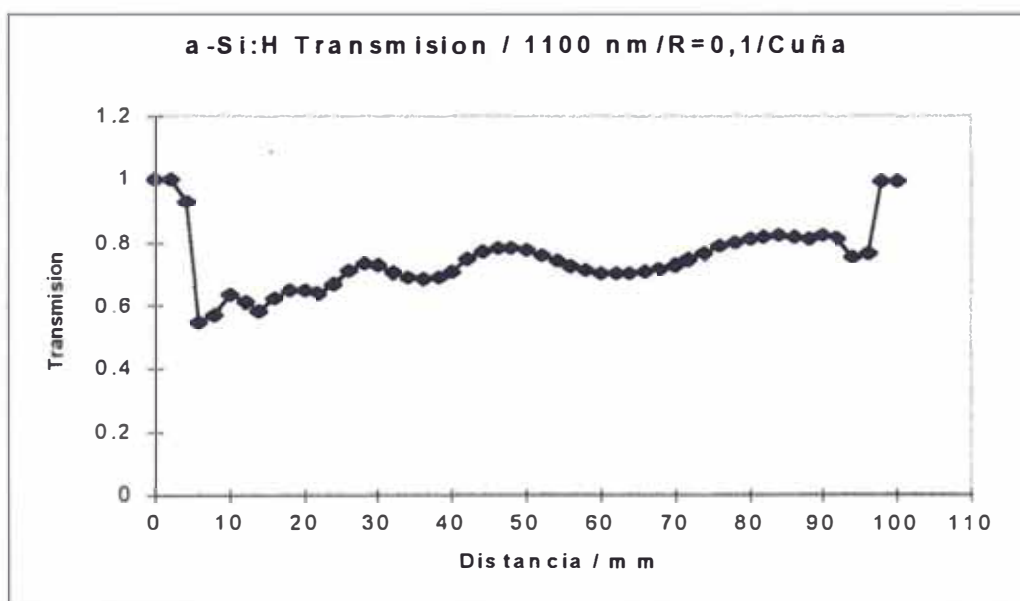


Fig. 15 Coeficiente de Transmisión (1100 nm) obtenido para la muestra (PGC) de a-Si :H de geometría tipo cuña.

De la figura(15) es posible advertir de un lado, los límites de la placa de vidrio (por ejemplo: aproximadamente, entre 4 mm a 94 mm de la métrica dispuesta) y en segundo lugar es de observar que la muestra en sí empieza a tener un espesor distinto de cero para distancias menores que aproximadamente 84 mm, en donde se puede considerar que la película tiene un espesor cero.

Nuestro interés es determinar el espesor de la película a partir del espectro de transmitancia resultante, para lo cual aprovechamos de las modulaciones ocurrientes .

Debido a que la observación de las modulaciones se facilita mucho en el rango transparente (cuando k_2 es pequeño), se trabaja preferentemente con longitudes de onda en el rango de 500 nm a 2 500 nm. Cumpliéndose así de la teoría presentada, que los máximos y mínimos obedecen a la relación:

$$\frac{2\pi n_2 d}{\lambda} = N\pi \quad ; \quad N = \text{número entero (máximos)} \{ N \geq 0 \}$$

$$\text{y para los mínimos: } N + 1/2 \{ N \geq 1 \}$$

Ya que, para cada uno de los espectros se puede identificar los ordenes N, podemos así calcular el factor " n_2d " correspondiente y graficar éste en función de la distancia, medido desde el borde de la muestra.

En la figura(16) se muestra la dependencia del factor " n_2d "(μm) vs. distancia(mm) que corresponde a una longitud de onda de 1100nm.

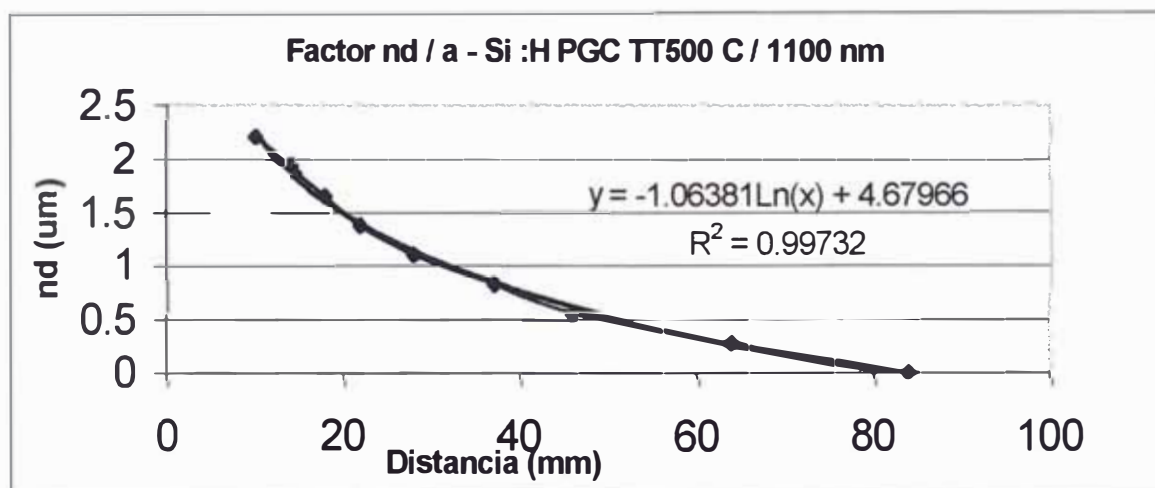


Fig. 16 Dependencia del factor " nd " en función de la distancia transversal de la muestra PGC

Es de observar que la dependencia del factor " n_2d " se deja describir con muy buena aproximación por un algoritmo logarítmico, en este caso por la relación:

$$n_2d = 4,67966 - 1,06381 \text{ Ln } D$$

La dependencia logarítmica encontrada para $\lambda = 1100$ nm, se encuentra de modo análogo para otras longitudes de onda, en particular para $\lambda = 675$ nm, longitud de onda en la cual se determinó por el método Brewster el índice de refracción $n = 2,13 \pm 0,01$.

En la figura(17) se muestra de modo comparativo las dependencias " nd " para

$\lambda = 1100\text{nm}$ (n_2d)₁₁₀₀ y para $\lambda = 675\text{ nm}$ (n_2d)₆₇₅.

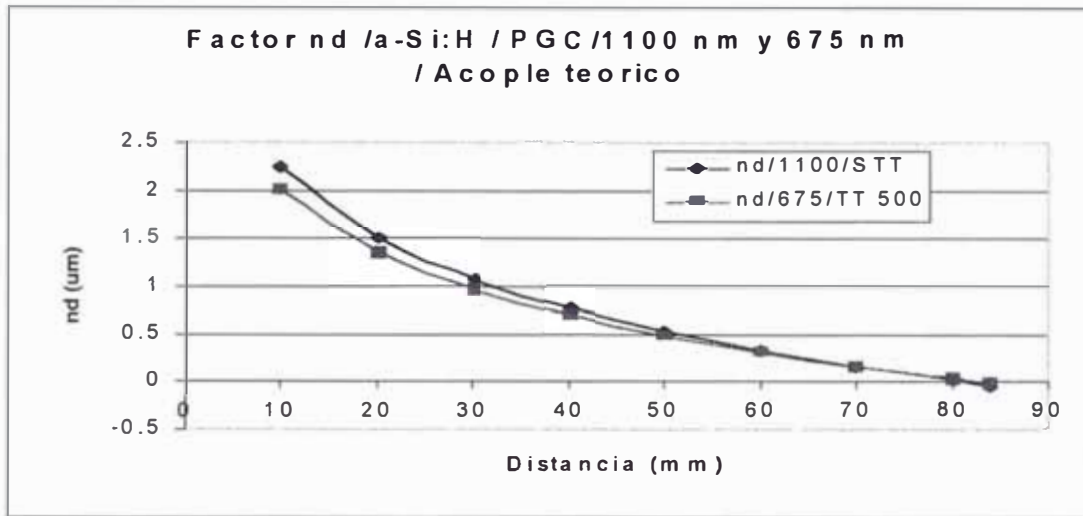


Fig. 17 Dependencia del factor n_2d para la muestra PGC02, obtenidas para $\lambda = 1100\text{ nm}$ y $\lambda = 675\text{ nm}$.

Es de observar, que en la figura(17), ambas dependencias mostradas se encuentran correlacionadas solo por un factor multiplicativo (1,042), de tal forma que se cumple: $(n_{675}) \times 1,042 = n_{1100}$, obteniéndose así, $n_{1100} = 2,217$ y de igual manera la dependencia exacta del espesor "d" de la película de a - Si :H en la muestra PGC02 en función de la distancia D, como se muestra finalmente en la figura (18)

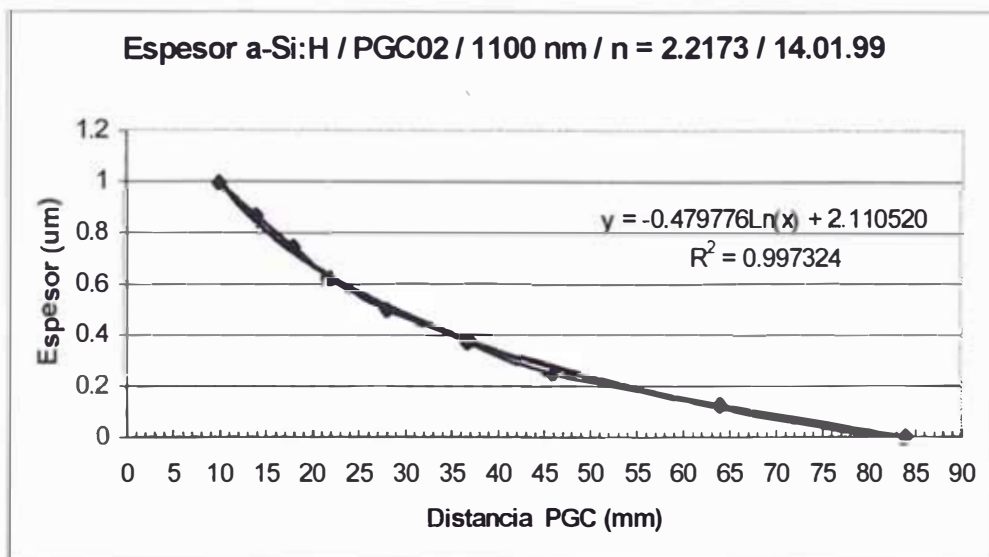


Fig. 18 Variación del espesor d (μm) en función de la distancia D (mm) para la muestra PGC02, obtenida del análisis de las modulaciones ocurrientes en las mediciones de transmisión.

Teniendo como base el resultado obtenido en los pasos anteriores, referente a la determinación precisa de los espesores de la muestra PGC02, se expresa los resultados de transmitancia monocromática en función del espesor correspondiente. Así por ejemplo en la figura (19) se muestra para $\lambda=1100\text{nm}$ la dependencia del coeficiente de transmisión en función del espesor de la película.

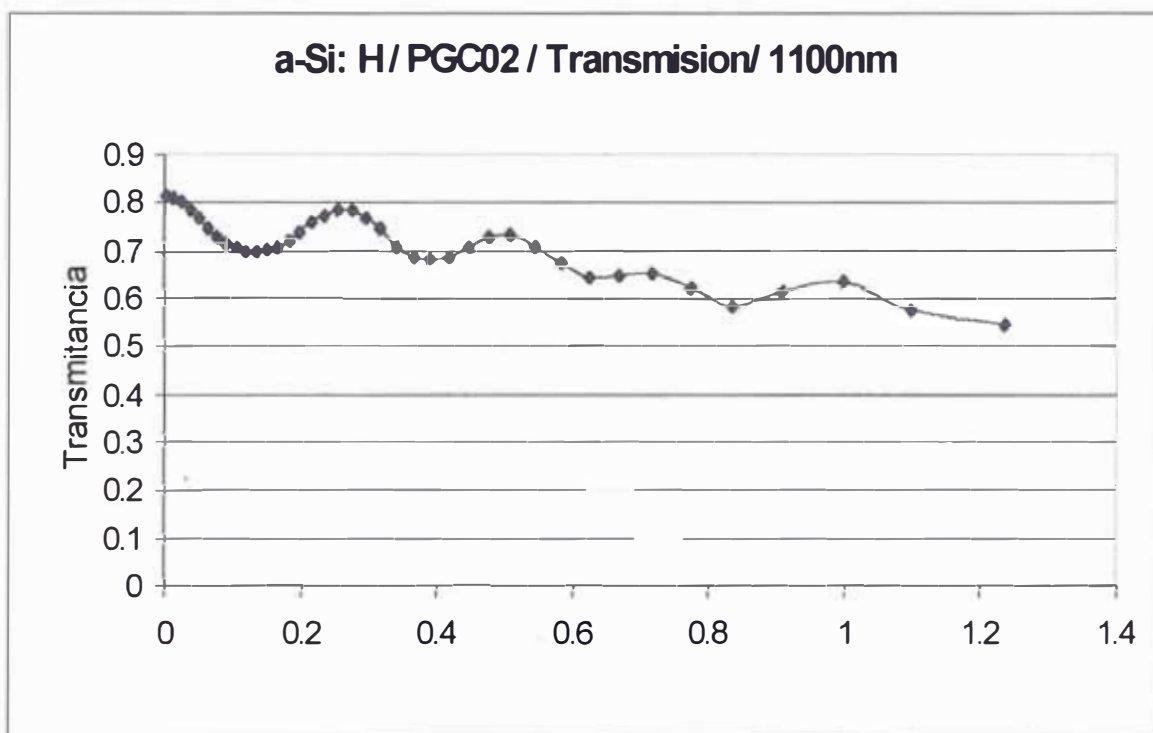


Fig. 19 Variación del coeficiente de transmisión de la muestra de a-Si: H/ PGC02 en función de su espesor, para $\lambda=1100\text{nm}$ / Ref. 17 /

II.3.- CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS PELÍCULAS DE a-Si:H

En una película de a-Si:H, depositada en substrato de vidrio y obtenido por descarga plasmática, se pegan contactos de Ag y se deja secar al menos durante un día en la forma como se muestra en la figura(20).

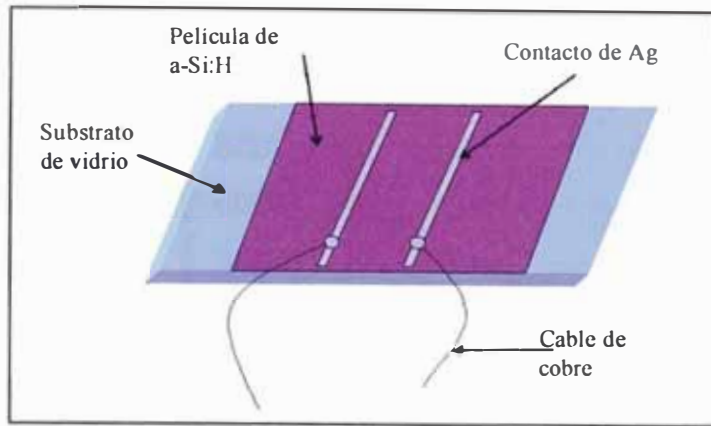


Fig. 20 Película de *a-Si:H* sobre vidrio, con contactos de *Ag*, dispuesto para medir la energía de activación

Esta muestra es colocada en un horno y luego calentada hasta una temperatura de 65°C . En el proceso de enfriamiento, medimos la resistencia eléctrica de la película de *a-Si:H* limitada por los contactos de *Ag*. La figura(21) muestra el equipo empleado en la caracterización eléctrica de la película.

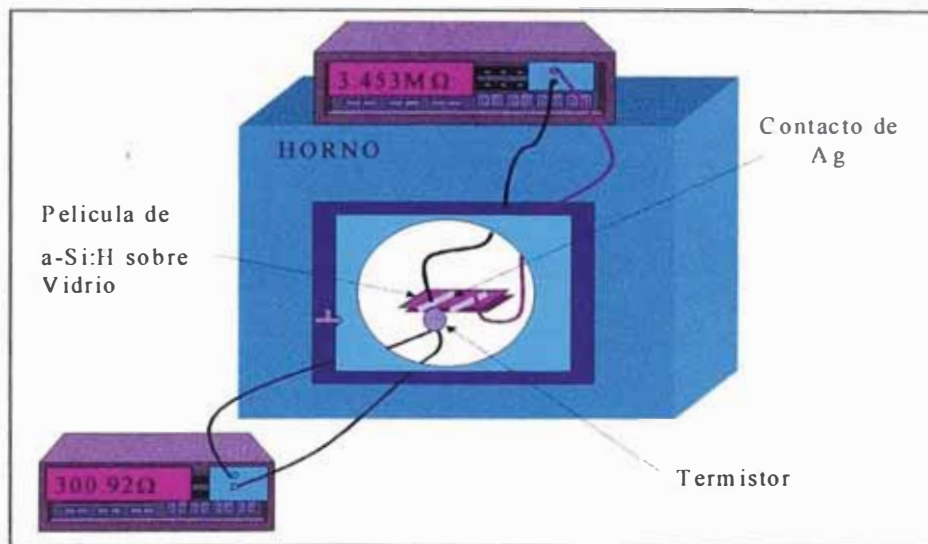


Fig. 21 Equipo empleado para la caracterización eléctrica del *a-Si:H*

Como resultado de la medición se obtuvo una curva característica de los semiconductores, tal como se representa en la figura(22).

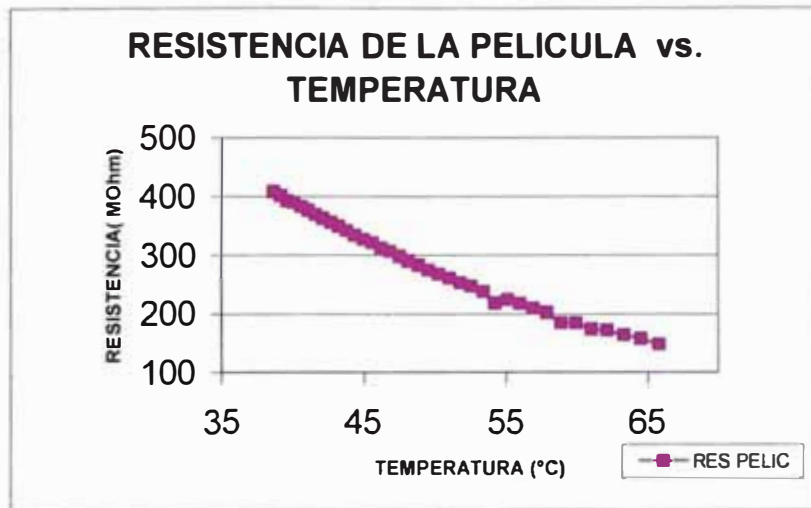


Fig. 22 Resistencia de la película delgada en función de la temperatura

II.4.- DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE LA PELÍCULA DE a-Si:H POR EL MÉTODO DE BREWSTER

En la figura(23) mostramos el esquema representativo para hallar el índice de refracción de la película de a-Si:H, basado en la ley de Brewster. Según este esquema, se observa que en la pantalla, hay una intensidad mínima del haz reflejado para un determinado ángulo θ y por lo tanto se cumple la siguiente igualdad.

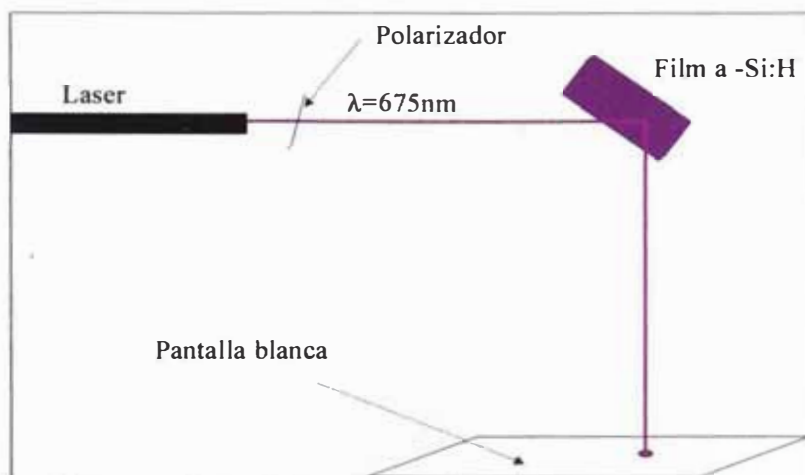


Fig. 23 Esquema representativo para determinar el índice de refracción según el método de Brewster

$$n = \tan\theta$$

... 27

Donde:

n : índice de refracción

θ : ángulo de Brewster

Conociendo las distancias D , R y d (en metros) podemos calcular el ángulo θ (figura 24) y de esta manera calcularíamos el índice de refracción.

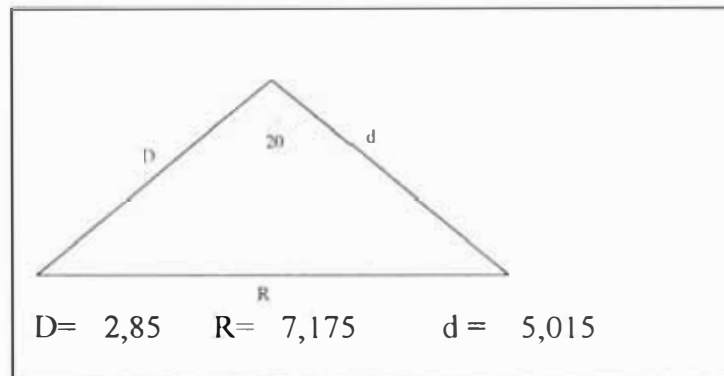


Fig. 24 *Figura geométrica formada en base a las distancias obtenidas de la figura 23*

Del triángulo escaleno, de la figura anterior, obtenemos el valor del ángulo

$$\theta = \cos^{-1} \left[\sqrt{\frac{D^2 + d^2 - R^2}{4Dd}} + \frac{1}{2} \right] \text{ y usando la ecuación (27), determinamos : } n=2,13$$

II.5.- TRATAMIENTO TERMICO DE LAS PELICULAS DELGADAS DE a-Si:H

Las dos muestras de la figura (10) fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno de alta temperatura (Figura 25) durante una hora y la evolución de la temperatura durante ese tiempo fue como se observa en la figura(26).

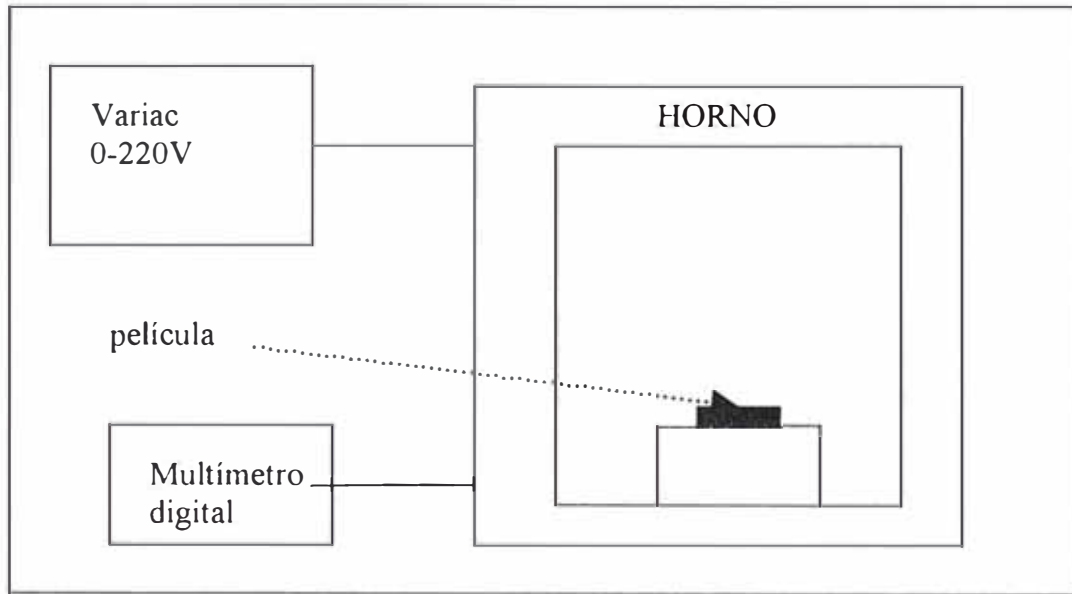


Fig. 25 *Equipo para el tratamiento térmico de las muestras*

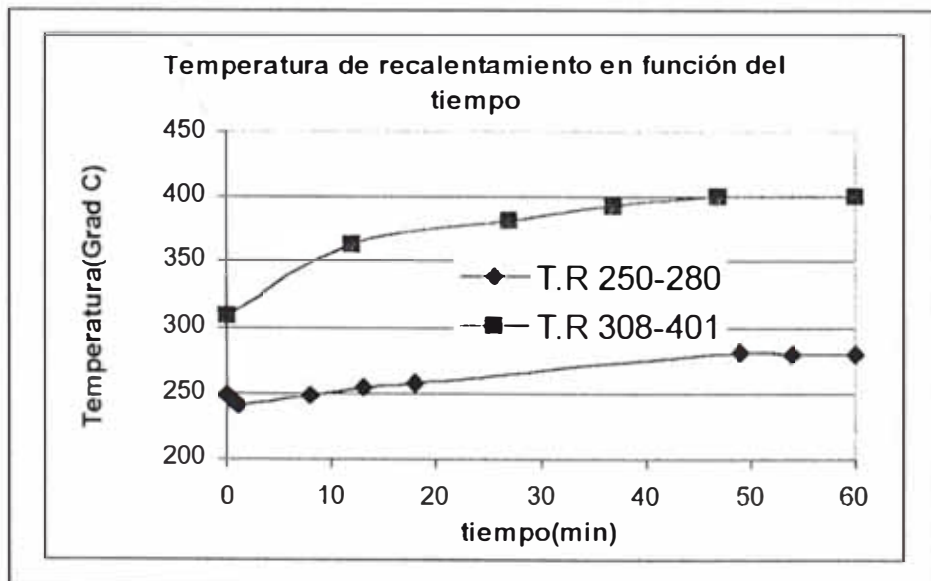


Fig. 26 *Evolución de la temperatura en el tratamiento térmico de la película*

II.6.- DETERMINACIÓN DEL TIPO DE SEMICONDUCTOR DE LA PELÍCULA DE a-Si:H

Para la unión de semiconductores con metales (en aplicaciones fotovoltaicas) es importante determinar el tipo de semiconductor que se fabrica, luego escoger un metal adecuado para hacer la unión que nos dé el efecto esperado.

Uno de los métodos es mediante la sonda Sebeck (figura 27), en el cual uno de los terminales es calentado mediante una resistencia de nícrón y la otra tomada como referencia a la temperatura ambiente.

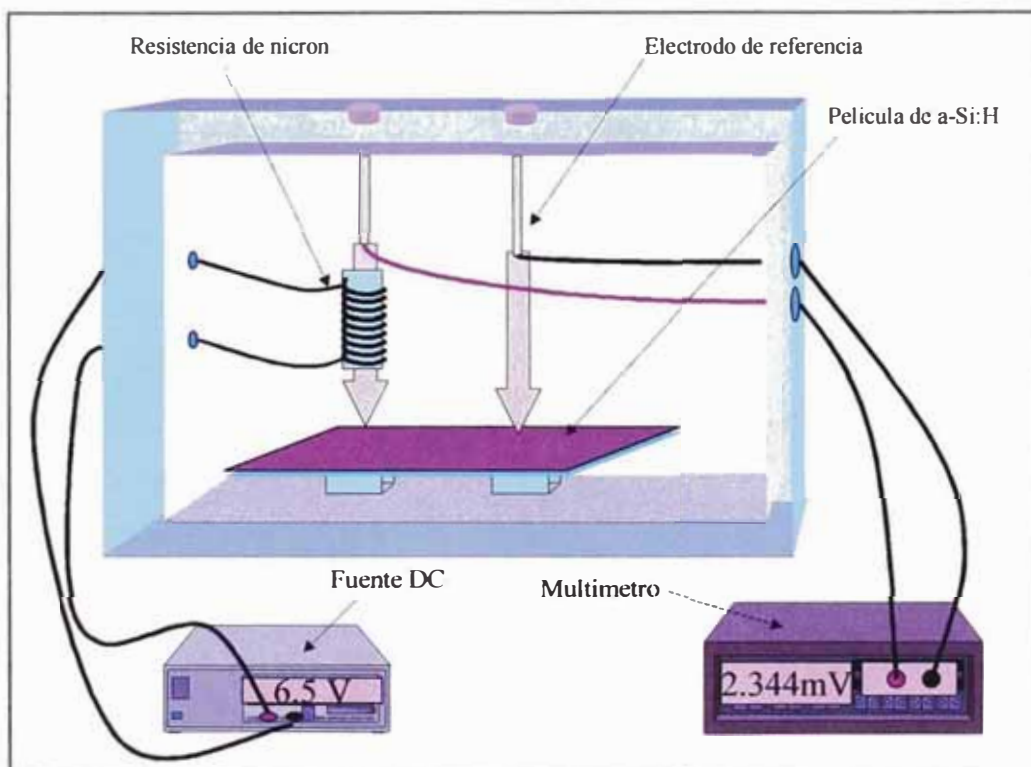


Fig. 27 Sonda Seebeck para determinar el tipo de semiconductor de la película

CAPITULO III

III.-Análisis de los datos experimentales y los cálculos respectivos

La absorptancia relativa obtenida experimentalmente(figura 11), no es la adecuada para obtener el cálculo del coeficiente de absorción (α), el cual es nuestro objetivo. Para justificar hagamos algunos cálculos con ayuda de las figuras 28(1) y 28(2).

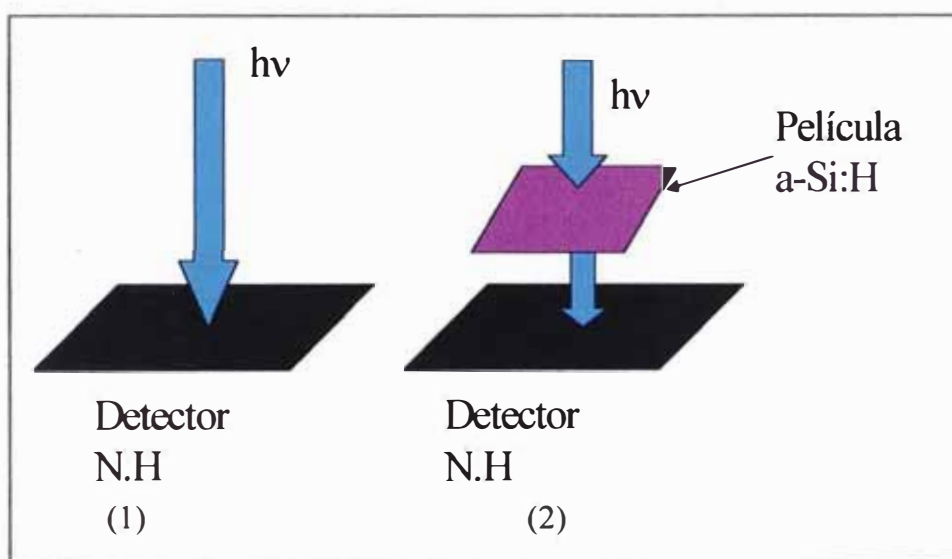


Fig. 28 Sistema de medida de transmitancia

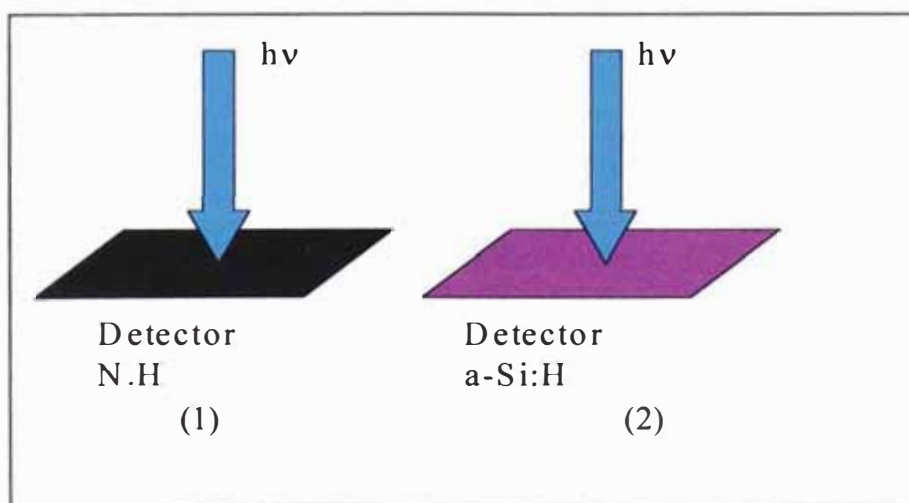


Fig. 29 Sistema de medida de Absortancia relativa

La figura(28) esboza la forma de obtener el espectro de transmitancia, en la cual el negro de humo(N.H) forma parte del detector de la PAS donde la intensidad de la onda electromagnética es proporcional a la señal eléctrica proporcionada por la PAS

$$V_{N.H}^{Incidente} = f I_{Incidente} \quad ; \quad V_{N.H}^{Transmitida} = f I_{Transmitida}$$

Donde:

$V_{N.H}^{Incidente}$: Señal de voltaje, proporcionado por el detector negro de humo, de la intensidad incidente ($I_{Incidente}$)

$V_{N.H}^{Transmitida}$: Señal de voltaje, proporcionado por el detector negro de humo, de la intensidad incidente ($I_{Transmitida}$)

f : Factor de conversión característico de cada material

La transmitancia es el cociente entre la intensidad transmitida y la intensidad incidente.

$$T = \frac{I_{Transmitida}}{I_{Incidente}}$$

$$T = \frac{V_{N.H}^{Transmitida}}{V_{N.H}^{Incidente}} \quad \dots \quad 28$$

Entonces la transmitancia(T) obtenida por la PAS sólo depende del cociente de voltajes medidos.

La figura(29) representa el método de obtención de la absortancia relativa por la PAS.

$$V_{N.H}^{Incidente} = f_1 I_{Incidente} \quad V_{a-Si:H}^{Absorbida} = f_2 I_{Absorbida}$$

Donde:

$V_{a-Si:H}^{Absorbida}$: Señal de voltaje, proporcionado por el detector a-Si:H, de la intensidad absorbida ($I_{Absorbida}$)

f_1 y f_2 : Factores de conversión característico del negro de humo y la película de silicio amorfo

La absortancia (A) es el cociente entre la intensidad absorbida y la intensidad incidente de la onda electromagnética.

$$A = \frac{I_{Absorbida}}{I_{Incidente}}$$

$$A = \frac{f_1 V_{a-Si:H}^{Absorbida}}{f_2 V_{N.H}^{Incidente}} \quad \dots 29$$

En el laboratorio obtenemos mediciones sobre :

$$A_{Relativa} = \frac{V_{a-Si:H}^{Absorbida}}{V_{N.H}^{Incidente}} \quad \dots 30$$

$$f = \frac{f_1}{f_2} \quad \dots 31$$

Donde:

$A_{Relativa}$: Absortancia relativa

f : Factor que no es conocido y que depende de cada material del cual se desea conocer su absortancia.

La ecuación(28) al igual que la ecuación(29) representan la transmitancia y absortancia absoluta, en cambio la ecuación(30) representa la absortancia relativa.

Teóricamente para una película delgada se obtiene una absortancia absoluta y experimentalmente una absortancia relativa, de tal manera que es necesario hacer una calibración con la finalidad de conocer las propiedades ópticas del material.

III.1.- PARAMETROS ÓPTICOS DEL a-Si:H

Un método de calcular los parámetros ópticos (n , k) es mediante un ajuste de las curvas de transmitancia experimental con las curvas de transmitancia teórica

/Ref. 16/.

Para el caso de $\lambda = 1100\text{nm}$, la transmitancia en función del espesor de la película es como se muestra en la figura(19). La ecuación(2) sirve para ajustar este espectro con "n" y "k" adecuados. Correspondiente a este caso para $n = 2,14$ y $k = 0,023$, el ajuste respectivo es como se muestra en la figura (30).

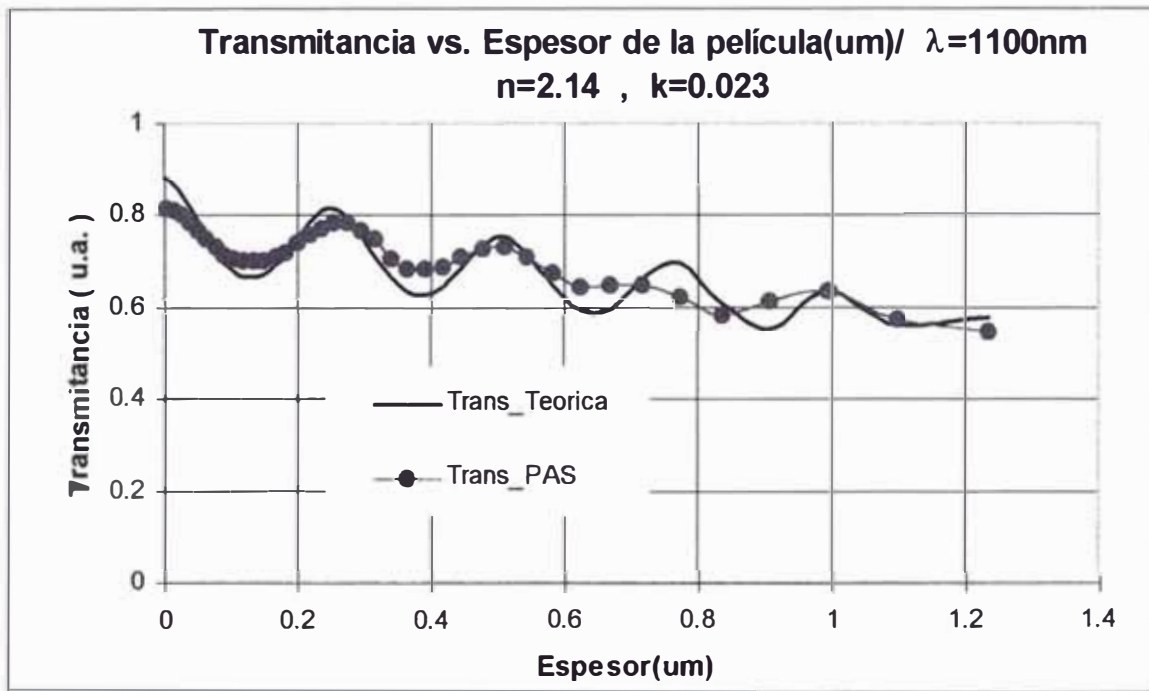


Fig. 30 Gráfica que muestra la concordancia entre la transmitancia experimental y Teórica para una $\lambda = 1100\text{nm}$

Este ajuste y los otros para diferentes longitudes de onda[Apéndice B], se hacen mediante un programa de fiteo, obteniéndose así una diferencia entre los valores de "n" y "k" obtenidos según el método de las modulaciones espectrales y según referencia /Ref. 16/. A modo de comparación presentamos una tabla de valores para el índice de refracción y coeficiente de extinción para una longitud de onda de $1,1\mu\text{m}$.

TABLA 2 *Parámetros ópticos según método de modulaciones espectrales y método de fiteo*

| Longitud de onda(μm) | Método de modulaciones espectrales | | Método de fiteo | | Según referencia [16] | |
|-----------------------------------|------------------------------------|-----|-----------------|-------|-------------------------|-------|
| | n | k | n | k | n | k |
| 1,1 | 2,217 | 0 | 2,14 | 0,023 | 2,12 | 0,025 |

Es importante mencionar que el método de las modulaciones espectrales es aproximado, ya que como una primera aproximación despreciamos el coeficiente de extinción, esto debido a que el coeficiente de extinción es muy pequeño comparado con el índice de refracción, por lo que la expresión:

$$\cos(\omega + \beta + \delta) \cong \cos(\delta)$$

Donde ω , β y δ son los mismos términos de la ecuación (2).

Para las distintas longitudes de onda podemos obtener los ajustes teóricos respectivos según la ecuación(2), el programa de fiteo y así obtener los parámetros ópticos (n , k) de la película delgada[fotografía 2 de la figura(10)], tal como muestra la tabla(3).

TABLA 3 *Parámetros ópticos del a-Si:H para cada longitud de Onda*

| Long de Onda λ :(μm) | Coeficiente de extinción (k) | Índice de Refracción (n) |
|---|----------------------------------|------------------------------|
| 0.5 | 0.15831 | 1.91926 |
| 0.675 | 0.05824 | 2.0253 |
| 0.75 | 0.04215 | 2.02353 |
| 1 | 0.02664 | 2.09028 |
| 1.1 | 0.02365 | 2.1455 |
| 1.5 | 0.02327 | 2.04868 |
| 2 | 0.02147 | 1.89383 |
| 2.5 | 0.02009 | 1.8286 |

La dependencia de "n" y "k" en función de la longitud de onda es tal como se muestra en la gráfica siguiente (Figura 31) en el rango de 0,5µm a 2,5µm.

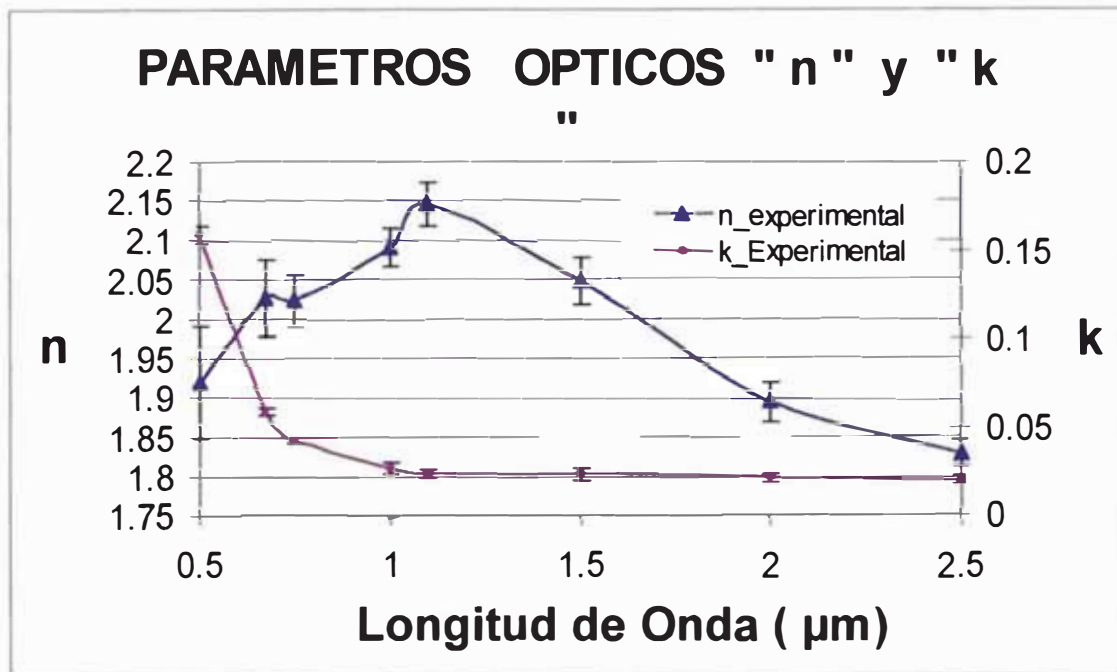


Fig. 31 Parámetros ópticos (n, k) del a-Si:H, obtenidos por ajuste teórico de las transmitancias que dependen del espesor de la película y la longitud de onda del haz incidente

III.2.- DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LA PELÍCULA [Fig. 10(1)], A PARTIR DEL ESPECTRO DE TRANSMITANCIA[Fig. 12]

De la figura(12) correspondiente al espectro de transmitancia calculamos el espesor de la película, debido a que se puede calcular "nd" teniendo en cuenta las modulaciones. Los máximos y mínimos relativos correspondiente al espectro de transmitancia obedecen la relación:

Para los máximos relativos :

$$nd = \frac{\lambda}{2} N \quad \{ N \geq 0 \} \quad \dots 32$$

Para los mínimos relativos :

$$nd = \frac{\lambda}{2} (N + 1/2) \quad \{ N \geq 1 \} \quad \dots 33$$

Donde:

n : Índice de refracción de la película, correspondiente a una longitud de onda.

d : Espesor de la película.

N : Número entero.

Para las longitudes de onda correspondiente a los máximos y mínimos relativos no es conocido aún los índices de refracción de la película, por lo que no es posible aún calcular el espesor, pero podemos trazar una línea de tendencia en el rango de longitud de onda entre $0,5\mu\text{m}$ y $2,5\mu\text{m}$.

De la figura(31) obtenemos la línea de tendencia para el índice de refracción, tal como se muestra en la figura(32).

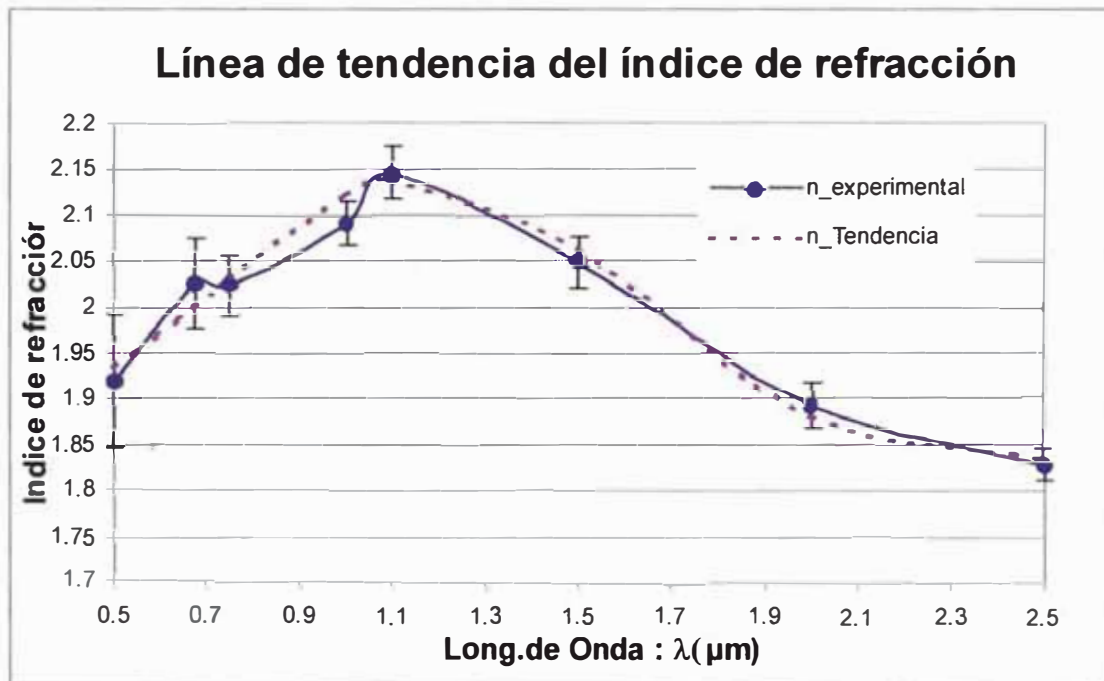


Fig. 32 Trazado de la línea de tendencia para el índice de refracción

La ecuación(34) describe la tendencia del índice de refracción en función de la longitud de onda.

$$n(\lambda) = 1.83049 + 0.31029597e^{-2.5623968(\lambda - 1.1614)^2} \quad \dots 34$$

Según ésta, podemos calcular el índice de refracción para las longitudes de onda donde ocurren los máximos y mínimos del espectro de transmitancia(fig. 12), tal como se muestra en la tabla(4).

TABLA 4 *Índice de refracción correspondiente a las modulaciones del espectro de transmitancia*

| Longitud de Onda $\lambda(\mu\text{m})$ | Índice de refracción $n(\lambda)$ |
|--|--------------------------------------|
| 2.43 | 1.835511575 |
| 2.2 | 1.850050161 |
| 1.86 | 1.919341766 |
| 1.55 | 2.041220306 |
| 1.34 | 2.116432675 |
| 1.17 | 2.14072717 |
| 1.05 | 2.131074028 |
| 0.945 | 2.105699385 |
| 0.88 | 2.083801697 |
| 0.8 | 2.052528778 |
| 0.73 | 2.023096504 |
| 0.68 | 2.00183884 |
| 0.62 | 1.976906063 |

Según estos datos y observando las modulaciones en el espectro de transmitancia(Figura 12), podemos calcular el espesor promedio de la película, tal como se indica en la tabla(5). Este dato del espesor promedio será usado posteriormente para el cálculo de las transmitancias y absorptancias teóricas, que serán comparados con las transmitancias y absorptancias obtenidos por PAS.

TABLA 5 Cálculo del espesor promedio, a partir de las modulaciones del espectro de transmitancia

| Long. Onda(μm) | $n(\lambda)$ | Orden (N) y (N+1/2) | " nd " | d (μm) |
|-----------------------------|--------------|---------------------|--------|---------------------|
| 2.43 | 1.835511575 | 1.5 | 1.8225 | 0.9929112 |
| 2.2 | 1.850050161 | 2 | 2.2 | 1.18915695 |
| 1.86 | 1.919341766 | 2.5 | 2.325 | 1.21135279 |
| 1.55 | 2.041220306 | 3 | 2.325 | 1.13902453 |
| 1.34 | 2.116432675 | 3.5 | 2.345 | 1.1079965 |
| 1.17 | 2.14072717 | 4 | 2.34 | 1.09308651 |
| 1.05 | 2.131074028 | 4.5 | 2.3625 | 1.10859593 |
| 0.945 | 2.105699385 | 5 | 2.3625 | 1.12195502 |
| 0.88 | 2.083801697 | 5.5 | 2.42 | 1.16133891 |
| 0.8 | 2.052528778 | 6 | 2.4 | 1.16928933 |
| 0.73 | 2.023096504 | 6.5 | 2.3725 | 1.17270728 |
| 0.68 | 2.00183884 | 7 | 2.38 | 1.1889069 |
| 0.62 | 1.976906063 | 7.5 | 2.325 | 1.17608016 |

$$d_{\text{promedio}} = 1,14\mu\text{m}$$

III.3.- CALIBRACIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORTANCIA

Para una adecuada calibración del espectro de absorción obtenido por PAS, a través de la ecuación (3), debemos conocer los valores de "n" y "k" en función de la longitud de onda que corresponde al rango espectral de calibración.

De la figura(31), que corresponde a los datos obtenidos por ajuste de los espectros de transmitancia, obtenemos la línea de tendencia para el coeficiente de extinción(k), tal como se muestra en la figura(33). Esta línea de tendencia es una primera aproximación de la variación real del coeficiente de extinción, que sin duda no difiere mucho de lo real ya que posteriormente quedará justificado corroborando la concordancia entre la absorción teórica y experimental, así como entre la transmitancia teórica y experimental.

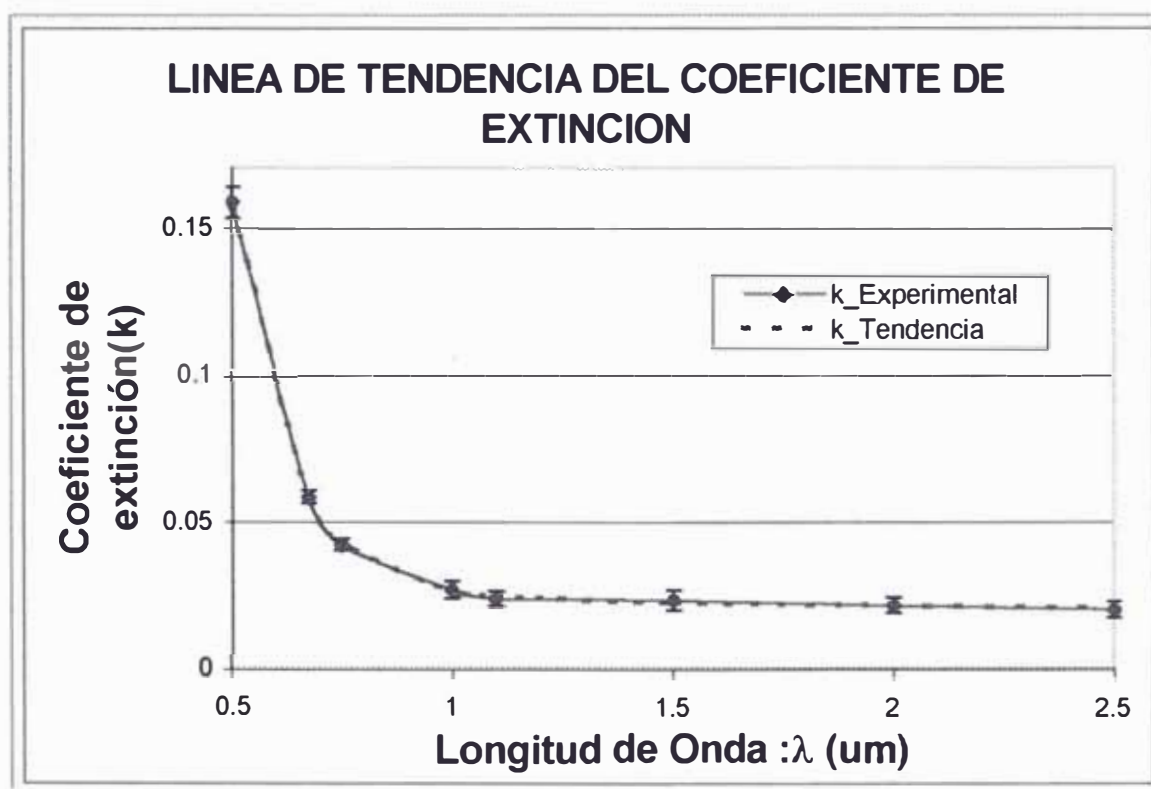


Fig. 33 Trazado de la línea de tendencia para el coeficiente de extinción(k) en función de la longitud de onda

La ecuación (35) describe la tendencia del coeficiente de extinción en función de la longitud de onda, en base a los datos obtenidos por ajuste de los espectros de transmitancia.

$$k(\lambda) = 0.1083 + 0.08095e^{\frac{-(\lambda-0.5)}{0.12636}} + 0.01408e^{\frac{-(\lambda-0.5)}{5.1872}} + 0.05248e^{\frac{-(\lambda-0.5)}{0.1262}} \quad \dots \quad 35$$

Una vez conocido los valores de los parámetros ópticos en el rango espectral y además conociendo el espesor de la película, podemos calcular la absorbancia teórica según la ecuación(3) y obtener un espectro de absorbancia, tal como se representa en la figura siguiente.

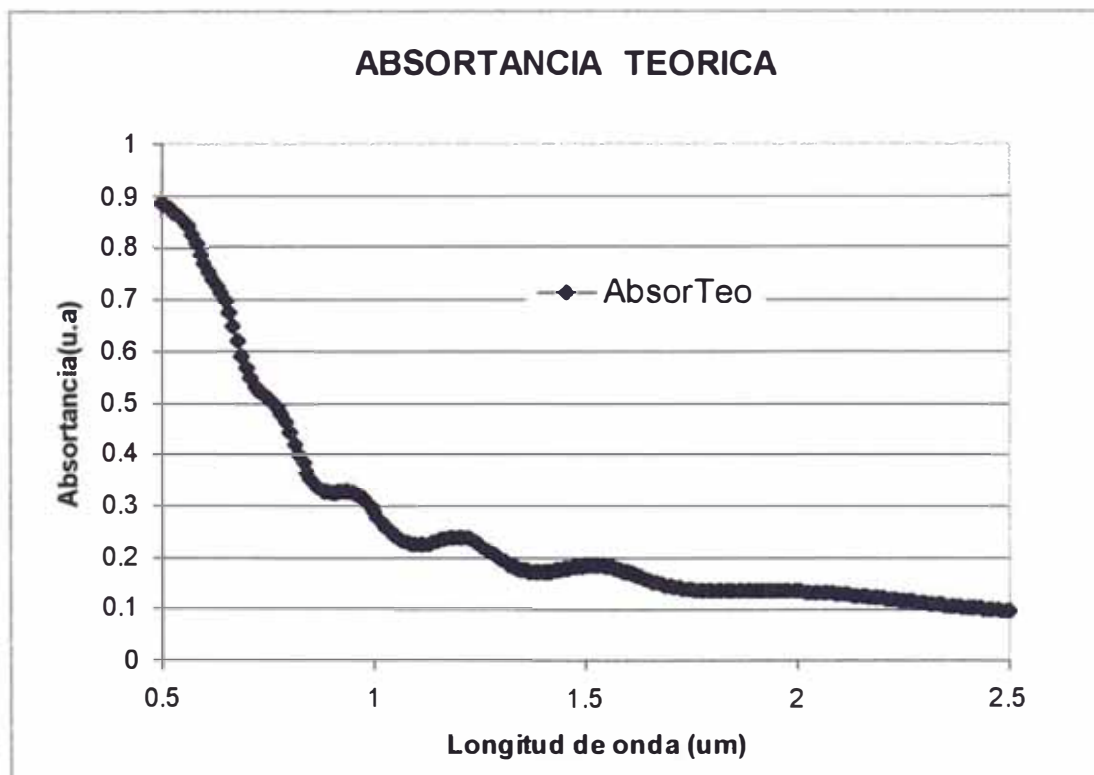


Fig. 34 Espectro de absorbancia teórica según la ecuación 3

Para obtener una calibración de los espectros de absorbancia PAS y teórica, grafiquemos la absorbancia PAS versus la absorbancia teórica(ecuación 3), tal como se

observa en la figura(35). Luego se da un ajuste lineal y se obtiene la ecuación de calibración.

Las modulaciones que aparecen en esta gráfica son debido a que las medidas fotoacústicas son muy pequeñas, y es motivo por el cual no se observan tales modulaciones(Fig. 11), que sí se pueden observar con los cálculos teóricos(Fig. 34).

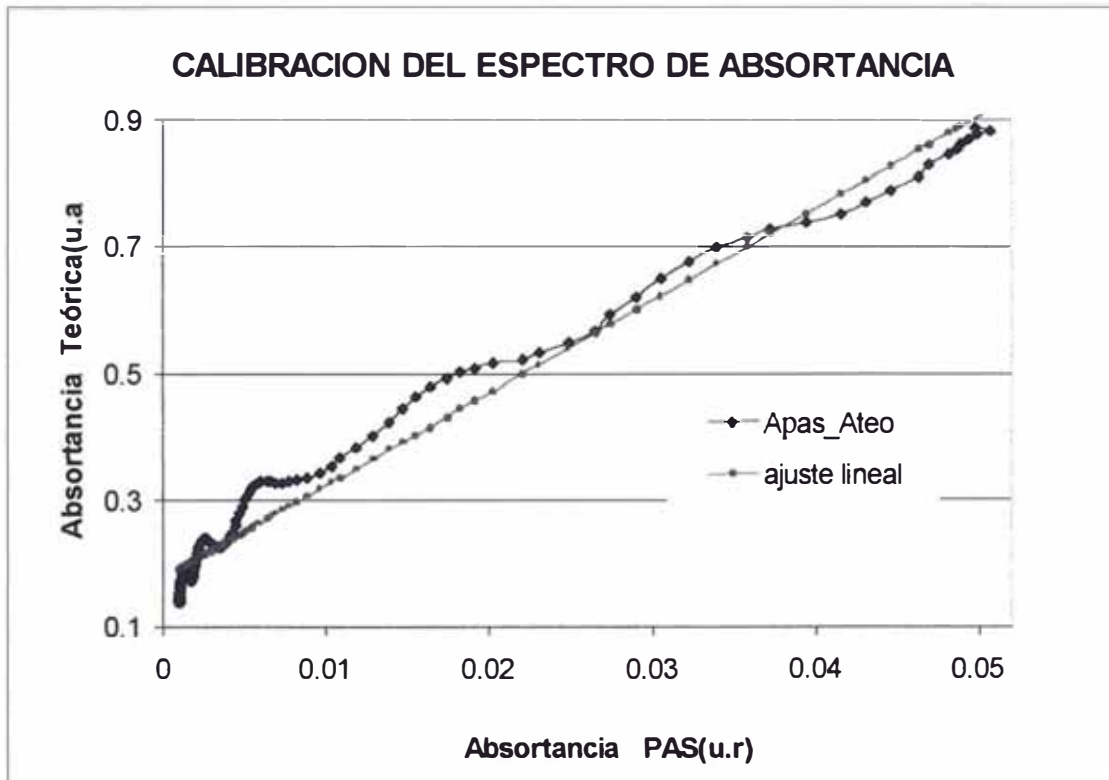


Fig.35 Calibración de las absorciones

En la gráfica, hay un desplazamiento de la recta, por encima del origen, el cual es debido a la radiación de fondo que es inevitable en toda medida fotoacústica. La tendencia lineal de esta calibración se ajusta muy bien mediante la ecuación(36).

$$A_{TEORICA} = 14,589A_{PAS} + 0,1756 \quad \dots \quad 36$$

Si a la absorción A_{PAS} , restamos la absorción debido al fondo, entonces obtendríamos la calibración deseada.

$$A_{PAS} = A'_{PAS} - A_{fondo}$$

$$A_{TEORICA} = 14,589A'_{PAS} + (0,1756 - 14,589A_{fondo})$$

Por lo que el segundo miembro de la ecuación anterior es cero, luego la absorción debido al fondo es:

$$A_{fondo} = \frac{0,1756}{14,589}$$

$$A_{TEORICA} = 14,589A'_{PAS} \quad \dots \quad 37$$

Según la ecuación(37) el factor de calibración es $f=14,589$, que está de acuerdo con la ecuación(29), planteada previamente a todo cálculo. Finalmente presentamos los espectros de absorptancia y transmitancia (teóricas y PAS) bajo la calibración hecha anteriormente.

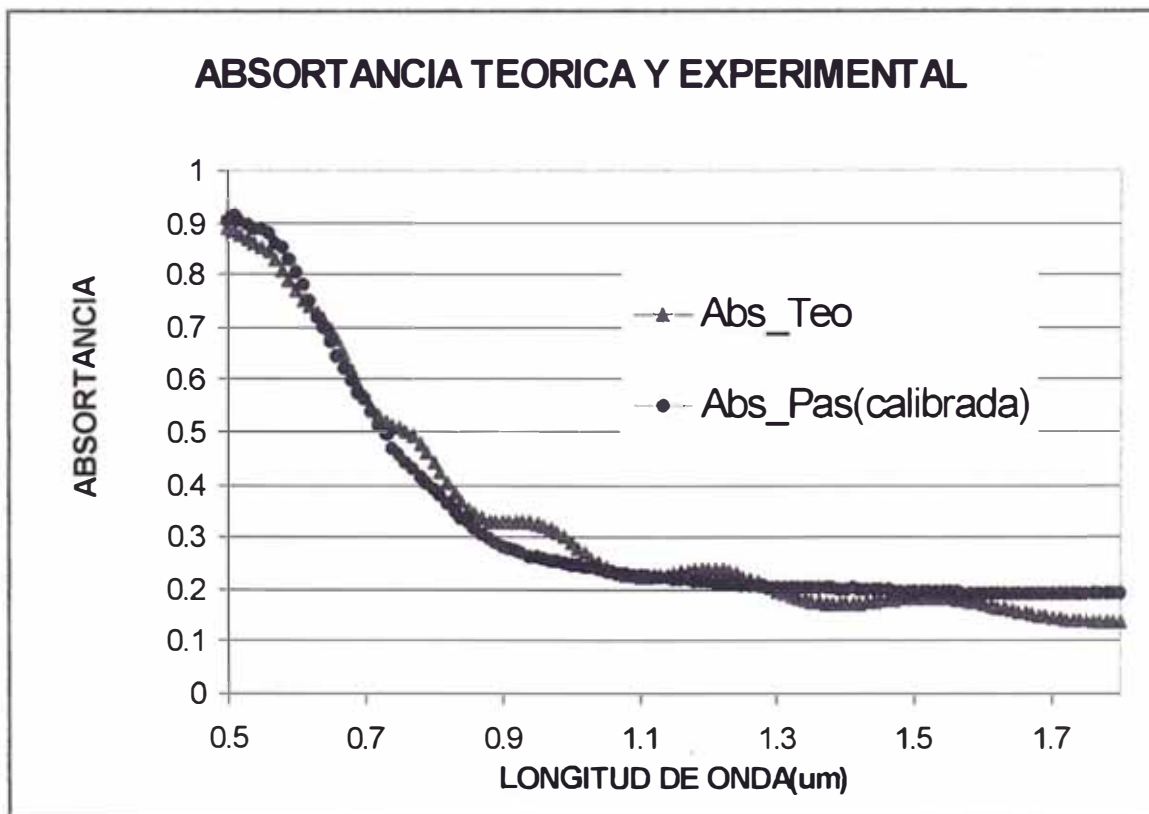


Fig. 36 Espectros de absorptancia teórica y experimental

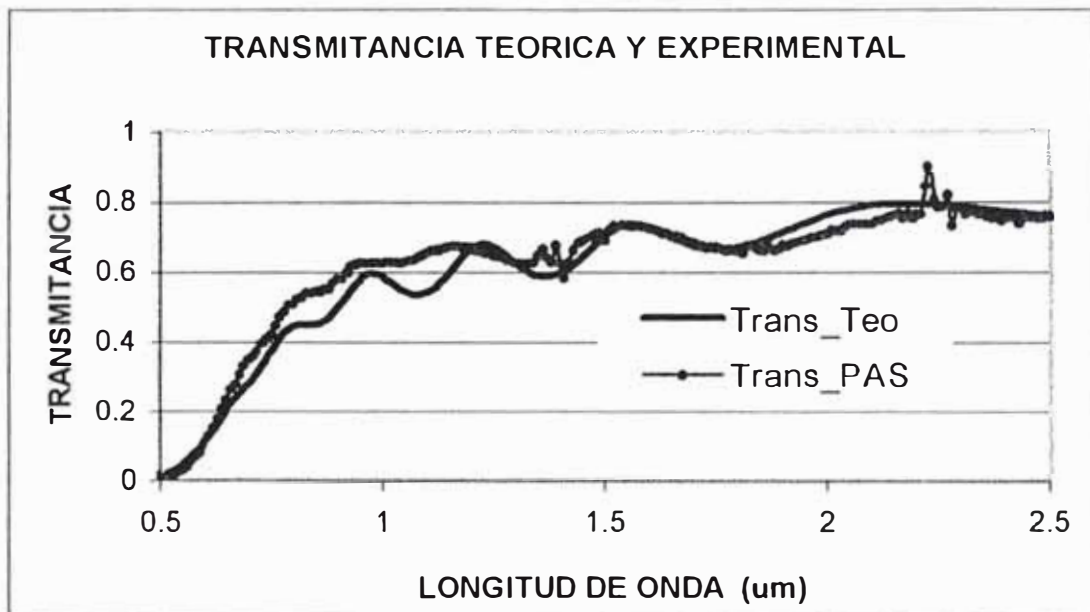


Fig. 37 Espectros de transmitancia teórica y experimental

III.4.- GAP ÓPTICO DEL a-Si:H (E_g) Y ENERGIA DE URBACH (E_0)

GAP ÓPTICO DEL a-Si:H (E_g)

De los parámetros ópticos, derivados de los espectros de transmitancia, podemos calcular el gap óptico (E_g) del a-Si:H . El coeficiente de absorción (α) juega un papel muy importante en el cálculo del gap óptico de cualquier semiconductor cristalino o amorfo. Previamente calculamos el coeficiente de absorción de la película a partir de su coeficiente de extinción (k) y la longitud de onda del fotón absorbido por la película. En la figura(38) se muestra el coeficiente de absorción en el rango de $0,5\mu\text{m}$ a $2,5\mu\text{m}$ (Ajuste realizado en ORIGIN 5.0 con los datos de la tabla 3).

Es importante mencionar que el coeficiente de absorción se ha calculado a partir de la ecuación del coeficiente de extinción (k), derivada como un ajuste teórico de los parámetros ópticos. La veracidad de estos ajustes teóricos se comprobaron con las comparaciones de las absorptancias y transmitancias tanto teóricas como experimentales.

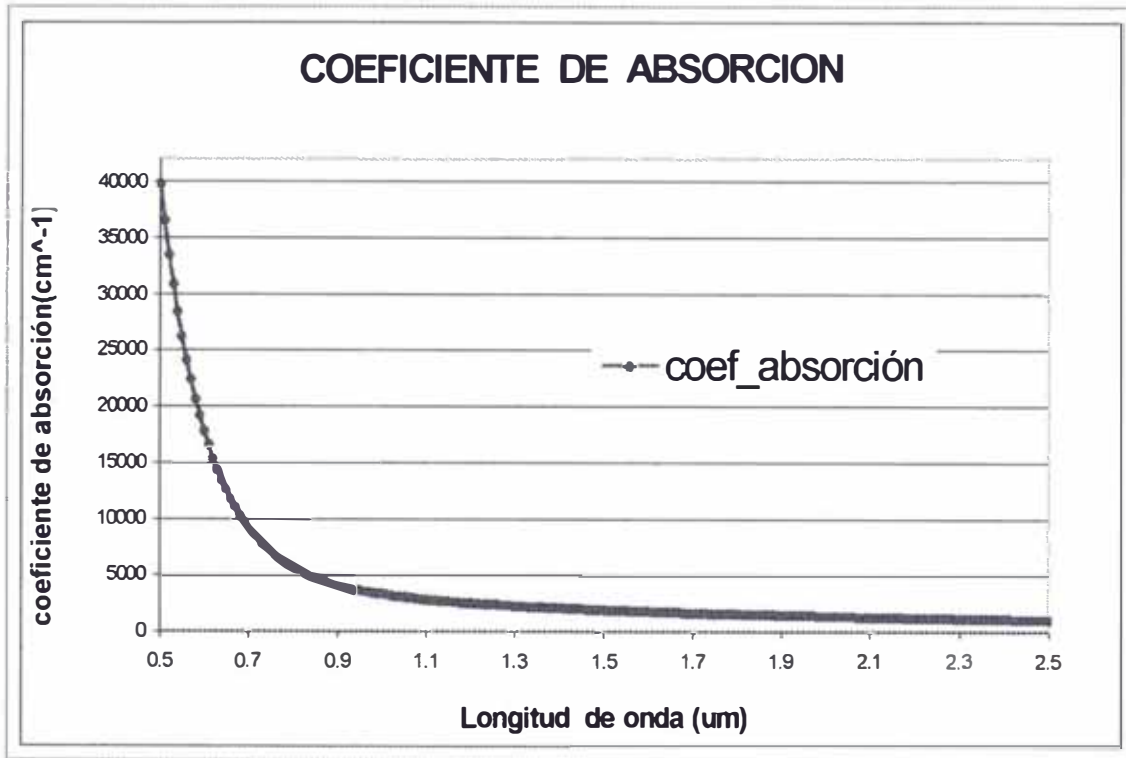


Fig. 38 *Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda*

Como la energía está relacionado con la longitud de onda, es usual expresar el coeficiente de absorción en función de la energía (Figura 39)

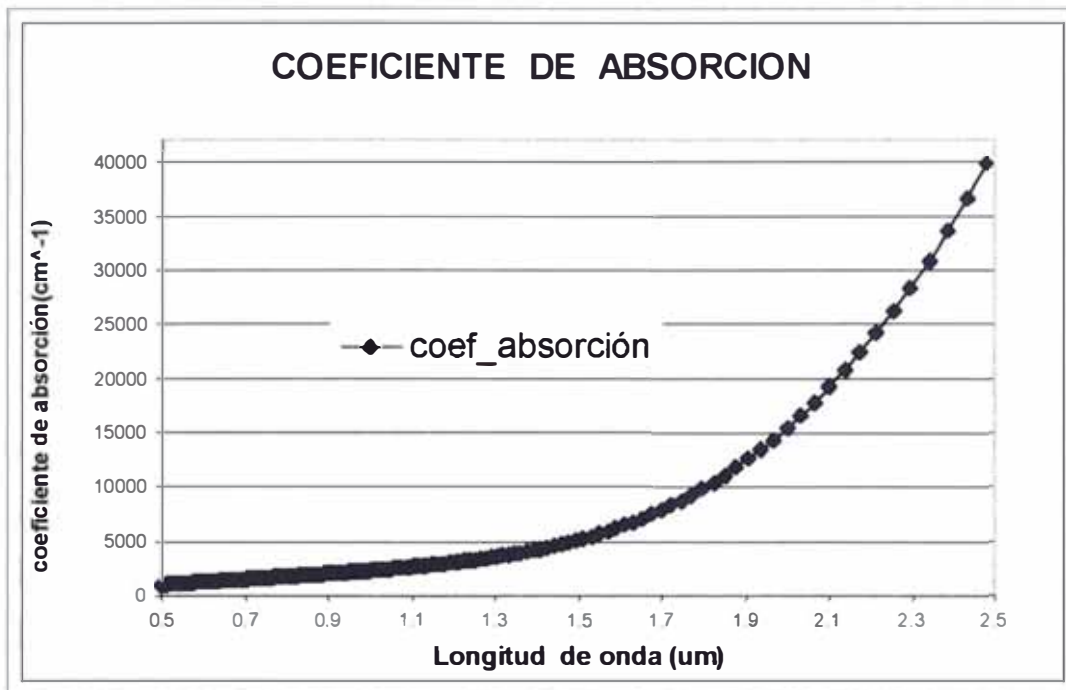


Fig. 39 *Coefficiente de absorción en función de la energía del fotón absorbido*

Según la ecuación(23) para obtener el gap óptico, debemos graficar $\sqrt{(n * \alpha * E)}$ versus la energía, y la parte lineal de ésta gráfica extrapolar de tal manera que la intersección con el eje de las energías nos dé el valor del gap óptico(Figura 40).

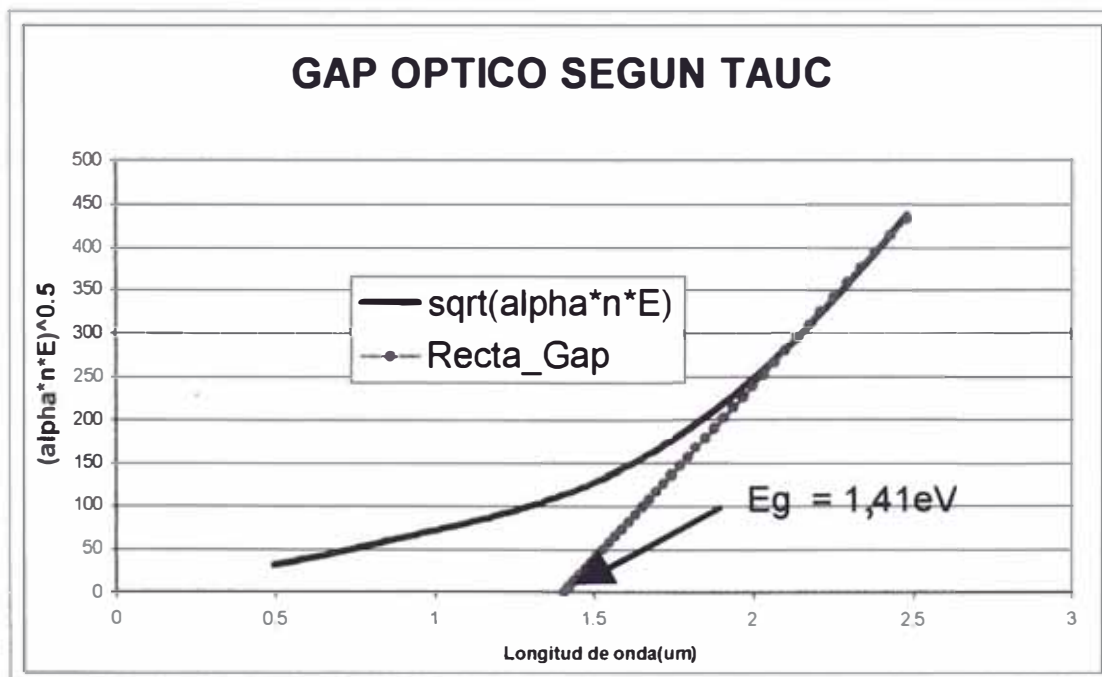


Fig. 40 *Gap óptico del a-Si:H*

De la gráfica observamos que $E_g = 1,41\text{eV}$, de otro lado con los mismos datos de la tabla(3) y basado en un programa en T.Pascal usando los resultados de absorptancia y transmitancia calibradas se obtuvo $E_g = 1,38\text{eV}$ /Ref. 17 /

ENERGIA DE URBACH (E_0)

Para el cálculo de la energía de Urbach, es indispensable graficar coeficiente de absorción(α) en una hoja logarítmica y en función de la energía(eV), tal como se muestra en la figura(41).

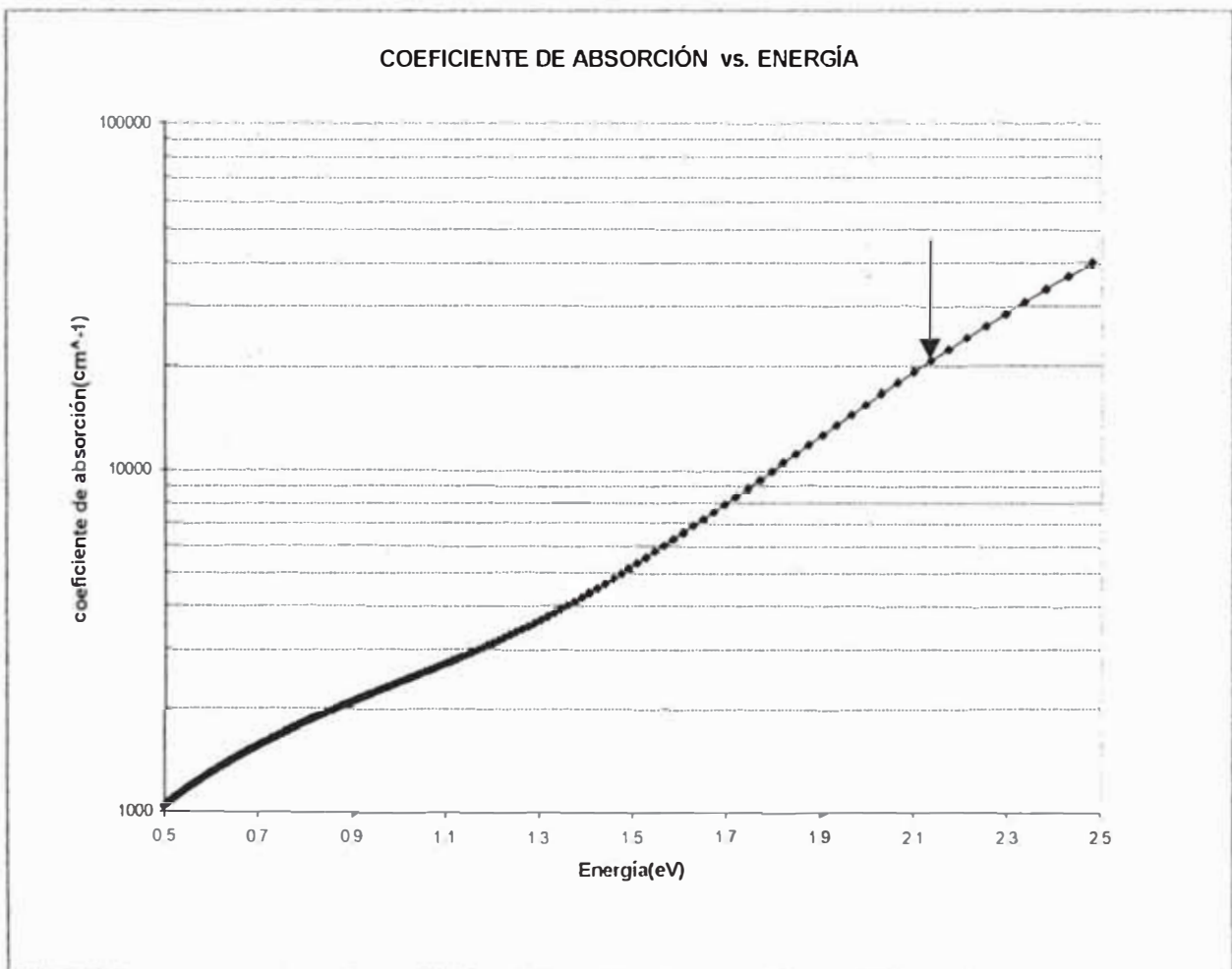


Fig. 41 *coeficiente de absorción(α)(escala logarítmica) en función de la Energía(eV)*

De la parte lineal del coeficiente de absorción (figura 42) en el rango de $4\ 116\ \text{cm}^{-1} \leq \alpha \leq 15\ 441\ \text{cm}^{-1}$, usando la ecuación (25) calculamos la energía de Urbach $E_0 = 465,39\text{meV}$.

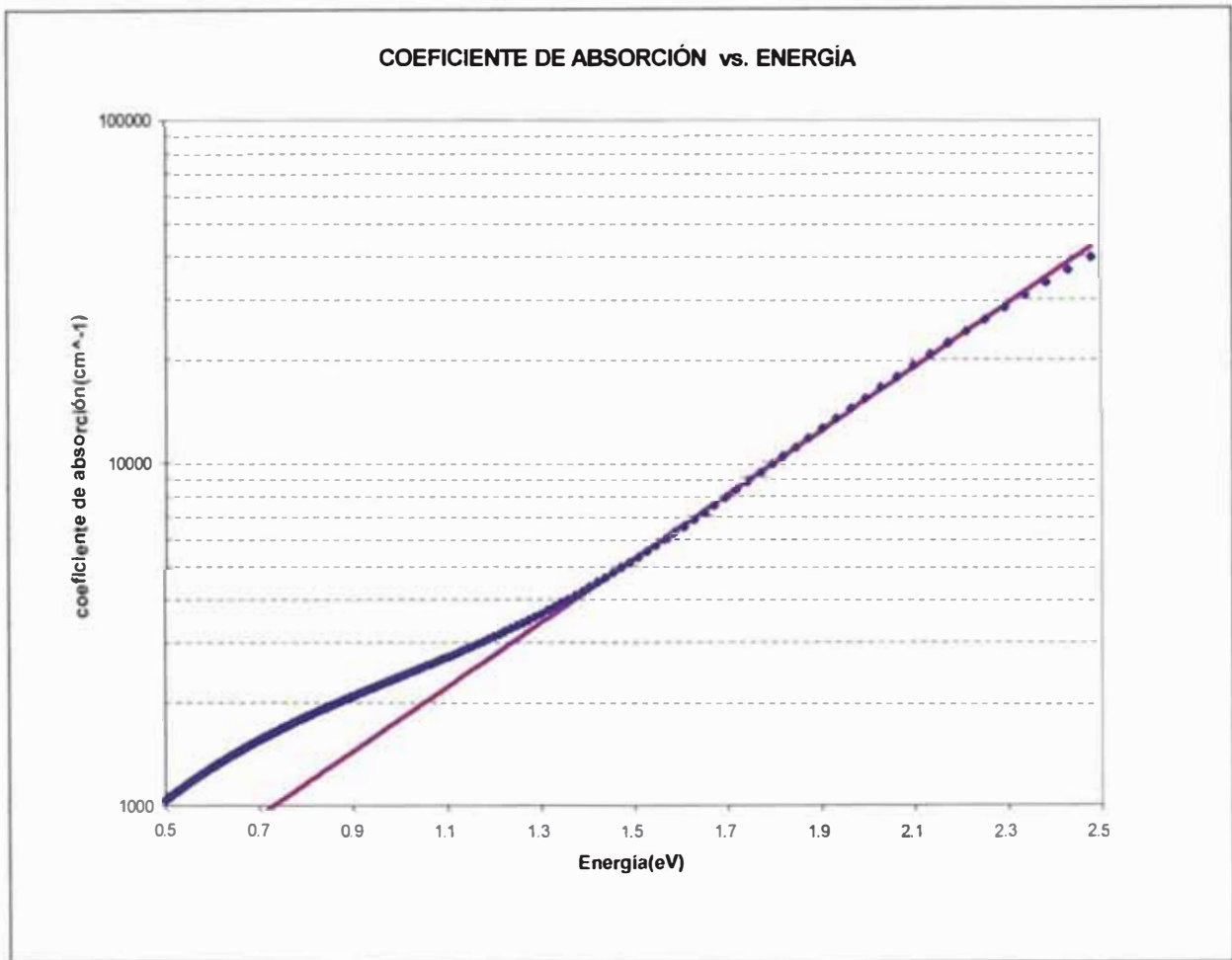


Fig. 42 Cálculo de la energía de Urbach, a partir del coeficiente de absorción

III.5.- INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL a-Si:H

El efecto de la temperatura, está relacionado con el desorden estructural, que trae consigo el cambio en las propiedades físicas (ópticas, eléctricas, estructurales, etc.).

En el presente trabajo, analizamos de manera cuantitativa la variación de la energía de activación(E_a) y la absorción con el efecto del tratamiento térmico.

ENERGIA DE ACTIVACION

Después de haber realizado el tratamiento térmico de las películas de a-Si:H (Figura 25), se hizo la caracterización termoeléctrica de las mismas (Figura 21) y se obtuvo las gráficas de la resistencia versus la temperatura (Apéndice C). Aplicando la ecuación(26) se obtuvo la gráfica de $\ln(R)$ versus $1/T$, los cuales se muestran en la figura(43) para cada caso de tratamiento térmico.

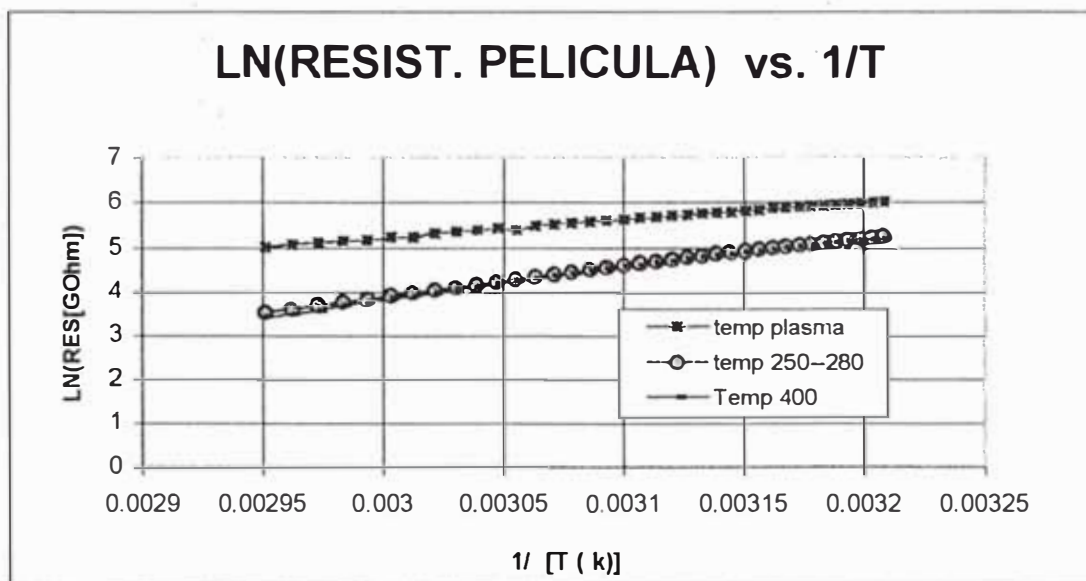


Fig. 43 Obtención de la energía de activación para diferentes temperaturas de recalentamiento

Según las gráficas de la figura anterior obtenemos la energía de activación, que viene a ser el valor de las pendientes de las rectas, para cada caso de tratamiento térmico, tal como se muestra en la tabla(6)

TABLA 6 Energía de activación para diferentes temperaturas de recalentamiento

| Muestra (Tratamiento) | Energía de activación E_0 (eV) |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Muestra sin tratamiento térmico | 0.32 |
| Muestra tratada térmicamente / 250 °C | 0.56 |
| Muestra tratada térmicamente / 400 °C | 0.58 |

EFEECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA ABSORTANCIA

Según PAS se obtuvo los espectros de absorción antes y después del tratamiento térmico y el efecto se muestra en la figura siguiente.

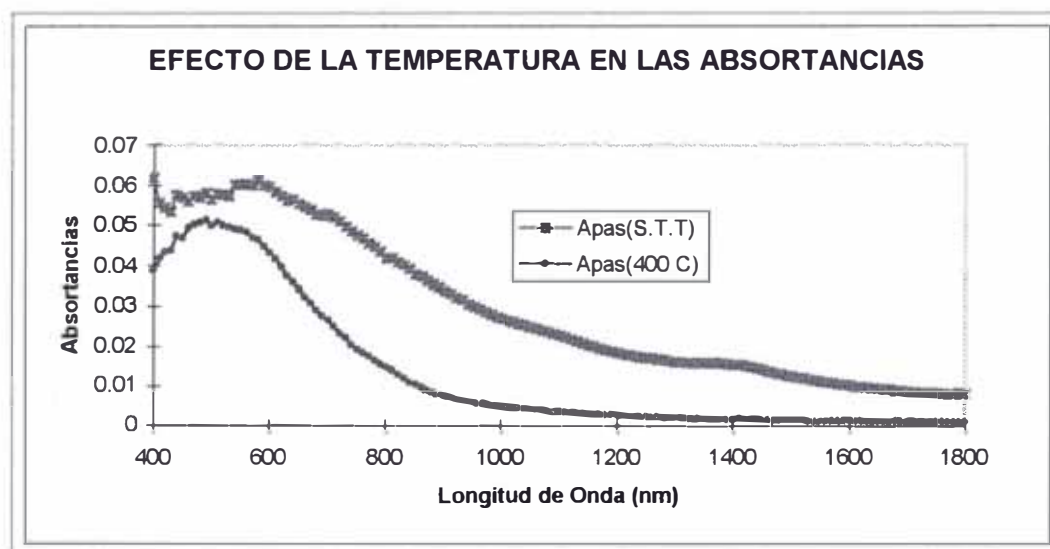


Fig. 44 Absortancias PAS con tratamiento térmico(400 °C) y sin tratamiento térmico

Es de observar que la pendiente de la curva(figura 44)de absorción para longitudes de onda menores que 1000nm es mayor cuando la muestra es tratada térmicamente, el cual se puede explicar con la baja cantidad de polímeros con el recalentamiento, así como la disminución de la cantidad de hidrógeno con el aumento de la temperatura y todo implica que hay una disminución de estados localizados, los cuales se ven reflejados en la forma del espectro de absorción.

III.6.- DETERMINACIÓN DEL TIPO DE SEMICONDUCTOR

Dependiendo del exceso de electrones o huecos, que son los portadores de carga, un semiconductor con niveles de impureza puede ser de tipo "n" o "p", es decir, un semiconductor cuyos portadores de carga son electrones será de tipo "n" y un semiconductor cuyos portadores son huecos será de tipo "p".

La forma cualitativa y experimental de determinar el tipo de un semiconductor es mediante la sonda Seebeck (Figura 27).

Esta sonda consiste en medir la diferencia de potencial entre dos puntos, uno de ellos calentado y el otro que se encuentra a temperatura ambiente, el cual es tomado como referencia. Si los electrones son los portadores, entonces éstos se desplazarán de la zona caliente a la fría y la deficiencia de electrones en la zona caliente, hará que en este punto haya una concentración de carga positiva y en la zona fría habrá una concentración de carga negativa, estableciéndose finalmente un aumento de diferencia de potencial respecto al electrodo de referencia.

Si los huecos son los portadores, sucede el efecto contrario a lo mencionado anteriormente, así la diferencia de potencial disminuye respecto al mismo electrodo de referencia.

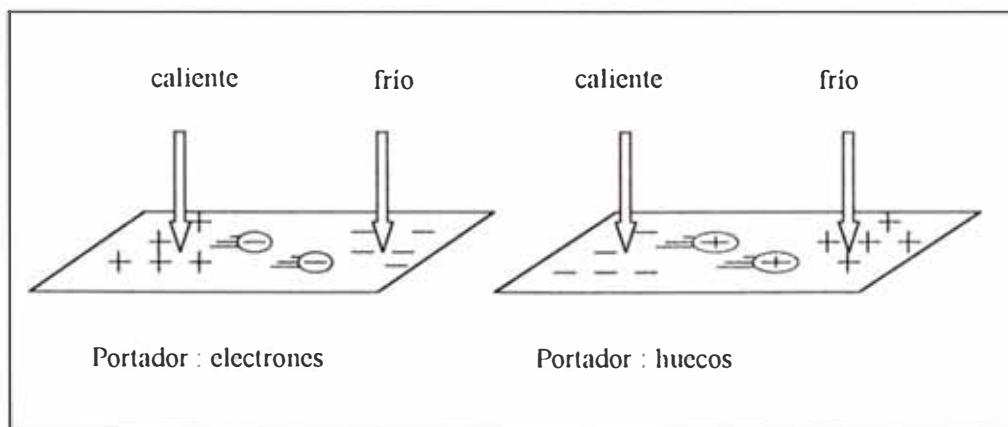


Fig. 45 Esquema representativo de los portadores en un semiconductor

En nuestro caso la película de a-Si:H, elaborada por descarga plasmática (D.C), resultó ser de tipo "p".

CAPITULO IV

IV.- Resultados y conclusiones

PARAMETROS ÓPTICOS DEL α -Si:H

Según los resultados de la figura (31) la dependencia del índice de refracción tiene una característica concordante con la figura (46), en la cual una de las curvas muestra un comportamiento con alta contaminación de vapor de agua y la otra sin contaminación de vapor de agua. En nuestro caso es difícil argumentar que nuestra muestra está contaminada o no con vapor de agua, tan sólo podemos justificar que tiene el comportamiento general del α -Si:H. Otra de las diferencias es que según la figura (46) el índice de refracción tiene un valor mucho más alto en el mismo rango y esto es debido a la pureza de material con que se trabaja y el método de elaboración empleado.

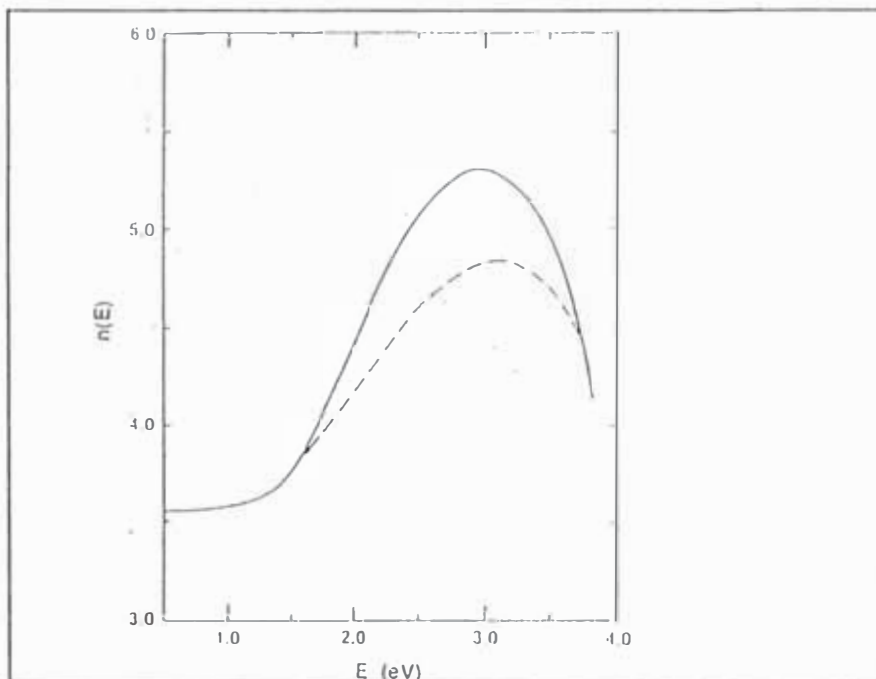


Fig. 46 *Comportamiento característico del índice de refracción para α -Si:H en el rango de 0,5eV – 3,5eV/ Ref. 3 /*

DIAGRAMA DE BANDA. SDEL SILICIO AMORFO

En base a la determinación del gap($E_G = 1,41\text{eV}$), el tipo(p) y la energía de activación($E_a = 0,58\text{eV}$) de la película, se construye el diagrama energético de bandas, el cual se muestra en la figura(45). Esta representación esquemática según el modelo de bandas corresponde a un semiconductor cristalino, por lo que sólo nos da la idea de la absorción óptica para energías mayores que $1,41\text{eV}$. Lo que realmente sucede en un semiconductor amorfo respecto a la absorción óptica es algo más complejo, ya que en el gap óptico hay una densidad de estados electrónicos, debido a los cuales las bandas de valencia y conducción no son completamente delimitados. La forma de cómo es la densidad de estados dentro del gap se visualiza mejor analizando el borde de absorción óptica.

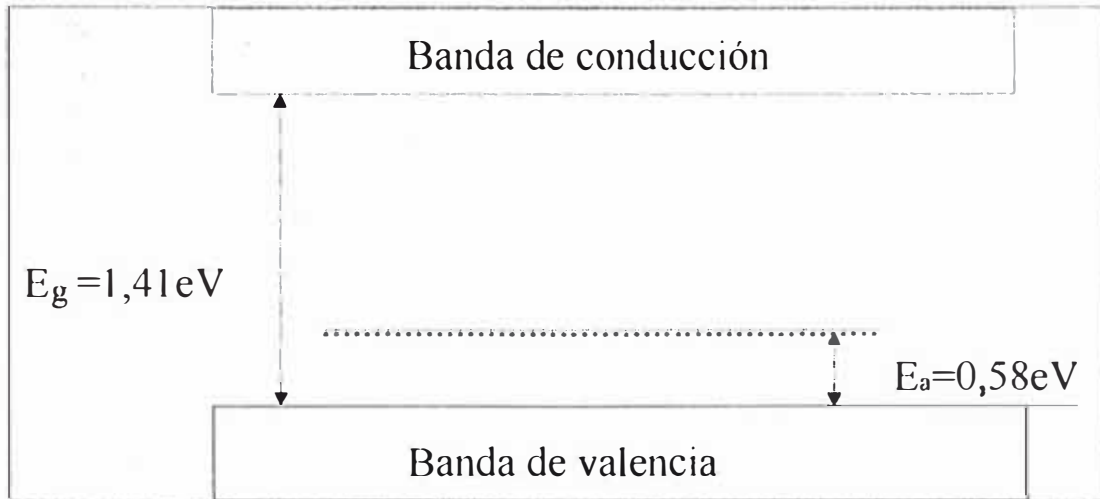


Fig. 45 Diagrama de bandas correspondiente el silicio amorfo según el modelo de Tauc

DIAGRAMA DEL BORDE DE ABSORCIÓN ÓPTICA

La forma del borde de absorción óptica está íntimamente relacionado con las transiciones banda-banda y transiciones tail-banda(transiciones de los estados dentro del gap con la banda de conducción) y una medida experimental de determinar estas transiciones es mediante la energía de Urbach(E_0), por lo que la energía de Urbach

indica la calidad óptica del semiconductor amorfo. Mientras la energía de Urbach sea menor, será mejor la calidad óptica del semiconductor. En la figura (46) mostramos el diagrama esquemático del borde de absorción óptica y la densidad de estados según el modelo de Tauc.

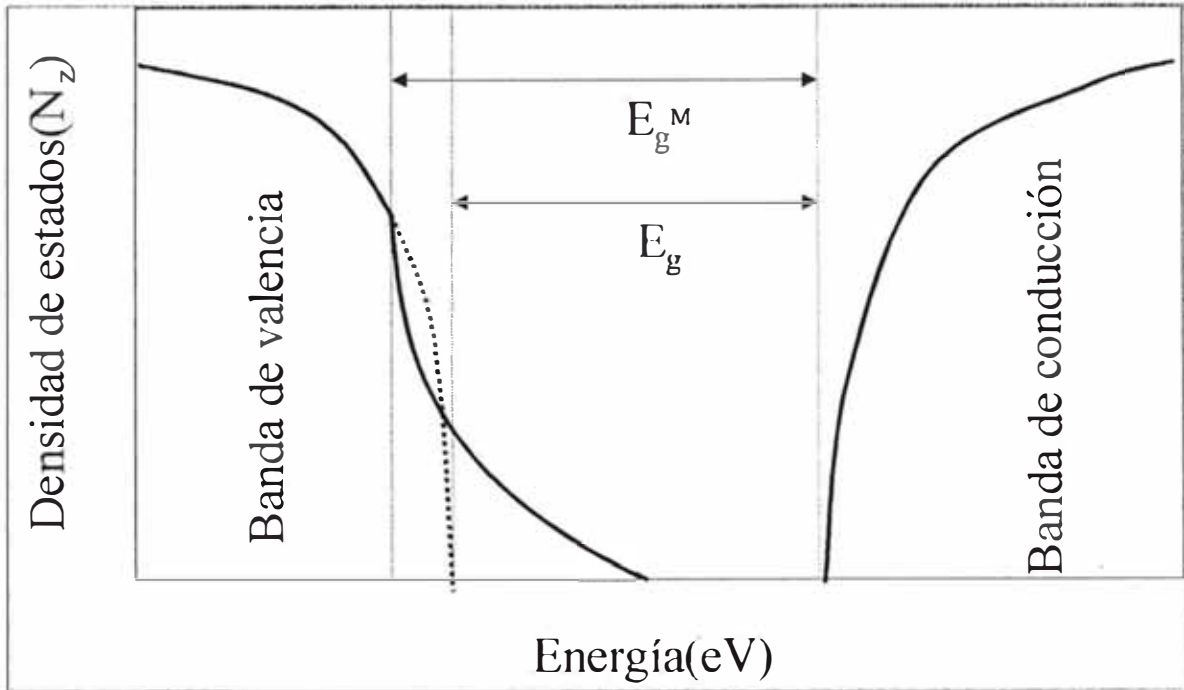


Fig. 46 Densidad de estados, tipo parabólico(banda de conducción) y parabólico-exponencial(banda de valencia).

$$E_M = E_g + \frac{3}{2} E_0^v = 1,41 + \frac{3}{2} (0,465) = 2,108 \text{ eV}$$

El valor de E_M , está relacionado con el cambio del coeficiente de absorción a una energía de 2,108eV(ver figura 41), lo cual significa que a partir de esta energía sólo ocurrirá las transiciones banda de valencia- banda de conducción (transiciones banda-banda)

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL BORDE DE ABSORCIÓN Y LA DENSIDAD DE ESTADOS

Según la figura (44) referente a la absorción PAS, podemos decir que muestras elaboradas o recalentadas a temperaturas entre 300°C y 450°C presentan baja densidad de estados dentro del gap, comparadas con las elaboradas sin tratamiento térmico. Según las dos curvas mostradas, la curva con tratamiento térmico presenta una mayor pendiente a partir de una energía dada y es este tipo de comportamiento que nos indica que la densidad de estados dentro del gap es menor comparado con las muestras sin tratamiento térmico. De igual manera el borde de absorción se hace más pronunciado debido a que los enlaces Si-H disminuyen con el aumento de la temperatura (Fig. 6b)

Un aumento excesivo de la temperatura trae consigo que los enlaces -H (fig. 8) disminuyan y exista una mayor cantidad de dangling bonds por lo que la densidad de estados aumente y que consecuentemente la pendiente de la curva de absorción disminuya

BIBLIOGRAFÍA

- [1]: JOHN L. POWELL & BERND CRASEMANN "Quantum Mechanics"
Addison-Wesley publishing company, Inc.
3^{ra} edición (Mayo de 1965)
- [2]: BASSANI & PASTORI PARRAVICINI "Electronic states and optical transitions in solids".
Pergamon Press. (1975)
- [3]: JACQUES I. PANKOVE "Semiconductors and semimetals"
Academic Press, Inc. (1984) vol 21B
Hydrogenated Amorphous Silicon
/ Optical Properties/
- [4]: SADA O ADACHI "Calculation model for the optical constants of amorphous semiconductors".
J. Appl. Phys. Vol. 70(4), pp. 2304-2308 (1991)
- [5]: J.I. PANKOVE "Optical processes in semiconductors"
Prentice-Hall, Inc. (1971)
- [6]: VALERA A., EYZAGUIRRE C. "Optica Física"
Ed. Hozlo, 420 págs. (1997), Lima
- [7]: MARCELO ALONSO EDWARD J. FINN "Fundamentos Cuánticos y Estadísticos"
Fondo Educativo Interamericano, 351 págs
(1976) Wilmington, Delaware, U.S.A. Vol. III
- [8]: WRIGTH, D. A. "Semi-conductors"
Science Paperbacks & Methuen & Co. Ltd
134p (1966)
- [9]: GABRIEL WEINREICH "SOLIDS: Elementary theory for advanced students"
John Wiley & Sons, Inc. (1965)
- [10]: R. A. STREET & D. C. BIEGELSEN "J. Non-Cryst. Solids " Vol. 35
pp. 651 (1980)
- [11]: F. BOULITROP "Recombination processes in a-Si:H. A study by optically detected magnetic resonance"
Physical Review B Vol. 28(11), pp. 6192-6208
1 december 1983
- [12]: D. P. DIVENCENZO, J. BERNHOLC, & M. H. BRODSKY "Localized states and the electronic properties of a hydrogenated defect in amorphous silicon"
Physical Review B Vol. 28(6), pp. 3246-3257
1 december 1983

- [13]: JACQUES I. PANKOVE "Semiconductors and semimetals"
Academic Press, Inc. (1984) Vol 21A
/dc Glow Discharge /
- [14]: LEÓN ERAS "Elaboración de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado por Glow Discharge DC y su caracterización eléctrica y óptica"
Tesis de Licenciatura (1996) Lima-Perú
- [15]: EYZAGUIRRE, C. "Desarrollo de un espectrómetro fotoacústico y sus aplicaciones a materiales fotovoltaicos y biológicos"
Tesis de Maestría- mención Física(1997)
Lima- Perú
- [16]: FERNANDEZ, E.,
EYZAGUIRRE, C.,
VALERA, A. "Elaboración y caracterización física de películas semiconductoras de silicio amorfo"
Tecnía Vol. 9(1), pp 69-79 (1999)
- [17]: FERNANDEZ, E.,
EYZAGUIRRE, C.,
VALERA, A. "Mediciones espectrales fotoacústicas(PAS) de películas semiconductoras de silicio amorfo"
Tecnía Próxima publicación
- [18]: TALLEDO, A "Obtención de películas delgadas de silicio amorfo por el método de Veprék y su caracterización óptica"
Tesis de Maestría- Mención Física (1987)
Lima- Perú
- [19]: ANÍBAL, VALERA P. "Energía Solar I "
Editor: Víctor López Guzamán, 394págs.
(Julio 1993)