



UNIVERSITAT DE BARCELONA
Departament de Física Aplicada i Electrònica
Laboratori de Física de Capes Fines
Av. Diagonal, 647
08028-Barcelona

**CELULAS SOLARES DE SILICIO AMORFO:
OBTENCION, CARACTERIZACION Y
MODELIZACION**

José Miguel Asensi López

Programa de Doctorat: Física i Tecnologia de Materials (bienni 1987-1989)
Tutor: Dr. Josep Lluís Morenza i Gil
Director de la Tesi: Dr. Jordi Andreu i Batallé

Memòria presentada per optar al títol
de Doctor en Ciències Físiques

Barcelona, Març de 1994

A mis padres y hermanos

y a ti,

*"...un sueño me eligió desde sus ojos,
que me parecerán siempre los tuyos.*

El trabajo presentado en esta memoria se inició en enero de 1988 y ha sido realizado en el Laboratorio de Física de Capas Finas (LFCF) del Departamento de Física Aplicada y Electrónica de la Universidad de Barcelona, bajo la dirección del Dr. Jordi Andreu i Batallé. El trabajo forma parte de un programa de investigación que ha sido financiado por la CAICYT (proyecto 798/84) y por la DGICYT (proyecto PB89-0236); y ha podido llevarse a cabo gracias a una beca de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia y de una ayuda a *Projectes de Recerca d'Investigadors Joves* de la Generalitat de Catalunya.

AGRADECIMIENTOS

Hace más de diez años que el LFCF dedica un intenso esfuerzo a la investigación en el campo del Silicio Amorfo y ya son muchos los logros alcanzados; necesariamente el presente trabajo debe reflejar buena parte de la experiencia de los compañeros que se dedicaron y se dedican a esta tarea. También estoy en deuda con el resto de compañeros y amigos del LFCF, sin cuyo interés y apoyo no hubiera sido posible realizar este trabajo. En particular doy las gracias:

Al Dr. José Luis Morenza, Director del LFCF; que me dió la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación.

Al Dr. Jordi Andreu, director de la tesis, que me introdujo en el apasionante tema de las células solares de silicio amorfo; su contagioso entusiasmo ha sido siempre un estímulo en el trabajo.

Al Dr. José María Codina, que fué Director del Departamento durante los primeros años de la realización de la tesis; por todo su interés y, como no, por su exquisita amabilidad.

Al Dr. Enric Bertrán y el Dr. José Luis Andújar, que iniciaron en el LFCF la investigación del a-Si:H depositado mediante el plasma RF, y cuya experiencia me ha sido de gran valor en la realización de la parte experimental de este trabajo.

Al Dr. Joan Bertomeu, amigo y compañero de trabajo, por su colaboración en el primer año de puesta a punto del reactor; y por todo lo que de él he aprendido.

A Kim Puigdollers, amigo y compañero en el complejo mundo de los dispositivos p-i-n de a-Si:H, por su colaboración en la puesta a punto del sistema experimental de medida y por los resultados sobre material dopado que me *ha prestado*.

Al Dr. Fernando Maass, por su ayuda en las medidas de exodifusión y FTIR y, sobre todo, por su entrañable amistad durante su estancia en el LFCF; por las largas noches y fines de semana de soledad compartida.

A mi amigo el Dr. Arturo Lousa, al que debo mucho; por su apoyo incondicional y por toda la fuerza moral que ha intentado transmitirme siempre.

Al Dr. Juan Carlos Delgado, por su interés y sus siempre acertadas sugerencias, y por su ayuda con algunas medidas de PDS

Al Dr. Joan Esteve, por su ayuda en la puesta a punto del reactor y en las numerosas dificultades experimentales.

Al Dr. Georges Sardin, por el interés que ha demostrado siempre por mi trabajo y por todas las discusiones científicas: su particular visión del silicio amorfo es una fuente inagotable de nuevas ideas.

Al Dr. Xavier Queralt, por su amistad y sus siempre acertados consejos con la programación en C.

A la Dra. Esther Pascual y la Dra. M^a Carmen Polo, compañeras durante los años de Licenciatura y con las que inicié los primeros pasos en el Laboratorio; por su entrañable amistad y la ayuda incondicional que de ellas siempre he recibido.

A Jens Merten, que comienza a adentrarse en el mundo de las células solares de silicio amorfo, por su ayuda en la caracterización de algunas células y por sus acertadas sugerencias.

A Josep Costa y Pere Serra, con los que comparto una misma *visión científica*, por todo el interés que demuestran por mi trabajo.

Al Dr. Francisco López, el Dr. Manolo Varela, el Dr. Florencio Sánchez y, muy especialmente, a Cinto Palau; por sus constantes muestras de ánimo durante la última etapa de la realización de este trabajo.

A Daniel Binagui y Manel Quevedo, de la Unidad Tecnológica Mecánica, por el excelente trabajo realizado con la construcción del portasustratos giratorio del reactor.

Al resto de compañeros del LFCF, que han contribuido o contribuyeron a crear un ambiente de trabajo muy agradable; a las Dras. Julia y Carmen S., el Dr. Jorge K., Pep C., Paco A., Joan C., la Dra. M^a Victoria G., el Dr. César F., el Dr. Adolf C., el Dr. Carles R., Carles P., Juan Luis F., Ruth A., Susana G., Joan, Georges B., Joan A., Rosa M^a P., José María H., Paco R., Andrés R...

Y por último, a mis padres y hermanos, por toda su paciencia y comprensión durante estos años, lo que me ha permitido la dedicación necesaria a este trabajo. Muy en especial a mi madre: nunca sabré agradecer todo lo que te debo.

PROLOGO

La electricidad obtenida mediante células fotovoltaicas, es una de las importantes alternativas a las fuentes energéticas convencionales que, por su escasez y efectos ecológicos perjudiciales, pueden llegar a plantear serios problemas en un futuro no muy lejano. Sin embargo, el elevado coste de las células solares es todavía un serio inconveniente para su utilización competitiva en aplicaciones de gran escala. Este es uno de los motivos por los que desde hace algunos años se viene desarrollando una intensa labor de investigación en nuevos materiales semiconductores que puedan ser utilizados en la realización de células solares en forma de lámina delgada, lo que permite cubrir fácilmente grandes superficies y abaratar el proceso de producción. Entre estos nuevos materiales, el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) es probablemente uno de los que más interés ha despertado. A las excelentes propiedades electrónicas del a-Si:H se une el hecho de que el material sea silicio, lo que permite adaptarlo fácilmente a la explotación industrial debido al alto desarrollo de la tecnología de dicho material.

Indudablemente se ha progresado desde que, en 1976, Carlson y Wronski realizaron la primera célula solar de a-Si:H con un rendimiento del 2-3 % [Carlson & Wronski, 1976]: en la actualidad se han logrado rendimientos cercanos al 14 %, aunque en dispositivos de área pequeña (del orden del cm^2) obtenidos en laboratorios especializados. Aún existen problemas; quizás el más importante es el de la degradación de las propiedades electrónicas del a-Si:H debido al todavía no bien comprendido *efecto Staebler-Wronski* (SW) [Staebler & Wronski, 1977]. Esta dificultad implica serias limitaciones a la hora de diseñar una célula solar basada en el a-Si:H y, hoy en día, el rendimiento *estabilizado* de un módulo industrial todavía no suele superar el 5%.

Muy probablemente el futuro de la electricidad solar basada en las células de a-Si:H depende en buena medida del esclarecimiento del origen físico del efecto SW: es decir, de los procesos que provocan la aparición de defectos electrónicos *metaestables* en una muestra de a-Si:H cuando es sometida a condiciones de desequilibrio electrónico. En este sentido, en los últimos años ha surgido una nueva y sugerente visión sobre aspectos de la naturaleza de los defectos en el a-Si:H que puede ayudar a comprender (y quizás solucionar) este *viejo* problema.

El Laboratorio de Física de Capas Finas (LFCF) de la Universidad de Barcelona viene desarrollando un intenso trabajo de investigación en el campo del silicio amorfo hidrogenado. Concretamente, desde 1983 se han realizado más de diez tesis doctorales sobre dicho material, lo que ha permitido al LFCF alcanzar un alto nivel en el conocimiento de la tecnología de obtención del a-Si:H mediante un plasma RF de silano [Andújar, 1991] y en la caracterización de sus propiedades básicas. El presente trabajo fue planteado inicialmente como una continuación natural de dichas investigaciones; se trataba de aprovechar los conocimientos adquiridos en el depósito de a-Si:H y en el análisis de sus propiedades para el desarrollo de células solares de a-Si:H de características óptimas. En parte, ese objetivo se ha cumplido: en la actualidad somos capaces de depositar células basadas en la *homounión p-i-n* con unas características aceptables: se han logrado rendimientos del 6% (para células solares *no degradadas*) lo que es equiparable a lo obtenido en otros laboratorios de investigación. Paralelamente a esta labor tecnológica se inició la ambiciosa tarea de llegar

a comprender los mecanismos físicos que limitan el funcionamiento de la célula solar de a-Si:H. Esta cuestión se ha abordado mediante el planteamiento del conjunto de ecuaciones físicas que describen el funcionamiento del dispositivo y en el desarrollo del método numérico que permite resolverlas de forma eficiente. Esta tarea nos ha llevado a adentrarnos en el complejo tema de los defectos electrónicos del a-Si:H. Concretamente hace un par de años descubrimos las posibilidades del nuevo enfoque basado en conceptos de *equilibrio químico* a la hora de interpretar muchas de las cuestiones relacionadas con el proceso de formación de defectos en el a-Si:H y las importantes implicaciones que pueden derivarse de dicha teoría cuando es utilizada en el análisis del funcionamiento de la célula solar de a-Si:H. En este sentido, debemos resaltar, entre los distintos temas que se proponen en el presente trabajo, la deducción de la expresión de la distribución energética de los defectos en el a-Si:H cuando se aplican conceptos de la mecánica-estadística a las hipótesis básicas de la *teoría química o termodinámica* de formación de defectos. Dicha expresión se adapta fácilmente al programa de simulación del funcionamiento de la célula de a-Si:H y, lo que quizás es más importante, nos ha permitido proponer una *nueva interpretación* del efecto SW [Asensi & Andreu, 1993].

La memoria está estructurada en dos partes. La primera de ellas, que se compone de dos capítulos, se ha dedicado a distintos aspectos relacionados con la naturaleza de la estructura electrónica del a-Si:H. En el primer capítulo se hace una revisión de la problemática de los defectos electrónicos del a-Si:H, haciendo especial hincapié en la controversia existente en cuanto a la interpretación de muchos de los resultados experimentales. Luego se discute como las nuevas ideas basadas en considerar los defectos como el resultado de *reacciones químicas en fase sólida* permiten explicar de forma natural la mayor parte de dichos fenómenos. En el segundo capítulo se propone una nueva formulación de la *teoría química* de formación de defectos que permite deducir la expresión general (tanto en condiciones de equilibrio electrónico como en condiciones de desequilibrio electrónico estacionario) de la distribución energética de los defectos en el a-Si:H.

En la segunda parte del trabajo, que abarca del capítulo tercero al séptimo, se aborda la problemática de las células solares de a-Si:H. El tercer capítulo es el capítulo *experimental* del trabajo: en él se describen los métodos de obtención y caracterización tanto de las células solares de a-Si:H realizadas como de los materiales básicos que componen el dispositivo, y se muestran los principales resultados experimentales obtenidos.

En el cuarto capítulo se introduce el conjunto de ecuaciones físicas necesarias para simular el funcionamiento de una célula solar de a-Si:H, se describe el método numérico utilizado para resolver dichas ecuaciones y se explica en detalle la deducción de las estadísticas electrónicas necesarias para tratar el estado de ocupación y la velocidad de recombinación de los diferentes tipos de defectos en el a-Si:H. Es importante resaltar la dificultad que supone la posibilidad de los tres estados de carga eléctrica del *enlace de Si no saturado* (el principal defecto electrónico en el a-Si:H): en la mayoría de los trabajos publicados sobre modelización de células solares de a-Si:H suele obviarse este hecho y se utilizan descripciones muy simplificadas de la distribución de defectos en el a-Si:H.

En el capítulo quinto se muestra el esquema general del programa de simulación del funcionamiento de una célula solar p-i-n de a-Si:H (PSCF) y se aplica a un caso muy especial: una estructura p-i-n sin defectos electrónicos; el objetivo que se persigue con ello es: por una parte, el poder comparar más adelante con el caso *real* de un material con una distribución de defectos en el *gap* y con ello poner de relieve la notable influencia de dichos

defectos en la operación de la célula y, por otra parte, comprobar que el programa resuelve correctamente el conjunto de las ecuaciones físicas.

En los dos últimos capítulos se estudian ya algunas implicaciones de la existencia de defectos electrónicos en el funcionamiento de la célula p-i-n de a-Si:H: en el capítulo sexto se analiza el modelo más *convencional* de la distribución de estados electrónicos y en el capítulo séptimo se muestran resultados preliminares de las implicaciones de la formulación según la *teoría química* de formación de defectos.

INDICE

<i>Agradecimientos</i>	i
<i>Prólogo</i>	iii
<i>Indice</i>	vii

ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL a-Si:H.

1. Naturaleza de la estructura electrónica del Silicio Amorfo.	
1.1. Los estados electrónicos en el Silicio Amorfo.	3
1.1.1. Estados extendidos.	3
1.1.2. Estados localizados poco profundos.	6
1.1.3. Estados localizados profundos.	8
1.2. Naturaleza termodinámica de la distribución energética de los defectos en el Silicio Amorfo.	17
1.2.1. Creación de defectos en a-Si:H.	17
1.2.2. Teoría del "equilibrio químico" en a-Si:H.	22
2. Cálculo de la distribución energética de los defectos en el Silicio Amorfo.	
2.1. Hidrógeno y <i>Teoría del equilibrio químico</i> .	33
2.1.1. Reacciones elementales de difusión del hidrógeno.	33
2.1.2. Efectos de la evolución del hidrógeno - modelo de Zafar y Schiff.	34
2.1.3. El cálculo de la distribución energética de los defectos en el a-Si:H.	37
2.2. Análisis diferencial de reacciones químicas de formación de defectos.	39
2.2.1. Descripción detallada.	39
2.2.2. Resultados y discusión.	42
2.3. Análisis estadístico de los estados del Hidrógeno en el a-Si:H.	49
2.3.1. Introducción.	49
2.3.2. Descripción detallada.	50
2.3.3. Resultados y discusión.	56

CELULAS SOLARES DE a-Si:H.

3.	Obtención y caracterización de células solares de a-Si:H	
3.1.	Introducción.	73
3.1.1.	Ventajas e inconvenientes de las células solares de a-Si:H.	73
3.1.2.	Estructuras p-i-n de a-Si:H.	75
3.1.3.	Optimización del rendimiento de una célula solar de a-Si:H.	77
3.2.	Obtención de a-Si:H a partir de un plasma RF de silano.	81
3.2.1.	Antecedentes.	81
3.2.2.	Métodos de obtención del a-Si:H.	81
3.2.3.	Procesos físicos que intervienen en la formación de una capa de a-Si:H.	83
3.3.	Sistema experimental de depósito y método de obtención de una célula solar de a-Si:H.	87
3.3.1.	Descripción del sistema experimental de depósito.	87
3.3.2.	Obtención de células solares de a-Si:H.	90
3.4.	Propiedades del material.	95
3.4.1.	Obtención de a-Si:H de calidad electrónica.	95
3.4.2.	Propiedades estructurales.	96
3.4.3.	Propiedades eléctricas.	101
3.4.4.	Propiedades ópticas.	107
3.5.	Propiedades de las células solares de a-Si:H.	117
3.5.1.	Sistema experimental de medida y método de caracterización de las células solares.	117
3.5.2.	Característica V-I.	123
3.5.3.	Respuesta espectral.	138
3.5.4.	Respuesta espectral en función de la tensión aplicada.	147
4.	Modelización del funcionamiento de una célula solar de a-Si:H	
4.1.	Introducción y antecedentes	161
4.1.1.	Principio de superposición.	161
4.1.2.	Resolución "exacta" de las ecuaciones físicas.	162
4.1.3.	Algunos modelos recientes de la operación de una célula solar de a-Si:H.	163
4.1.4.	Objetivo.	164
4.2.	Ecuaciones fundamentales.	165
4.2.1.	Ecuación de Poisson y ecuaciones de continuidad para huecos y electrones.	165
4.2.2.	Parámetros de banda.	166
4.2.3.	Carga atrapada y recombinación.	166
4.2.4.	Impurezas ionizadas.	167
4.2.5.	Transformaciones convenientes.	168

4.2.6.	Condiciones de contorno.	169
4.3.	Análisis numérico.	173
4.3.1.	Métodos numéricos de resolución de ecuaciones diferenciales con condiciones de contorno.	173
4.3.2.	Método de Newton multidimensional.	174
4.4.	Estadística electrónica en semiconductores con distribuciones arbitrarias de trampas:	
	Aplicación a los estados localizados en las colas exponenciales del a-Si:H.	179
4.4.1.	Procesos de emisión y captura.	179
4.4.2.	Estadística en condiciones de desequilibrio estacionario.	180
4.4.3.	Aplicación al caso de las distribuciones exponenciales en las <i>colas</i> de las bandas.	184
4.5.	Estadística electrónica en semiconductores con defectos de carga múltiple: Aplicación al <i>enlace no saturado</i> del a-Si:H.	189
4.5.1.	Funciones de distribución.	189
4.5.2.	Procesos de emisión y captura.	191
4.5.3.	Estadística en condiciones de desequilibrio estacionario.	193
5.	El programa de simulación PSCF: Aplicación al análisis de estructuras p-i-n <i>ideales</i>	
5.1.	Esquema general.	197
5.1.1.	Estructuras p-i-n "ideales".	198
5.2.	Simulación del estado de equilibrio.	199
5.2.1.	El programa PSEQ.	200
5.2.2.	Estructuras p-i-n "ideales" en equilibrio.	200
5.3.	Simulación de la operación de una célula solar.	205
5.3.1.	Característica V-I en oscuridad.	205
5.3.2.	Característica V-I bajo iluminación.	208
5.3.3.	Respuesta espectral.	215
5.4.4.	Respuesta espectral bajo polarización eléctrica.	217
6.	Análisis del funcionamiento de una célula solar de a-Si:H según el <i>modelo convencional</i> de la estructura electrónica del a-Si:H.	
6.1.	Introducción.	229
6.1.1.	El modelo convencional del DOS.	230
5.1.2.	Descripción de la estructura p-i-n según el modelo convencional del DOS.	230
6.2.	Simulación de la conductividad y la fotoconductividad.	235
6.2.1.	Ecuaciones básicas.	235
6.2.2.	Conductividad en función de la temperatura en el a-Si:H intrínseco.	237
6.2.3.	Conductividad en el material dopado.	239
6.2.4.	Fotoconductividad en el material intrínseco.	240

6.2.5.	Fotoconductividad en el material dopado.	244
6.3.	Análisis de la operación de la célula solar de a-Si:H.	245
6.3.1	Estructura p-i-n en equilibrio.	245
6.3.2.	Característica V-I bajo iluminación AM1.	249
A.	<u>Cálculo inicial: influencia de la relación entre las concentraciones de dopantes y defectos.</u>	249
B.	<u>La zona p como "zona de muerte" para los portadores fotogenerados.</u>	254
C.	<u>Influencia de los parámetros geométricos.</u>	271
6.3.3.	Respuesta espectral bajo polarización eléctrica.	281
7	Implicaciones del <i>modelo termodinámico</i> de la distribución energética de defectos en el funcionamiento de la célula solar de a-Si:H.	
7.1.	Introducción.	295
7.1.1.	El <i>modelo termodinámico</i> de formación de defectos en el a-Si:H.	295
7.1.2.	Degradación de células solares de a-Si:H.	296
7.1.3.	Descripción de la estructura p-i-n de a-Si:H según el "modelo termodinámico".	297
7.2.	Estructura p-i-n en equilibrio.	301
7.2.1.	Cálculo del perfil de la distribución energética de los defectos (DOS).	301
7.2.2.	Perfil de campo eléctrico en la estructura p-i-n.	303
7.3.	Operación de la célula solar de a-Si:H según el <i>modelo Termodinámico</i> .	307
7.3.1.	Cálculo de la característica V-I bajo iluminación AM1.	307
7.3.2.	Influencia del espesor de la zona intrínseca.	312
7.4.	Metaestabilidad de las células solares p-i-n de a-Si:H.	319
7.4.1	Cálculo del perfil del DOS en la estructura p-i-n en condiciones de desequilibrio electrónico.	319
7.4.2.	Ejemplo de simulación del estado <i>degradado</i> de una célula solar de a-Si:H.	321

Conclusiones.

Referencias.

Anexo: células solares de a-Si:H obtenidas.

1. NATURALEZA DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL SILICIO AMORFO.

1.1.	LOS ESTADOS ELECTRONICOS EN EL SILICIO AMORFO.	3
1.1.1.	Estados extendidos.	3
	<i>Bordes de movilidad.</i>	3
	<i>Transporte eléctrico a través de estados extendidos.</i>	3
	<i>Movilidad eléctrica.</i>	5
1.1.2.	Estados localizados poco profundos.	6
	<i>Naturaleza de los estados localizados en los extremos de las bandas.</i>	6
	<i>Colas exponenciales.</i>	7
1.1.3.	Estados localizados profundos.	8
	<i>Origen de los estados localizados profundos.</i>	8
	<i>El enlace no saturado.</i>	8
	<i>Energías de correlación.</i>	8
	<i>Energía de correlación efectiva.</i>	10
	<i>Modelo de Adler de la metaestabilidad en a-Si:H.</i>	13
	<i>Distribuciones de los niveles energéticos del defecto.</i>	13
	<i>Niveles energéticos del enlace no saturado en el material dopado.</i>	14
	<i>Niveles energéticos del enlace no saturado en el material intrínseco.</i>	15
	<i>Resumen y discusión.</i>	15
1.2.	NATURALEZA TERMODINAMICA DE LA DISTRIBUCION ENERGETICA DE DEFECTOS EN EL SILICIO AMORFO.	17
1.2.1.	Creación de defectos en a-Si:H.	17
	<i>El mecanismo de dopaje en a-Si:H.</i>	17
	<i>Sumario de los procesos de creación y desaparición de defectos en el a-Si:H.</i>	19
	<i>Mecanismos microscópicos de formación de defectos.</i>	20
	<i>El nuevo enfoque en el análisis de la estructura electrónica del a-Si:H.</i>	21
1.2.2.	Teoría del "equilibrio químico" en a-Si:H.	22
	<i>Reacciones químicas generales - Modelo de Müller.</i>	22
	<i>Energía de formación de defectos - Modelo de Smith y Wagner.</i>	23
	<i>Dependencia de las energías de formación del defecto con la posición del nivel de Fermi.</i>	26
	<i>Reacciones químicas generales - el papel del hidrógeno.</i>	27
	<i>Concepto de "defect pool".</i>	29

1.1. LOS ESTADOS ELECTRONICOS EN EL SILICIO AMORFO.

1.1.1. Estados extendidos.

Bordes de movilidad: En 1958, Anderson demostró que, a partir de cierto grado de desorden, todos los estados electrónicos permitidos en las bandas energéticas de un sólido amorfo deberían volverse *localizados*, es decir, convertirse en trampas para los portadores libres. Posteriormente, Mott señaló que en el caso de los semiconductores amorfos (como el a-Si:H) el desorden estructural no es suficiente para que ésto ocurra: la localización debe ocurrir sólo para los estados en los extremos de la bandas [Mott, 1967, 1969]. En la imagen más aceptada de la estructura electrónica de un semiconductor amorfo, se admite la existencia de los bordes energéticos: E_C , en el extremo inferior de la banda de conducción (BC), y E_V , en el extremo superior de la banda de valencia (BV), de forma que, entre E_C y E_V , todos los estados electrónicos son localizados. En realidad, el concepto de *banda prohibida* o *gap* es diferente para un semiconductor amorfo o un semiconductor cristalino. La densidad de estados electrónicos entre E_C y E_V no es despreciable en el semiconductor amorfo. Lo que distingue a los estados electrónicos del *gap* frente a los estados de las bandas es el grado de localización de los primeros y, por lo tanto, la escasa *movilidad* de los portadores atrapados en dichos estados. Por este motivo, E_C y E_V son denominados *bordes de movilidad*, y el rango energético $E_V < E < E_C$ es definido como el *gap de movilidad* o *pseudogap* (E_G). En el a-Si:H, E_G es del orden de 1.75 eV.

Transporte eléctrico a través de estados extendidos: Es común admitir que, a temperatura ambiente y *en condiciones estacionarias*, el transporte de electrones y huecos en el a-Si:H se realiza a través de los estados extendidos de las respectivas bandas (BC y BV). En esta situación, los procesos de conducción dependerán de las concentraciones de electrones libres (n) y huecos libres (p), y de sus respectivas movilidades (μ_n y μ_p). Por ejemplo, para el caso de los electrones, si admitimos que μ_n es independiente de la energía del estado extendido, la conductividad para *corriente continua* (σ) puede expresarse como:

$$\sigma = n |q| \mu_n \quad [1.1]$$

la densidad total n vendrá dada por la integral sobre todos los estados de la BC ocupados. Como, en general, el nivel de Fermi (E_F) estará separado del borde de movilidad E_C una distancia equivalente a varios kT , la función de distribución de Fermi puede aproximarse por la de Boltzmann. Además, puede suponerse que la densidad de estados extendidos $N(E)$ no varía significativamente en un rango de energías del orden de kT (es decir, $N(E) = N(E_C) = \text{cte}$; para el caso del a-Si:H se suele suponer $N(E_C) = N(E_V) \approx 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$). Por lo tanto, n puede expresarse como:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E_c) \exp[-(E_c - E_F)/kT] dE = N(E_c) kT \exp[-(E_c - E_F)/kT] \quad [1.2]$$

de la misma forma, la densidad de huecos p en la banda de valencia es:

$$p = N(E_v) kT \exp[-(E_F - E_v)/kT] \quad [1.3]$$

los factores $N(E_c)kT$ y $N(E_v)kT$ se definen como las *densidades efectivas* de estados en la banda de conducción (N_c) y en la banda de valencia (N_v) respectivamente. Según [1.1] y [1.2] la conductividad para electrones en estados extendidos puede expresarse como:

$$\sigma = |q| N(E_c) \mu_n kT \exp[-(E_c - E_F)_T/kT] \quad [1.4]$$

el prefactor $|q|N(E_c)\mu_n kT$ se ha identificado con la *conductividad metálica mínima* (σ_{\min}) [Mott, 1979, 1981]. Mott ha deducido el valor teórico para dicha conductividad, encontrando $\sigma_{\min} = \text{cte.} |q|^2/\hbar a$ (donde a es la separación interatómica). Para el a-Si:H se encuentra $\sigma_{\min} \sim 200\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Una consecuencia de identificar σ_{\min} con el prefactor en [1.4], es que la movilidad μ_n debe ser inversamente proporcional a la temperatura. El mismo resultado se obtiene si se admite que el movimiento de los portadores es *difusivo* o de tipo *Browniano* [Nagels, 1979].

En la interpretación del comportamiento térmicamente activado de la conductividad del a-Si:H (que, en principio, permitiría deducir la posición del nivel de Fermi $E_c - E_F$, según [1.4]), debe tenerse en cuenta la posible dependencia de $E_c - E_F$ con la temperatura. Dicha dependencia puede tener dos causas diferentes. Por una parte, las medidas de absorción óptica muestran un desplazamiento hacia el *rojo* del gap óptico (E_{opt}) con el aumento de la temperatura. Esto pone de manifiesto un desplazamiento de los estados electrónicos de la BC con respecto a los de la BV al variar la temperatura. Este desplazamiento puede expresarse como: $E_c(T) = E_c(0) - \gamma^{\text{opt}} T$, donde el parámetro γ^{opt} es aproximadamente $5.4 \cdot k$ [Overhof & Thomas, 1989]. La consecuencia inmediata de esta dependencia es la modificación del prefactor *observado* de la conductividad en [1.4]: $\sigma_0 = \sigma_{\min} \cdot \exp[\gamma^{\text{opt}}/k]^1$. La segunda causa que también puede provocar una modificación de la energía de activación y del prefactor en [1.4], es el *desplazamiento estadístico del nivel de Fermi*, es decir, la variación de E_F inducida por la forma particular de la densidad de estados localizados en el gap y el requerimiento de neutralidad eléctrica a diferentes temperaturas. En general $E_F(T)$ no tiene por que ser lineal para todo el rango de T, de hecho, en la mayoría de las muestras de a-Si:H se observa una variación de la energía de activación con la temperatura. Se ha propuesto la dependencia no lineal del *desplazamiento estadístico* de E_F como la explicación natural de la *regla de Meyer-Neldel*, que se observa al representar el prefactor de la conductividad en función de la energía de activación para diferentes muestras (...o en una misma muestra)² [Overhof & Beyer, 1981, 1983; Drüsedau & Bindemann, 1986; Drüsedau *et al.*, 1987].

¹ Obsérvese que el prefactor de la conductividad en este caso sería del orden de $3 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, si se supone $\sigma_{\min} = 200\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

² Regla de Meyer-Neldel en a-Si:H: $\ln[\sigma_0] = B_{\text{MNR}} + E_a/E_{\text{MNR}}$. Dónde $E_{\text{MNR}} \approx 0.043\text{eV}$.

Movilidad eléctrica: Un problema que conviene tener en cuenta a la hora de estudiar el transporte electrónico en los estados extendidos en el a-Si:H, y que necesariamente tendrá repercusiones en un modelo del funcionamiento del dispositivo p-i-n de a-Si:H, es la determinación del valor de las movilidades μ_n y μ_p de los portadores en dichos estados. De hecho, la magnitud de la movilidad eléctrica, junto con el problema (que se discutirá más adelante) del signo de la energía de correlación de los defectos profundos, ha sido uno de los temas más controvertidos en la investigación de las propiedades electrónicas del a-Si:H. Una de las dificultades radica en que dicha movilidad no es un parámetro al que se pueda acceder por medida directa. Por ejemplo, se suele aceptar que el transporte de portadores en estados extendidos está limitado por el *atrapamiento*, y posterior *reemisión* ("*atrapamiento múltiple*"), en los estados localizados cerca de las bandas. Esto repercute en las medidas de *tiempo de vuelo* (TOF) o *fotoconductividad transitoria* -que son la forma más directa de medir la movilidad eléctrica-, las cuales, en esta situación *no estacionaria*, sólo permiten acceder a la *movilidad efectiva de arrastre* (μ_d) [Spear, 1969]. Por ejemplo, para los electrones μ_d se define como:

$$\mu_d = \mu_n n / (n + n_T)$$

donde n_T es la densidad de electrones atrapados. Una dificultad adicional proviene de la dependencia temporal del cociente $n/(n+n_T)$, lo cual se traduce en una movilidad μ_d que también depende del tiempo³ (esto se conoce como *transporte dispersivo* [Scher & Montroll, 1975; Marshall, 1983]). Sin embargo, si las temperaturas son suficientemente altas (p.e. a T ambiente) o en material de calidad, con una densidad de estados localizados que decae abruptamente a partir de E_C , los electrones libres alcanzan rápidamente (10-100ns) el equilibrio térmico con los electrones atrapados en estados de energía inferior a E_C . En esta situación μ_d presenta un valor estacionario (*no dispersivo*), aunque siempre *menor* que μ_n (los valores típicos para μ_d a temperatura ambiente se encuentran en el rango 0.1-1.0 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [p.e. Powell, 1988]). En el caso de los huecos el resultado general es que el transporte es *dispersivo* en un amplio rango de temperaturas (200-450K)⁴.

En general, un método para poder determinar μ_n (o μ_p) consiste en suponer un modelo para la distribución de estados localizados responsable del *atrapamiento múltiple*, que sea capaz de dar cuenta de las dependencias con la temperatura y el campo eléctrico de las medidas de μ_d . Una de las hipótesis más aceptadas en la interpretación de las medidas de TOF en a-Si:H consiste en suponer que los estados localizados cerca de las bandas están distribuidos de forma exponencial [Tiedje, 1981, 1984, 1987]. Según ésto, los valores obtenidos son del orden de 10 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para μ_n , y 1 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para μ_p (las *temperaturas características* que se encuentran para las distribuciones exponenciales deben ser, respectivamente, $T_C \sim 350\text{K}$ y $T_V \sim 500\text{K}$ -ver el siguiente apartado). Más recientemente se han realizado análisis de los resultados de TOF en rangos más amplios de temperatura y

³ a pesar de ello, se puede definir igualmente un tiempo de tránsito t_t en el experimento de tiempo de vuelo [ver p.e. Scher & Montroll, 1975]. Sin embargo, la movilidad *de arrastre* que se obtiene ($\mu_d = L^2/t_t V$) dependerá del espesor de la muestra y del campo aplicado.

⁴ Se han publicado resultados que muestran transporte de huecos no dispersivo para temperaturas superiores a 360K en muestras no dopadas [Goldier & Spear, 1988].

campo eléctrico, sin suponer *a priori* una forma determinada de la densidad de estados localizados [Marshall *et al.*, 1986, 1988]. Para los electrones se obtiene $\mu_n = 20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, y se deduce, para los estados localizados, una dependencia lineal, hasta 0.15 eV por debajo de E_C , que se continúa con la *cola* exponencial (de hecho, la idea de que la cola exponencial de estados localizados comienza a cierta distancia del borde de movilidad ha sido propuesta por varios investigadores [Soukoulis *et al.*, 1984; Jackson *et al.*, 1985]). Para los huecos, se obtiene $\mu_p = 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y se propone una dependencia de tipo gaussiano para los estados localizados por encima de E_V .

En contraste con estos resultados, existen otro tipo de experimentos que sugieren valores mayores para la movilidad de los electrones y huecos en los estados extendidos (valores del orden de $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$): p.e. en medidas de la respuesta transitoria de estructuras p-i-n sometidas a pulsos de polarización directa e inversa ("*reverse-recovery techniques*" [Silver *et al.*, 1982]), o en medidas de *fotoconductividad transitoria* (coplanar) en presencia de polarización luminosa [Schiff, 1985].

En [Silver *et al.*, 1986] se sugiere una explicación a estas discrepancias. Estos autores parten de las ideas de Adler (que se comentarán más adelante), según las cuales los defectos profundos en las zonas del material con menos tensiones internas presentan una *energía de correlación efectiva negativa* (ver el apartado 4.5.). Esto implicaría que gran parte de los defectos profundos, en condiciones de equilibrio electrónico, presenten carga eléctrica no nula (positiva o negativa)⁵, lo que provocaría la aparición de importantes campos eléctricos internos, lo que, a su vez, generaría un aumento de la dispersión de los portadores libres y, por lo tanto, la reducción de la movilidad ($\sim 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). En los experimentos que involucran doble inyección de portadores, o en condiciones de intensa fotogeneración, la carga eléctrica de los defectos profundos es neutralizada y los campos internos desaparecen. En esta situación la movilidad de los portadores libres debería aumentar ($\sim 100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

1.1.2. Estados localizados poco profundos.

Naturaleza de los estados localizados en los extremos de las bandas: Como ya se ha mencionado, el desorden inherente a la red amorfa conduce a la formación de *colas de estados localizados* en los extremos de la BC y la BV. En la interpretación más general, estos estados electrónicos se identifican con *enlaces SiSi débiles* que, a su vez, serían el resultado de la fluctuación aleatoria las longitudes y ángulos de enlace [Yonezawa & Cohen, 1981]. Los orbitales *antienlazantes* asociados a los enlaces SiSi formarían los estados electrónicos asociados a la *cola de la banda de conducción*, y los *enlazantes* los estados de la *cola de la banda de valencia*.

⁵ Más adelante se comentaran otras posibles causas que pueden generar la presencia de defectos con estado de carga eléctrica no nula. De hecho, una de las ideas básicas del modelo de la estructura electrónica del a-Si:H que se presenta en el siguiente capítulo, consiste en suponer que una fracción importante de los defectos presentan carga eléctrica. Por lo tanto, por el mismo razonamiento que proponen Silver *et al.*, el modelo que proponemos también puede suponer una explicación del aumento de μ_n y μ_p en condiciones de doble inyección de portadores.

La existencia de elementos *extraños* o adicionales, como por ejemplo el hidrógeno en el a-Si:H, también podría ser responsable de la aparición de estados electrónicos poco profundos. En este sentido, Hirabayashi *et al.* justifican que los enlaces SiSi adyacentes a enlaces SiH deben ser más débiles que un enlace SiSi normal [Hirabayashi *et al.*, 1980; Morigaki, 1988]. De hecho, algunos resultados de espectroscopía IR [Vardeny & Olszakier, 1987] y Raman [Hishikawa *et al.*, 1987; Ohsawa *et al.*, 1987] sugieren la existencia de correlaciones entre los enlaces SiSi débiles y los enlaces SiH.

Colas exponenciales: En el apartado anterior ya se indicó que la hipótesis de una dependencia exponencial para los estados localizados cerca de los bordes de movilidad puede suponer una explicación razonable de las dependencias con T y el campo eléctrico aplicado de las medidas de TOF (si se admite que el transporte de portadores libres está limitado por *atrapamiento múltiple*). Otra posible justificación puede ser la variación exponencial del coeficiente de absorción óptico para energías inferiores al gap óptico del a-Si:H (fenómeno ya conocido en otros semiconductores [Urbach, 1953]) [ver Cody *et al.*, 1981, 1984]. Sin embargo, como también ha sido indicado, existen igualmente motivos que justificarían otro tipo de dependencia más compleja. En este trabajo se considerará la hipótesis más simple basada en suponer distribuciones exponenciales. De esta forma, la densidad de estados en la cola de la BC puede expresarse como:

$$g_c(E) = N_{CBT} \exp[-(E_c - E)/kT_c] \quad [1.6]$$

y la cola de la BV como:

$$g_v(E) = N_{VBT} \exp[-(E - E_v)/kT_v] \quad [1.7]$$

kT_c y kT_v son las energías de activación: como se indicó, valores consistentes con las medidas de TOF y absorción óptica para el a-Si:H de calidad son $T_c=350K$ y $T_v=500K$. N_{CBT} y N_{VBT} suelen suponerse del orden de $10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$. Es importante señalar que los estados en la cola de la banda de conducción son de tipo *aceptador*, es decir, tienen carga negativa cuando están ocupados por un electrón y son neutros en caso contrario; análogamente, los estados en la cola de la banda de valencia son de tipo *donador*, es decir, son neutros cuando están ocupados por un electrón y tienen carga positiva cuando están desocupados.

En el modelo, que más tarde utilizaremos para simular el funcionamiento del dispositivo p-i-n, sólo consideramos el efecto de la carga atrapada y la recombinación inducida por los estados localizados en las colas de las bandas y en el centro del gap. Una descripción más exacta, sobre todo si se quiere analizar el efecto de las bajas temperaturas, debe incluir el transporte (por "*hopping*", ver p.e. [Nagels, 1979]). También debe señalarse que la descripción que se realiza sólo considera casos estacionarios⁶: para análisis de respuestas temporales (p.e. análisis de transitorios) sería necesario considerar la influencia

⁶ Esto supone una dificultad en la interpretación de la simulación de fotorrespuesta espectral. En general, este experimento se realiza en condiciones no estacionarias: la intensidad de la luz monocromática incidente es modulada a cierta frecuencia para poder detectar la fotocorriente inducida.

del *atrapamiento múltiple* de los portadores por los estados de las colas de las bandas (e incluso por los estados localizados profundos).

J.G.Simmons y G.W.Taylor han deducido las ecuaciones básicas para describir el estado de ocupación y la recombinación, en condiciones de no-equilibrio estacionario, en el caso de distribuciones arbitrarias de trampas [Simmons & Taylor, 1971, 1972]. En el apartado 4.4 del Capítulo 4 resumimos las ideas básicas de dicha teoría, y las aplicamos al caso particular de las distribuciones exponenciales en las colas de las bandas.

1.1.3. Estados localizados profundos.

Origen de los estados localizados profundos: Existe un consenso general en aceptar que el principal defecto que origina estados electrónicos profundos en el gap del *a*-Si:H tiene características paramagnéticas y es el responsable de la señal ESR (Resonancia de Espín Electrónica) de $g=2.0055$ observada experimentalmente [ver p.e. Brodsky, 1969; Street *et al.*, 1978; Voget-Grote *et al.*, 1980]. Hasta hace pocos años, también solía aceptarse que la descripción microscópica de dicho centro se correspondía a la de un átomo de silicio infracoordinado (enlazado a sólo tres átomos) que recibe comunmente la denominación de *enlace no saturado* ("*dangling bond*"). En [Adler, 1984] se afirma que ésto es lo más probable debido a que la coordinación tetrahédrica es la máxima posible utilizando sólo los orbitales *s* y *p* del átomo de silicio. Sin embargo, en los últimos años han surgido nuevas ideas que llegan a justificar la asociación de los estados electrónicos *profundos* con la existencia de átomos de silicio *sobrecoordinados* (enlazados a cinco átomos) [Pantelides, 1986, 1987]. Con los conocimientos actuales no es posible descartar ninguno de los dos modelos. Aquí adoptaremos la imagen, más aceptada, del *enlace no saturado*.

El enlace no saturado: Para un defecto profundo (D), del tipo del *enlace no saturado*, es decir: con un orbital no degenerado (excepto para el espín), existen tres posibles estados de carga (D^+ , D^0 y D^-). El centro D^+ , con carga positiva, representa al defecto con su orbital vacío. Teniendo en cuenta que un ión Si cargado positivamente es isoelectrónico con los elementos de la columna III de la tabla periódica, los cuales en condiciones óptimas (en el caso de moléculas gaseosas de coordinación triple) enlazan con una configuración planar sp^2 de 120° de ángulo de enlace, puede deducirse [Adler, 1984] que el defecto D^+ en su estado *relajado* (es decir, de mínima energía) debe presentar esta configuración (fig. 1.1c). Por un razonamiento similar, el centro neutro D^0 , cuyo orbital está ocupado por un solo electrón, es isoelectrónico con los elementos de la columna IV, y debería presentar una hibridación sp^3 tetrahédrica (fig. 1.1b). Finalmente, el centro negativo D^- , con dos electrones, es isoelectrónico con los elementos de la columna V, con lo que debería presentar una hibridación s^2p^3 con ángulos de enlace de aproximadamente 90° (fig. 1.1d).

Energías de correlación: La energía de correlación (*U*) es la energía adicional repulsiva (positiva) cuando existen dos electrones, de espines opuestos, en un mismo orbital electrónico. Esta energía es despreciable para los estados extendidos, pero para los estados localizados, como el *enlace no saturado* del *a*-Si:H (fig. 1.2), *U* puede ser del orden de las décimas de electrón-voltio [Adler, 1982]. Por otra parte, los efectos de relajación de la red al variar el estado de carga del defecto provocan una situación más compleja. Por ejemplo,

en el diagrama energético de la figura 1.2, para el centro en estado inicial D^0 , si se elimina el electrón del orbital inferior, entonces deben inducirse fuerzas químicas que tienden a distorsionar el entorno del defecto para llevarlo a la configuración planar sp^2 más óptima. El resultado es un aumento en la energía del orbital inferior [Adler, 1984]. Análogamente, si consideramos los dos orbitales ocupados, se inducirán fuerzas que tienden a crear la configuración más óptima del centro D^- , con el resultado de la disminución energética del orbital superior. Si se tienen en cuenta estos efectos de relajación de la red, el valor de U debe renormalizarse a un valor inferior U_{eff} denominado *energía de correlación efectiva*. La descripción del comportamiento electrónico del *enlace no saturado* sufre una complicación adicional si se tienen en cuenta todos estos efectos. Hay que ser especialmente cuidadoso en la interpretación de las caracterizaciones que tratan de determinar la distribución energética de la densidad de estados [Balagurov *et al.*, 1987]. Por ejemplo, de acuerdo con el *principio de Franck-Condon* [ver Ziman, 1964], en los experimentos de absorción o luminiscencia, el estado final del defecto no es el estado relajado (ver fig. 1.3a) -ello conduce al conocido *desplazamiento de Stokes* entre las energías de absorción y luminiscencia [ver p.e. Davis, 1979; Branz, 1989]. En estas situaciones habrá que considerar más niveles en el diagrama energético de los estados del defecto. Así, en la figura fig. 1.3b a los niveles B y B' (que corresponden a las *energías de transición termodinámicas* $E_{+/0}$ y $E_{0/-}$: ver apartado 4.5. en el Capítulo 4), habrá que añadir cuatro nuevos niveles A, A', C y C' que corresponden a las diferentes transiciones ópticas *instantáneas*, suponiendo que el estado de partida está completamente relajado. También sería conveniente utilizar otra notación para indicar el

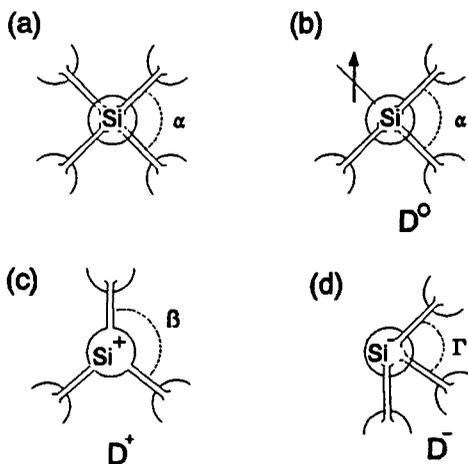


Fig. 1.1. Representación de las coordinaciones locales óptimas de un átomo de Silicio con diferentes configuraciones: (a) coordinación tetrahédrica normal; (b) *enlace no saturado* neutro; (c) *enlace no saturado* con carga positiva; (d) *enlace no saturado* con carga negativa. Los ángulos de enlace son $\alpha=109.5^\circ$, $\beta=120^\circ$ y $\gamma=95^\circ$ [Adler, 1984].

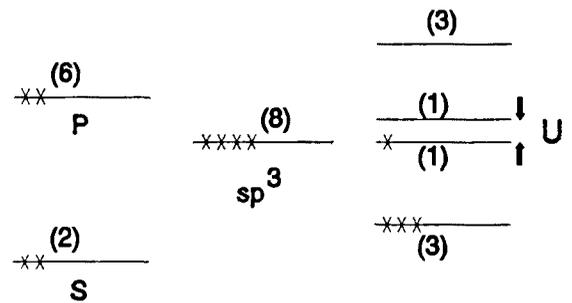


Fig. 1.2. Esquema de los niveles energéticos de un átomo de Silicio con sólo tres átomos vecinos enlazados según la hibridación sp^3 (estado neutro). El cuarto electrón del átomo central ocupa un orbital no enlazante (*enlace no saturado*), separado una energía de correlación U respecto del otro orbital asociado no ocupado. [Adler, 1978].

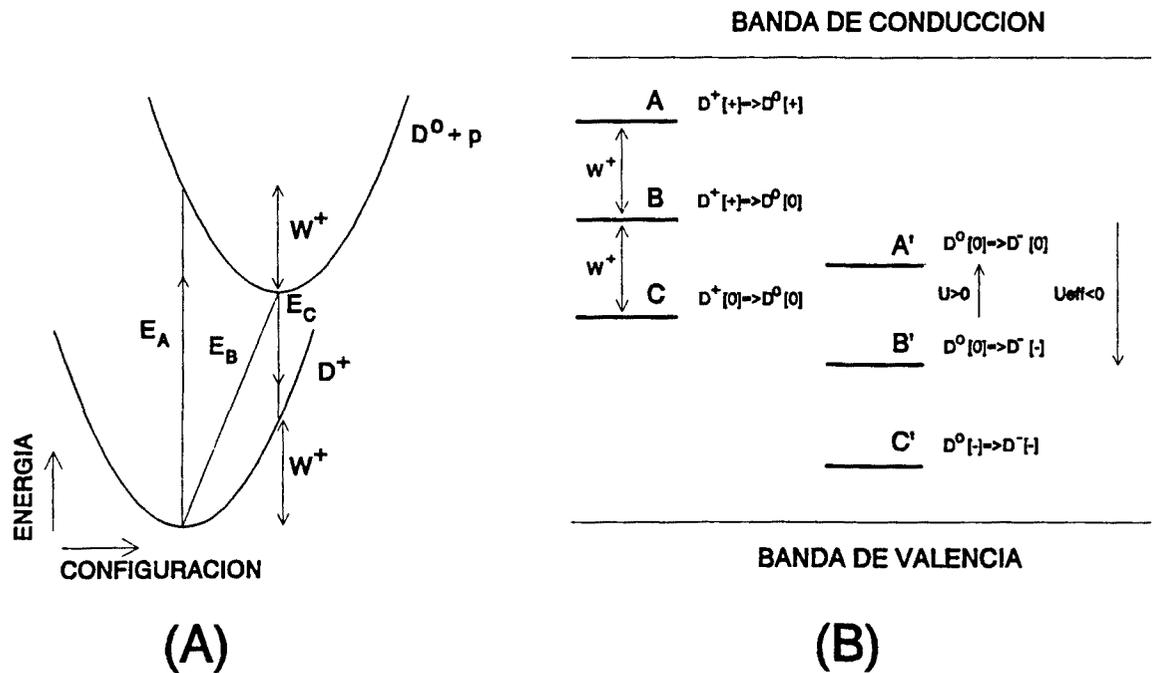


Fig. 1.3.

- (A) Posible diagrama de la energía en función de la configuración local del enlace no saturado en estado positivo (D^+) y en estado neutro (D^0) (en este caso se incluye la energía asociada a la presencia de un hueco en la banda de valencia (BV)). Se muestran las transiciones ópticas, E_A (emisión de un hueco desde D^+ a BV) y E_C (emisión de un hueco desde BV a D^0), y las térmicas, E_B . Podría obtenerse un diagrama similar para las transiciones entre D^0 y D^- .
- (B) Posible diagrama de los 6 niveles energéticos asociados a la ocupación del defecto por uno y dos electrones. Se muestran las transiciones asociadas con cada nivel y las energías de correlación U y U_{eff} . En este caso U_{eff} es negativa (ver texto). [Street & Mott, 1975].

estado del defecto; por ejemplo, en la figura 1.3 lo representamos por $D^q[s]$, donde q es la carga y s es el tipo de configuración.

Energía de correlación efectiva: El valor, y sobre todo el signo, de la *energía de correlación efectiva* acaba determinando el estado de ocupación del defecto, y por lo tanto su estado de carga eléctrica (ver apartado 4.5). Las propiedades electrónicas del material pueden ser muy diferentes (o tener distinta interpretación) según U_{eff} sea positiva o negativa [ver p.e. Stutzmann *et al.*, 1987]. Así, en el caso $U_{eff} > 0$ pueden existir los tres estados de ocupación dependiendo de la posición del nivel de Fermi (E_F): si E_F está por debajo de B (ver fig. 1.3; $B < B'$ si $U_{eff} > 0$), el orbital del defecto está vacío, si E_F está entre B y B' el orbital está ocupado por un electrón y el defecto es neutro, y si E_F está por encima de B' el orbital está ocupado por dos electrones. De esta forma, en todo el rango entre B y B' el

nivel de Fermi puede desplazarse libremente y todos los defectos seguirán en estado neutro (es decir, serán paramagnéticos), con lo que resulta una *densidad de espines* apenas dependiente de la temperatura. En el caso $U_{\text{eff}} < 0$ (es decir, si $B > B'$) la situación es muy diferente. En este caso el centro en su estado neutro (paramagnético) es termodinámicamente inestable y, por lo tanto, en condiciones de equilibrio se presenta como D^+ o D^- . En esta situación, debido a la condición de neutralidad eléctrica, E_F tiende a quedar fijo en $B + U_{\text{eff}}/2$ (esta situación es típica en los semiconductores amorfos calcogenuros [Kastner *et al.*, 1976]).

La existencia de defectos con una energía de correlación negativa en el a-Si:H es todavía motivo de una gran controversia. De hecho, podría hablarse de dos clases de modelos para la estructura electrónica del a-Si:H en lo que al signo de U_{eff} se refiere. En el primero de ellos se consideraría que todos los defectos (tanto los estados de las colas como los *enlaces no saturados*) tienen una U_{eff} positiva [Street & Biegelsen, 1984; Street *et al.*, 1985]. Esta ha sido la idea más aceptada en los últimos años, y constituye uno de los fundamentos del que denominamos *modelo convencional* de la densidad de estados del a-Si:H (ver el Capítulo 6). Las pruebas experimentales, según estos autores, pueden ser:

(1) p.e. la ya mencionada detección por ESR de la señal $g=2.0055$ (la identificación de esta señal con el *enlace no saturado* de silicio parece confirmada [Biegelsen & Stutzmann, 1986]), y además esta densidad de espines es prácticamente independiente de la temperatura. De hecho varía relativamente poco hasta temperaturas cercanas a la temperatura de depósito, lo que parece sugerir $U_{\text{eff}} > kT_{\text{dep}}$.

(2) La medida de la variación de la densidad de espines en función de la posición del nivel de Fermi E_F ⁷ en series de muestras dopadas es consistente con un valor positivo de la energía de correlación efectiva; por ejemplo se ha propuesto: $U_{\text{eff}} \approx +0.4$ eV. [Dersch *et al.*, 1981], $U_{\text{eff}} \approx +0.3$ eV. [Jousse, 1986], o en un análisis más cuidadoso de los datos experimentales de ESR se ha obtenido $U_{\text{eff}} = 0.2 \pm 0.1$ eV. [Stutzmann & Jackson, 1987a]⁸.

(3) Algunos autores afirman que la comparación de la medida de la densidad de estados con otras técnicas experimentales (absorción óptica, DLTS y medidas de capacidad) con los resultados de ESR [Street & Biegelsen, 1984a; Jackson, 1982; Jackson *et al.*, 1985; Johnson & Biegelsen, 1985] demuestra que la gran mayoría de los defectos son neutros (tienen U_{eff} positiva) y, si existen defectos con U_{eff} negativa, su concentración debe ser inferior al error experimental asociado a cada técnica.

⁷ Para $E_F < E_{+10}$ y $E_F < E_{0-}$, no deben existir defectos paramagnéticos (ver apartado 4.5). Debido a que $U_{\text{eff}} = E_{0-} - E_{+10}$ es una magnitud que básicamente describe el estado de ocupación en equilibrio termodinámico, lo más correcto, para estudiar esta cantidad, es utilizar métodos que perturben lo menos posible este equilibrio. Este requisito lo cumple aceptablemente la resonancia de espín electrónica ESR, donde la energía de las transiciones medidas (*desdoblamiento Zeeman*) suele ser mucho menor que la energía térmica [Stutzmann *et al.*, 1987].

⁸ debido a que el número de defectos aumenta con la concentración de dopantes, el valor de U_{eff} , deducido simplemente de la medida de la densidad de espines, es sobrevalorado. Stutzman y Jackson tratan de evitar este problema normalizando respecto la densidad de defectos observada por PDS (Espectroscopía de deplexión fototérmica) que, *en principio*, proporciona la medida de la densidad total de defectos.

La segunda clase de modelos reconoce la presencia de defectos con U_{eff} positiva en el a-Si:H, pero postula que además existen (incluso en mayor concentración) defectos (básicamente *enlaces no saturados*) con U_{eff} negativa [p.e. Adler, 1981; Bar-Yam & Joannopoulos, 1986; Silver *et al.*, 1986]. Según estos autores, el carácter tensionado e inhomogéneo del a-Si:H, con una gran concentración de microcavidades, debe generar barreras de potencial que inhiben o retardan las relajaciones óptimas del *enlace no saturado* permitiendo la existencia de centros en estado neutro *estables*. Según esto, los defectos podrían estar distribuidos en un amplio rango de U_{eff} , cuyo valor mínimo sería negativo. La medida de la densidad de estados en función del nivel de Fermi (2ª prueba experimental en el párrafo anterior) sería sólo una estimación del límite para el valor máximo de U_{eff} [Adler *et al.*, 1986, 1987]. Los cálculos teóricos parecen apoyar esta idea (aunque esto es discutible), de esta forma, en [Bar-Yam & Joannopoulos, 1985, 1986] utilizando técnicas de *super celda* [ver p.e. Ihm *et al.*, 1979] demuestran que, si se permite que el defecto relaje en cada estado de carga (es decir, que adquiera el estado de mínima energía), la energía de correlación efectiva que se obtiene es del orden de -0.2 eV. Si no se permiten estas relajaciones la energía de correlación sería del orden de +0.45 eV.

Las pruebas experimentales de esta última descripción (de hecho, más compleja que la visión anterior) se han basado en la imposibilidad de explicar con el modelo basado en $U_{\text{eff}} > 0$ algunos resultados experimentales observados. Un primer ejemplo, que ya fue discutido anteriormente, consiste en la explicación del amplio rango de valores que se encuentran para la movilidad de los portadores libres según el tipo de experimento realizado [p.e. Silver *et al.*, 1986]. Otro ejemplo, que ha suscitado una importante controversia, tiene que ver con la interpretación de las medidas de la posición *exacta* de los niveles energéticos de los centros D^0 y D^- . Así, en [Adler 1984b] ya se advierte que la posición del nivel D^0 en $E_C - 1.25$ eV. y del nivel D^- en $E_C - 0.9$ eV. [ver, p.e., Amer & Jackson, 1984] es inconsistente con la posición del nivel de Fermi, $E_F = E_C - 0.8$ eV., que se encuentra en estas

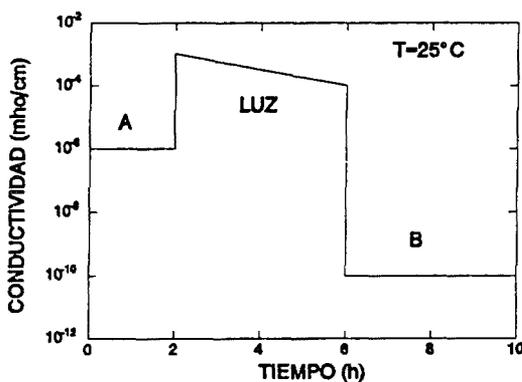


Fig. 1.4.

Conductividad de una muestra de a-Si:H en función del tiempo antes, durante y después de ser expuesta a una radiación luminosa (600-900nm) de 200 mWcm^{-2} [Staebler & Wronski, 1980]

⁹ comunmente, a la energía de transición E_{+0} (ver aparato 4.5; nivel B en la figura 1.3) se asocia al estado D^0 , y la energía E_{0-} al estado D^- , con el fin de poder utilizar una representación según el esquema energético monoeléctrico más habitual.

mismas muestras: en esta situación, el centro D^0 sería térmicamente inestable (ver apartado 4.5). Por último, también se ha sugerido, como otra *prueba* al modelo de $U_{\text{eff}} < 0$, la simplicidad con esta teoría puede explicar el fenómeno de la *metaestabilidad* electrónica del a-Si:H. Esto lo desarrollamos con detalle a continuación.

Modelo de Adler de la metaestabilidad en a-Si:H. La estabilidad de las propiedades electrónicas del a-Si:H ha sido, y es, uno de los mayores problemas que ha dificultado la utilización de las células solares basadas en dicho material en aplicaciones de producción de energía a gran escala. La degradación de las propiedades de un dispositivo p-i-n se ha asociado al llamado *efecto Staebler-Wronski* (SW) [Staebler & Wronski, 1977], quienes observaron por primera vez como la aplicación de luz afectaba de forma significativa las propiedades electrónicas del a-Si:H. En la figura 1.4 se muestra dicho fenómeno: la fotoconductividad y la conductividad de una muestra de a-Si:H, inicialmente con buenas propiedades electrónicas, disminuyen después de ser sometida a una fuerte iluminación durante varias horas. Este resultado se asocia al incremento de la densidad de centros profundos paramagnéticos, y puede eliminarse si se somete la muestra a tratamiento térmico (p.e. 200°C durante 30 minutos). La explicación del origen de dicho fenómeno ha sido, y continúa siendo, objeto de gran interés científico. Adler sugirió que un modelo basado en admitir $U_{\text{eff}} < 0$ para el *enlace no saturado* podría explicar *de forma natural* la aparición de defectos metaestables en el a-Si:H [Adler, 1983]. La hipótesis básica consiste en admitir que en las regiones del a-Si:H con importantes tensiones internas existen centros *aislados* con $U_{\text{eff}} > 0$, mientras que en las zonas menos tensionadas existe una concentración mayoritaria de *pares* D^+-D^- con $U_{\text{eff}} < 0$. Ambos tipos de defectos tienen un comportamiento electrónico diferente. Los primeros, que en condiciones de equilibrio se encuentran básicamente como D^0 , producirían estados energéticos en el centro del gap, con lo que la probabilidad de que un electrón o un hueco atrapado por dicho centro sea reemitido a la respectiva banda disminuye. Es decir los *enlaces no saturados* aislados, en zonas donde existen fuertes tensiones internas, actuarían como *centros de recombinación*. Por otra parte, los centros D^+-D^- , espacialmente próximos y con carga eléctrica no nula en condiciones de equilibrio, producirían estados energéticos próximos a los extremos de las bandas, con lo que actuarían básicamente como *trampas* para los portadores (lo que no debe repercutir en el rendimiento de la fotoconductividad). Sin embargo, en este último caso, el atrapamiento de portadores libres ($D^+ + e^- \rightarrow D^0$ y $D^- + h^+ \rightarrow D^0$) podría involucrar importantes *relajaciones estructurales* en el entorno del defecto y, como consecuencia, la modificación de las propiedades electrónicas de los D^0 formados, que adquirirían $U_{\text{eff}} > 0$ y niveles electrónicos cercanos al centro del gap. Es decir, se habrán generado *centros de recombinación metaestables*. El proceso inverso de recuperación ($2D^0[U_{\text{eff}} > 0] \rightarrow D^+-D^-[U_{\text{eff}} < 0]$) podría verse fuertemente inhibido debido a la aparición de importantes barreras de potencial ($> 1.5\text{eV}$).

Distribuciones de los niveles energéticos del defecto: Es posible proponer un tercer modelo, de alguna forma híbrido de los dos anteriores. La idea consiste en suponer una distribución energética importante para la posición de los estados electrónicos del *enlace no saturado* ($E_{+/0}$ y $E_{0/-} = E_{+/0} + U_{\text{eff}}$), y en admitir que U_{eff} es positiva y varía relativamente poco. De hecho, esto es lo que predice el cálculo teórico de Bar-Yam y Joannopoulos que fue comentado anteriormente (aunque ellos encuentran $U_{\text{eff}} < 0$): en este cálculo, suponiendo diferentes configuraciones *iniciales* para el defecto ("*host distortion*") llega a deducirse que éste no afecta demasiado a la energía de correlación, pero sí a la posición de los niveles en

el gap: p.e. los niveles energéticos llegan a desplazarse hasta 1 eV para variaciones de un 5% de la longitud ideal del enlace SiSi.

La distribución de las energías de transición electrónica ($E_{+/0}$ y $E_{0/-}$) puede permitir que, incluso admitiendo $U_{eff} > 0$, existan en el equilibrio concentraciones importantes de defectos con carga eléctrica no nula [Bar-Yam *et al.*, 1986] (esto dependerá del valor de U_{eff} y de la amplitud del rango energético de la distribución de los niveles del defecto). Obsérvese que, en cambio, si U_{eff} es negativa la distribución de los niveles energéticos no podría explicar la presencia de defectos neutros (ver el apartado 4.5 en el Capítulo 4).

Niveles energéticos del enlace no saturado en el material dopado: Si se admite que el desplazamiento del nivel de Fermi en el a-Si:H dopado permite que los defectos se encuentran mayoritariamente en un único estado de carga, la posición energética del nivel electrónico del defecto en dichos materiales debería poderse determinar de forma *inequívoca* [Branz, 1989]. Por ejemplo, en el material tipo *p* el defecto se encontraría como $D^+[+]$ (donde el signo + entre corchetes vuelve a indicar el estado *relajado* asociado del defecto D^+) y las transiciones electrónicas observadas deberían estar relacionadas exclusivamente con el nivel $E_{+/0}$. En esta situación los experimentos de absorción óptica *sub-gap* sólo permiten observar la transición $D^+ \rightarrow D^0 + h^+$. De igual forma, en el a-Si:H tipo *n*, el defecto se debe encontrar como $D^-[-]$ y las transiciones observadas tendrían que identificarse con el nivel $E_{0/-}$, siendo $D^- \rightarrow D^0 + e^-$ la única transición *óptica* posible. Obsérvese que en el a-Si:H intrínseco, donde en teoría existirá una fracción importante de centros neutros D^0 , la situación es más complicada. En este caso existen dos procesos posibles asociados a la absorción de un fotón de baja energía: $D^0 \rightarrow D^+ + e^-$ y $D^0 \rightarrow D^- + h^+$. Además, como hemos visto en los apartados

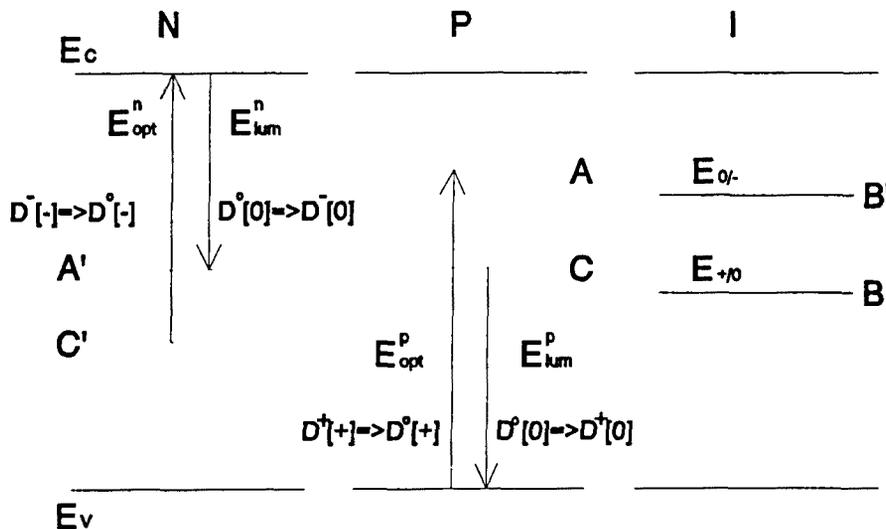


Fig. 1.5. Niveles energéticos del enlace no saturado en el a-Si:H dopado (N y P) y en el a-Si:H intrínseco (I). En el caso del material dopado se indican las transiciones instantáneas posibles, y en el intrínseco las transiciones termodinámicas. (En el texto se indican los valores numéricos).

anteriores, no resulta nada evidente que en el material intrínseco el defecto se encuentre exclusivamente como D^0 , con lo que no sería extraño que también tuvieran un peso significativo las transiciones correspondientes al defecto en estado D^+ y D^- .

En [Branz, 1989] se hace una revisión detallada de los principales resultados obtenidos en material dopado. Branz llega a la conclusión de que los valores que se presentan en la tabla I son representativos de la globalidad de los resultados experimentales. Obsérvese que se distingue entre las medidas de absorción óptica y las de fotoluminiscencia (ambas, como ya hemos indicado -ver fig. 1.3-, involucran, muy probablemente, estados finales excitados). En medidas de DLTS se obtienen energías intermedias, que deben corresponder a las verdaderas *transiciones termodinámicas* $E_{+/0}$ y $E_{0/-}$. En la fig. 1.5 se muestran los niveles energéticos en el diagrama de bandas. Puede observarse algo sorprendente: si se admite que la posición energética de los niveles no varía con el dopaje, entonces: $E_{+/0} > E_{0/-}$, es decir U_{eff} es negativa.

Niveles energéticos del enlace no saturado en el material intrínseco: Como ya se ha discutido: resulta mucho más complicado identificar las transiciones electrónicas del defecto cuando el material no está dopado. Sin embargo el análisis de la mayoría de los resultados de *transporte* eléctrico (ver por ejemplo: SCLC [Schauer & Kocka, 1985], TOF [Conrad & Schiff, 1986] y medidas de conductividad y fotoconductividad DC [Smith & Wagner, 1987]) parecen ser consistentes con $E_C - E_{+/0} \approx 0.9$ eV. y $E_C - E_{0/-} \approx 0.5$ eV. En la figura 1.5 se puede comparar con los resultados obtenidos en material dopado.

Resumen y discusión: En lo expuesto hasta ahora se han puesto de manifiesto algunas de las controversias en el estudio fundamental del a-Si:H, como son el signo de U_{eff} y la posición exacta en el gap de los niveles de energía electrónica del *enlace no saturado*. Los resultados experimentales evidencian la existencia de una concentración importante de defectos con U_{eff} positiva. La presencia de defectos con $U_{eff} < 0$ resulta más difícil de comprobar experimentalmente, aunque los cálculos teóricos más sofisticados parecen justificar un signo negativo para U_{eff} ¹⁰. Por otra parte, la determinación de los niveles energéticos del defecto en el material dopado (en los que las transiciones electrónicas son más fáciles de interpretar) parece contradecir la idea de una energía de correlación positiva. Por ejemplo, si se admitiese que no hay efectos de relajación, los resultados de absorción óptica

Experimento	Energía (eV)
E_{opt}^n	1.1
E_{lum}^n	0.8
E_{opt}^p	1.3
E_{lum}^p	0.9

TABLA I. Sumario de las energías experimentales de los niveles energéticos del *enlace no saturado* en el a-Si:H dopado (ver fig. 1.5) [Branz, 1989]

¹⁰ sin embargo, en [Smith & Wagner, 1988] se advierte que la geometría utilizada en el cálculo de Bar-Yam y Joannopoulos se sobrevalora la relajación del defecto: al suponer el átomo de Si asociado al defecto justo en el centro de la celda que forma la *red infinita* -en el cálculo basado en la técnica de *super-celda* que estos autores realizan.

indican un valor de ~ -0.7 eV! [Adler, 1984b]. Si se tiene en cuenta que las transiciones ópticas son *verticales* este valor se reduce a -0.2 eV (ver fig. 1.5: [Branz, 1989]), que sigue siendo negativo.

La solución de esta incompatibilidad de resultados debería implicar la revisión del *modelo convencional* de la densidad de estados en el *a*-Si:H. En particular, debe revisarse la idea de que la posición energética de los niveles de los defectos no se altera con el dopaje. Se han propuesto dos posibles modelos¹¹, en ambos se admite que la energía de correlación efectiva del *enlace no saturado* es positiva:

(a) la primera propuesta postula que la incorporación de átomos dopados conlleva la creación de defectos de signo opuesto al de la impureza (D^- en *a*-Si:H tipo *n* y D^+ en tipo *p*), los cuales experimentan la atracción Coulombiana con la impureza ionizada ("*Intimate Pairs*"). La energía extra debida a esta mútua atracción hace que los niveles energéticos correspondientes se localicen en posiciones más profundas (respecto a los respectivos bordes E_C y E_V) que los niveles de un centro aislado habitual [Kocka, 1987; Kocka *et al.*, 1989]. En [Winer, 1989] se critica esta explicación: se indica que el grado de atracción debería estar muy ligado a la química particular del dopante y, por lo tanto, no explicaría el que se halla observado el mismo efecto de desplazamiento en otros casos donde la química del dopante es sustancialmente diferente (o incluso en casos donde estos están totalmente ausentes): por ejemplo en *a*-Si:H dopado con Li intersticial [Pierz *et al.*, 1989], en superficies oxidadas de *a*-Si:H [Winer & Ley, 1988], o en estructuras MIS de *a*-Si:H bajo polarización eléctrica [Jackson & Moyer, 1987]).

(b) el segundo modelo parte de la idea, que ya se comenzó a discutir, según la cual la naturaleza amorfa del *a*-Si:H podría generar una distribución importante de las energías electrónicas del *enlace no saturado* (o de un *posible enlace no saturado*). En segundo lugar, se introduce el concepto de *equilibrio químico* en *a*-Si:H, según el cual: la probabilidad de una configuración determinada en generar un defecto puede depender de procesos que se realizan en condiciones de equilibrio termodinámico. En otras palabras, se supone que existe una distribución *virtual* de defectos ("*defect pool*"), la cual depende del grado de desorden de la red amorfa, entre los que el sistema puede escoger para minimizar su energía libre [Bar-Yam *et al.*, 1986; Smith & Wagner, 1987a, 1988]. En este equilibrio intervienen muy activamente los portadores de carga y por lo tanto la posición del nivel de Fermi E_F . De hecho, como se discutirá en el próximo apartado, existe una importante evidencia experimental de la estrecha relación entre los portadores (o exceso de portadores) y la concentración de defectos. Ahora, se propone que no sólo la concentración de defectos es función de E_F , sino que también lo es su distribución energética. En [Winer, 1989] y más recientemente en [Schumm & Bauer, 1991] se demuestra como esta dependencia justificaría el desplazamiento observado de los niveles energéticos del *enlace no saturado* en el material dopado.

¹¹ sin embargo, en [Balagurov, 1987] se sugiere una tercera posibilidad: la controversia podría resolverse con sólo reconocer que las transiciones ópticas son verticales (con desplazamientos de 0.25-0.4 eV entre las diferentes configuraciones, relajadas y no relajadas, del *enlace no saturado*) y considerando un gap de 2.0 eV.

1.2 NATURALEZA TERMODINAMICA DE LA DISTRIBUCION ENERGETICA DE DEFECTOS EN EL SILICIO AMORFO.

1.2.1. Creación de defectos en el a-Si:H.

Aunque parece obvio que las propiedades del a-Si:H deben ser sensibles a la técnica particular de depósito y a los parámetros tecnológicos utilizados en su síntesis, en los últimos años ha surgido una nueva visión que relaciona las propiedades de dicho material con consideraciones basadas en procesos de equilibrio termodinámico. Este nuevo punto de vista, hasta cierto punto sorprendente si se tiene en cuenta que el a-Si:H es depositado en condiciones muy apartadas del equilibrio termodinámico, ha sido motivado por la observación de nuevos resultados experimentales y, sobre todo, ante la posibilidad de un nuevo enfoque que unifique y explique muchas de las viejas controversias sobre la estructura electrónica del a-Si:H. De hecho ya se habla de un *modelo de equilibrio químico* (o *modelo termodinámico*), según el cual la estructura electrónica del a-Si:H sería el resultado de procesos de equilibración termodinámica (a través de auténticas reacciones químicas en *estado sólido*) entre configuraciones particulares de la red amorfa (defectos, enlaces SiSi débiles, enlaces SiH y configuraciones con átomos dopantes). Por otra parte, la observación experimental sugiere que dicho equilibrio, que debe establecerse a temperaturas suficientemente altas, involucra muy directamente a los portadores de carga y, por lo tanto, debe depender de la posición del nivel de Fermi. Esto puede tener implicaciones importantes en el análisis de la operación de las células solares *p-i-n* de a-Si:H, donde comunmente se ha supuesto que la variación de la posición del nivel de Fermi con la profundidad, en la zona intrínseca, sólo afecta al grado de ocupación de la distribución *uniforme* de defectos.

El mecanismo de dopaje en a-Si:H [Street, 1982]: El primer paso fue dado por Street en 1982 con el fin de explicar el mecanismo que permite dopar el a-Si:H. Su teoría, que a continuación se describe, ya contiene las ideas básicas del *modelo de equilibrio termodinámico* para los defectos en este material.

En principio, puede resultar paradójica la posibilidad de dopar un material amorfo. Mott había señalado que en ausencia de tensiones importantes en la red covalente amorfa, el estado de mínima energía debe quedar determinado por la química local [Mott, 1967]. Esta idea se refleja en la aplicación de la regla del *octeto* o regla $8-N$, es decir, cada átomo debe tener tantos enlaces como electrones de valencia (concretamente $8-N$ para $N > 4$, N para $N < 4$, donde $N = \text{valencia del átomo}$)¹². Así, en una red amorfa, el fósforo y el boro deberían estar enlazados a 3 átomos (P_3 , B_3) y no actuarían como dopantes. Sin embargo, esta regla, que explica la ausencia de dopaje en algunos semiconductores amorfos, por ejemplo en los calcogenuros, no debe ser válida para el caso del a-Si:H, donde se ha

¹² en otras palabras: las coordinaciones de los átomos varían para maximizar la energía de enlace, manteniendo llenos los orbitales enlazantes σ y vacíos los antienlazantes σ^* . [Robertson, 1984]

comprobado que pueden existir dopantes en configuración sustitucional (P_4 , B_4) [Spear & LeComber, 1975]. No obstante, el dopado del a-Si:H sigue un comportamiento peculiar que lo diferencia de los materiales cristalinos. Por ejemplo, el a-Si:H dopado no es nunca degenerado: incluso para muy altas concentraciones de dopantes, las medidas de conductividad DC indican que el nivel de Fermi se aproxima como mucho a 0.2-0.3 eV de del borde de la banda de conducción o valencia [Spear & LeComber, 1975; Müller *et al.*, 1986a]). Tampoco se ha observado nunca la señal ESR que corresponde al estado neutro paramagnético del dopante: lo que debe indicar que éste se encuentra básicamente en estado ionizado (*activo*) [Dersch *et al.*, 1981].

Para explicar esta situación, R.A. Street propone dos ideas [Street, 1982]:

(1) en los semiconductores del tipo del a-Si:H se debe verificar una regla *8-N modificada*, que consiste en la aplicación de la regla *8-N* al átomo ionizado. Por ejemplo, aunque un átomo de fósforo neutro (P^0) tiene cinco electrones de valencia y debe tener coordinación tres (P_3^0), un átomo de fósforo ionizado tiene, de hecho, sólo cuatro electrones de valencia y le debe corresponder una coordinación cuatro (P_4^+).

(2) la posición del nivel de Fermi E_F (que determina el estado de ocupación de la impureza) no puede acercarse al nivel energético de la impureza pues, según la idea anterior, el estado ocupado P_4^0 violaría la regla *8-N*. Street propone, como mecanismo que impide la neutralización electrónica de los estados positivos P_4^+ , la creación simultánea de defectos compensadores (D^-) capaces de aceptar la carga del dopante activo. En otras palabras, la presencia de los niveles energéticos del defecto, capaces de aceptar la carga del dopante, contribuye a disminuir el coste energético que supone al sistema la incorporación simultánea del defecto y el dopante activo [Smith & Wagner, 1988]. Un aspecto importante de esta idea, es que la conexión entre dopantes y defectos se realiza de forma indirecta a través de la posición del nivel de Fermi, al contrario que en otros modelos en los que dopante activo y defecto están íntimamente ligados (ver p.e [Adler, 1978]).

Por lo tanto, el dopado del a-Si:H sería un proceso *auto-limitado*, en el sentido de que la *eficiencia de dopado* disminuye a medida que E_F se acerca a los bordes de movilidad. Las ideas anteriores pueden expresarse en forma de una *reacción química*. Por ejemplo, para el caso del fósforo:



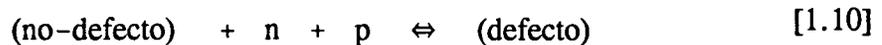
donde Si_3^- es el defecto D^- .

Street va todavía más lejos, y sugiere que esta reacción se realiza en condiciones de equilibrio químico (concretamente, propone que dicho equilibrio tiene lugar durante el crecimiento del material). Según esta hipótesis, sería válido aplicar la *ley de acción de masas* a [1.8]. Esto permite deducir la dependencia de la concentración de defectos y la eficiencia de dopaje con la concentración de dopante: si n es la concentración de P_4^+ y N_0 la concentración total de átomos de fósforo y suponemos $n \ll N_0$, la eficiencia de dopaje (η) podrá expresarse como:

$$\eta = n/N_0 \propto 1/N_0^{1/2} \quad [1.9]$$

este resultado es confirmado por datos experimentales [p.e. Street *et al.*, 1981, Jackson & Amer, 1982].

Sumario de los procesos de creación y desaparición de defectos en el a-Si:H: Además del dopado, existen otros fenómenos que implicarían algún tipo de conexión entre las concentraciones de portadores y la estructura electrónica del silicio amorfo. En [Smith & Wagner, 1988] se hace una revisión de los fenómenos observados en el a-Si:H que podrían justificar la existencia de una *reacción química* del siguiente tipo:



donde n y p son las concentraciones de portadores libres, "*defecto*" hace referencia al *enlace no saturado*, y "*no-defecto*" a las posibles configuraciones de la red susceptibles de originar dicho dicho defecto:

(1) En primer lugar, y como acabamos de comentar, el aumento de la densidad de defectos al dopar el material. Este aumento se produce, como hemos visto, según la raíz cuadrada de la concentración *total* de dopantes [Street, 1982].

(2) La observación del *efecto Staebler-Wronski* [Staebler & Wronski, 1977]: es decir, el fenómeno de la degradación de las propiedades de transporte eléctrico del a-Si:H cuando éste es sometido a una iluminación prolongada, y que es asociado a la creación de centros de defecto profundos. Este proceso presenta una energía de activación térmica débil, $E_{\text{act}} \approx 0.1$ eV. [Stutzman *et al.*, 1985; Pankove & Berkeyheiser, 1980]. Algunos resultados sugieren que la iluminación no es imprescindible para que se produzca el efecto SW. Por ejemplo, el hecho de que las células solares *p-i-n* polarizadas eléctricamente en sentido inverso se degraden más lentamente [Staebler *et al.*, 1981], o la degradación de estos mismos dispositivos en ausencia de luz y bajo polarización eléctrica en sentido directo, parece indicar que sólo es necesario el exceso de portadores para que se produzca el efecto SW.

(3) La reversibilidad del *efecto Staebler-Wronski*: a temperaturas suficientemente elevadas ($\approx 200^\circ\text{C}$) y en oscuridad, una muestra degradada puede recuperar su estado inicial en pocos minutos (≈ 30). Este proceso tiene una energía de activación térmica elevada, $E_{\text{act}} = 0.9-1.1$ eV [Stutzman *et al.*, 1985, 1986; Jackson *et al.*, 1986].

(4) La degradación de estructuras *p-i-n* y *p-i-p* polarizadas eléctricamente en sentido directo, es decir, sometidas a inyección de portadores [Staebler *et al.*, 1981; Nakamura *et al.*, 1983; Krühler *et al.*, 1984].

(5) El aumento de la eficiencia de las células solares *p-i-n* sometidas a tratamiento térmico y polarizadas eléctricamente en sentido inverso (en oscuridad), es decir, extrayendo portadores de la zona intrínseca [Swartz, 1984; Krühler *et al.*, 1984a].

(6) El desplazamiento de la *tensión umbral* en transistores de a-Si:H fuertemente polarizados, es decir, induciendo un estado importante de *acumulación* o *inversión* en el *canal* intrínseco. Este proceso también está activado térmicamente $E_{act} \approx 0.9$ eV, y es reversible al elevar la temperatura [Hepburn *et al.*, 1986; Berkel & Powell, 1987; Powell *et al.*, 1987; Schropp & Verwey, 1987; Jackson & Moyer, 1987; Jackson & Kakalios, 1988].

De esta forma, en (1), (2), (4) y (6), la perturbación (n y p) implicaría que el equilibrio de la reacción [1.10] se desplace hacia la derecha, mientras que en (5) el sentido es inverso. (3) supondría la vuelta al punto de equilibrio inicial, una vez suprimida la perturbación.

Mecanismos microscópicos de formación de defectos: Descartando la posibilidad de procesos cuyo resultado *neto* sea la rotura de un enlace SiH - ya que no se ha observado la señal ESR que debería producir el hidrógeno atómico *libre* en el a-Si:H¹³ - podría hablarse de dos modelos generales para explicar el mecanismo microscópico que subyace en la reacción [1.10]:

- El primero de ellos, que ya fue discutido en el apartado anterior, se basa en asignar una energía de correlación efectiva negativa al defecto. En este caso la configuración "*no defecto*", en la reacción [1.10], se identificaría con los pares D⁻-D⁺ que generan estados localizados poco profundos. El atrapamiento de portadores y la posterior relajación favorecería la creación de centros profundos D⁰. [Adler, 1983].

- En el segundo modelo se acepta que el resultado neto de un proceso de creación de defectos debe ser la rotura de un *enlace débil SiSi* [p.e. Elliot, 1979; Dersch *et al.*, 1980; Morigaki *et al.*, 1980; Stutzmann, 1987b]. Obsérvese que un enlace débil SiSi genera, al igual que los centros D⁻-D⁺, estados localizados cerca de los bordes de movilidad. De alguna forma, esta descripción es formalmente equivalente a la anterior.

La mayoría de los modelos microscópicos, en particular los que constituyen la base de la *teoría química* o *termodinámica* para los defectos en el a-Si:H, se han basado en el concepto de la rotura del enlace SiSi débil. Quizás el atractivo de esta idea surge de la relativa sencillez con que el hidrógeno puede incorporarse en un esquema microscópico de rotura de enlaces. Existen múltiples resultados experimentales que apoyan la idea de que el hidrógeno puede desempeñar un papel esencial en la *naturaleza vítrea* del a-Si:H (ver p.e. [Kakalios & Jackson, 1988]). En los apartados que siguen se utilizará básicamente esta descripción.

¹³ Obsérvese que con esta afirmación se está descartando la posibilidad de que la rotura del enlace SiH se realice mediante la formación de moléculas de H₂ (en este caso, se ha argumentado que la reversibilidad del efecto SW implicaría la disociación del H₂ y esto es altamente improbable [Stutzmann *et al.*, 1985]). En contra de esta idea general, en [Sardin & Morenza, 1990] se defiende un mecanismo de generación y "*annealing*" de defectos basado en la creación y disociación de moléculas de H₂: estos autores justifican que es posible la disociación del H₂ cuando este se encuentra atrapado en las microcavidades del a-Si:H, cuyas paredes deberían ser altamente reactivas debido a la presencia de *enlaces no saturados*.

El nuevo enfoque en el análisis de la estructura electrónica del a-Si:H: independientemente de cualquier mecanismo microscópico, el análisis unificado de las observaciones experimentales sugiere que la reacción general [1.10] se debe realizar en condiciones de *equilibrio químico*. Esta idea contrasta con la visión más habitual que considera al a-Si:H como un sólido muy apartado de la situación de equilibrio, y cuya estructura está básicamente determinada por los procesos que tienen lugar durante su crecimiento. En este mismo sentido, la hipótesis más aceptada hasta ahora ha sido suponer que durante el crecimiento se originan definitivamente los *defectos estables* y las configuraciones particulares donde podrán generarse los *defectos metaestables*.

Ahora se propone una nueva visión que consiste en admitir que el material es capaz de minimizar su energía libre mediante procesos reversibles de creación de defectos. Estos procesos pueden expresarse como reacciones *químicas* en fase sólida entre los portadores y los enlaces de la red amorfa. Las reacciones, que son activadas térmicamente, pueden tener lugar en todo momento, no sólo durante el crecimiento del material. No existe una distinción esencial entre *defectos estables* y *metaestables*: sólo varía la cinética particular de las reacciones implicadas [Redfield, 1987]. En otras palabras, se sugiere un comportamiento más similar al de los *vidrios*. La estructura electrónica, en *equilibrio* a altas temperaturas, queda *congelada* a cierta temperatura T^* que puede depender de la velocidad concreta de enfriamiento [Smith-Wagner, 1985].

Por ejemplo, en una primera aproximación, la concentración de defectos N_D seguiría una ley del siguiente tipo:

$$N_D = N_0 \exp[-U_D / KT^*] \quad [1.11]$$

donde U_D sería la *energía de formación del defecto*, N_0 podría ser la concentración de localizaciones particulares susceptibles de generar el defecto, y T^* es la temperatura a la que tiene lugar el equilibrio.

Un análisis más riguroso debería especificar las diferentes especies que intervienen en el equilibrio (enlaces SiSi débiles, enlaces SiH, defectos, portadores...) y las *reacciones químicas* que relacionan sus concentraciones macroscópicas. La estimación de las energías de dichas reacciones debe permitir el cálculo de las *constantes de equilibrio* y, en consecuencia, la obtención de resultados cuantitativos (que pueden ser contrastados con la observación experimental).

La teoría del *modelo de equilibrio químico o termodinámico* para el a-Si:H ha sido desarrollada independientemente por diferentes autores [Müller, 1986; Bar-Yam *et al.*, 1986a; Smith & Wagner, 1985, 1987a, 1989; Kelires & Tersoff, 1988]. Los modelos se diferencian básicamente en la complejidad de las aproximaciones utilizadas. En la siguiente sección se desarrollan conceptos necesarios para abordar esta problemática. Así, en primer lugar se describirán las ecuaciones generales propuestas por Müller, que suponen una generalización de la teoría de Street y permiten (sin entrar en detalles de mecanismos microscópicos, ni en la posible distribución emergética de los defectos y centros generadores) explicar cualitativamente todos los procesos apuntados anteriormente. Después se expondrá el enfoque termodinámico de Smith-Wagner que introduce nuevos e importantes elementos

de análisis, como por ejemplo la distribución energética de los enlaces débiles SiSi, que se traduce en la distribución de las energías de formación del defecto. También se analizará el efecto de las concentraciones de portadores, o la posición del nivel de Fermi, en la energía de formación del defecto. Por último consideraremos la posibilidad de la distribución energética de los defectos *virtuales*, es decir de todos los que *pueden* ser generados. Esto da origen a la reciente teoría del "defect pool" que, como hemos visto, era capaz de explicar la posición de los niveles energéticos de los defectos en el material dopado.

1.2.2. Teoría del equilibrio químico en el a-Si:H.

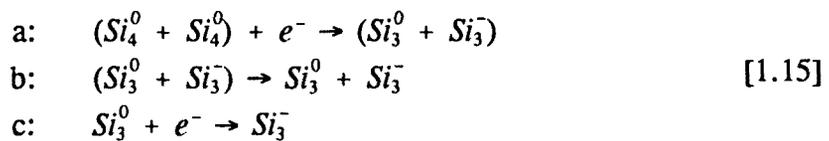
Reacciones químicas generales - Modelo de Müller: En 1986, Müller, partiendo de las ideas de Street, indica que la regla 8-*N* debe aplicarse también a los estados localizados *ionizados* de las colas de las bandas. Como ya hemos visto, estos estados localizados se asocian a enlaces SiSi débiles (los de la banda de valencia a los orbitales σ -enlazantes, y los de la banda de conducción a los orbitales σ^* -anitenlazantes). Cuando un portador es atrapado en alguno de estos estados se produce una violación de la regla 8-*N* para los átomos Si₄ del enlace. Como consecuencia, según Müller, se deben inducir reacciones de reestructuración de la red que implicarían la rotura del enlace. La idea básica vuelve a ser la existencia de un *mecanismo de relajación intrínseco* que genera *enlaces no saturados* según la posición del nivel (o pseudo-nivel) de Fermi. Müller propone las siguientes reacciones químicas generales [Müller 1986,1988]:



donde Si₄^{0,ct} y Si₄^{0,v} representan átomos de Si neutros, con coordinación 4, que generan los estados localizados de la cola de la banda de conducción y valencia respectivamente. Simultáneamente, debe producirse la reequilibración de los defectos de acuerdo con:



Las reacciones [1.12-1.14] deben interpretarse como el resultado neto de una secuencia de reacciones *electroquímicas* que describen más concretamente la interacción microscópica de los portadores con el enlace débil. Por ejemplo, puede suponerse la siguiente secuencia [Müller, 1986]:



donde los paréntesis encierran átomos vecinos: (a) representa la interacción de un electrón con un enlace débil SiSi, el electrón es atrapado en un estado de la cola de la banda de

conducción provocando un *enlace no saturado* en estado neutro y otro cargado negativamente, posteriormente, (b), se produce la difusión del *enlace no saturado* neutro, que acaba, (c), atrapando un electrón. Puede verse que el resultado global es equivalente a la reacción [1.12].

El mecanismo de dopado también se explicaría a través de una reacción química, por ejemplo para el fósforo:



esta reacción combinada con [1.12] no es más que el mecanismo de dopaje propuesto por Street.

A partir de [1.12-1.14] es posible relacionar la densidad de portadores $n=[e^-]$ y $p=[p^+]$ (se supone que los portadores libres termalizan con los portadores atrapados) con la concentraciones de defectos y las concentraciones de enlaces débiles SiSi:

$$[Si_4^{0,c}][e^-]/[Si_3^-] = K_n \quad [1.17]$$

$$[Si_4^{0,v}][e^+]/[Si_3^+] = K_p \quad [1.18]$$

$$[Si_3^+][Si_3^-]/[Si_3^0]^2 = \frac{1}{4} e^{-U_{\sigma}/kT} \quad [1.19]$$

K_n y K_p son las constantes de equilibrio de las reacciones globales [1.12, 1.13], que dependerán del mecanismo microscópico particular.

De esta forma, el modelo del equilibrio químico propuesto por Müller es capaz de explicar cualitativamente todos los fenómenos de creación y desaparición de defectos mencionados en el apartado anterior. A continuación se introducen nuevos conceptos que han permitido un análisis más cuantitativo de dichos fenómenos.

Energía de formación de defectos - modelo de Smith y Wagner: Según los principios de la termodinámica, en una situación de equilibrio la *energía libre* del sistema, $G=H-T \cdot S$, debe ser mínima. Smith y Wagner, en un primer modelo, utilizaron este concepto para deducir la concentración de defectos (neutros) en equilibrio térmico en el a-Si:H. Así, en un sistema con N enlaces, de los cuales M se rompen (produciendo 2M *enlaces no saturados*), la entropía S puede aproximarse por $-kN \ln[x]$ (donde k es la constante de Boltzmann, y $x=M/N$). La energía libre del sistema será $G=xNU+kTN \ln[x]$, donde U es el coste energético de la rotura del enlace, es decir, es la *energía de formación del defecto*. De esta forma, puede comprobarse que la energía libre G resulta mínima para la concentración $x=x^*=e^{-1}e^{-U/kT}$. Por lo tanto, determinando la energía de formación U, podrá deducirse la concentración de defectos en equilibrio térmico: $N_D=4N_{Si}x^*$ (donde N_{Si} es la densidad atómica de Si) [Smith & Wagner, 1987a].

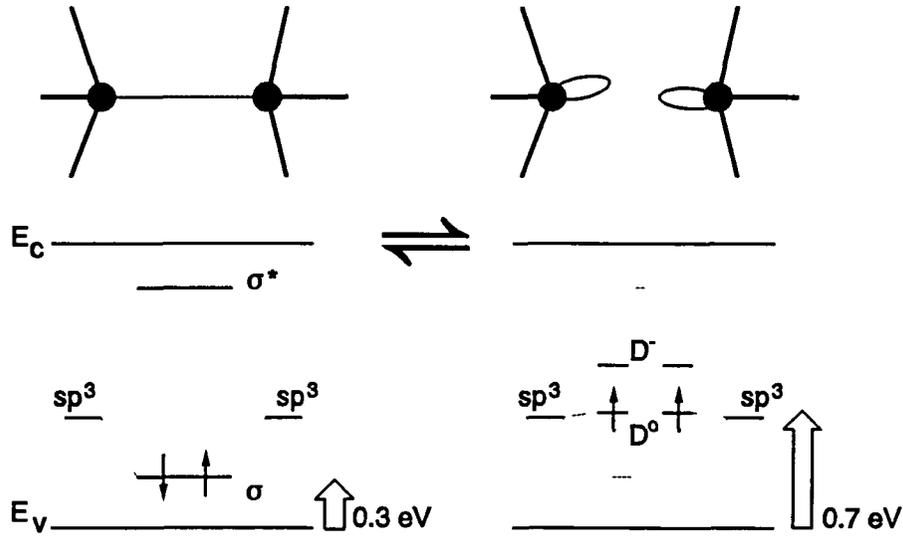


Fig. 1.6. Conversión de un enlace débil SiSi (A) en dos *enlaces no saturados* (B). En la parte inferior puede observarse el cambio de la energía electrónica en el caso de que el estado inicial del enlace sea neutro y no excitado (2 electrones en el orbital enlazante y ninguno en el antienlazante).

Sin embargo, estos mismos autores advierten que el cálculo anterior no es realista [Smith & Wagner, 1987a, 1988], pues implícitamente se supone que los defectos pueden producirse en *cualquier* enlace del sistema con un mismo coste *entálpico* U . Esto contradice la idea de que sólo una fracción de los centros precursores (p.e. enlaces *débiles* SiSi) son susceptibles de generar defectos, y más aún si se supone que la energía de formación del defecto depende de dicho centro precursor. En esta misma referencia se propone otra aproximación para el cálculo de la densidad de defectos, donde se considera *explícitamente* la distribución de enlaces débiles SiSi y se tiene en cuenta que la energía U de formación puede depender de la energía del enlace SiSi. Se propone que la concentración de defectos es una *fracción de Boltzmann* ($F(U) = \exp[-U/kT]$), de la concentración de enlaces SiSi implicados. La densidad total se obtendrá integrando sobre toda la distribución energética de enlaces SiSi débiles $g_v(E)$:

$$N_D = \int_{E_v}^{E_c} g_v(E) \exp[-U(E)/kT] dE \quad [1.20]$$

donde U depende de la energía E asociada al enlace débil SiSi, y se supone que para $U(E) < 0$ todos los enlaces SiSi débiles se rompen.

La estimación de la energía U de formación del defecto es esencial para obtener resultados cuantitativos. Una aproximación consiste en considerar la diferencia energética

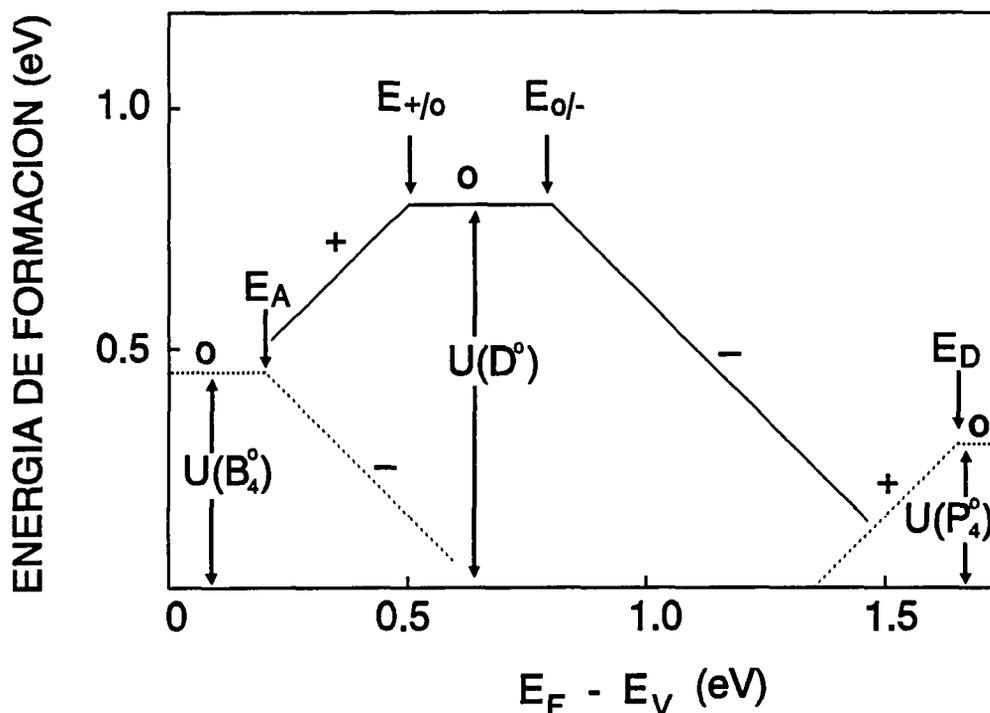


Fig. 1.7. Energías de formación de defectos de coordinación y de dopantes en configuración sustitucional, en función de la posición del nivel de Fermi (ver texto).

monoelectrónica entre el estado final, después de romperse el enlace¹⁴, y el inicial [Heine, 1980]. Esto conlleva la hipótesis de que las otras energías implicadas (p.e. la iónica y de relajación) son despreciables. Dicha aproximación constituye uno de los fundamentos del modelo *microscópico* propuesto por Stutzmann para explicar la generación de defectos del a-Si:H mediante la rotura de enlaces SiSi débiles [Stutzmann, 1987]. En la figura 1.6 se muestra esta idea: de acuerdo con el diagrama energético representado, el proceso de generación de dos *enlaces no saturados*, según $2\text{Si}_4^0 \rightarrow 2\text{Si}_3^0$, implicaría +0.8 eV¹⁵. De esta forma, ha resultado habitual en las teorías del *equilibrio químico* en a-Si:H aproximar la

¹⁴ Obsérvese que la energía de formación dependerá de si en el proceso de la rotura del enlace se originan uno o dos defectos.

¹⁵ en el modelo propuesto por Stutzmann para explicar la degradación del a-Si:H (ver fig. 1.6), se consideran los estados excitados del enlace SiSi (es decir, diferentes del estado 0: con dos electrones en el orbital enlazante σ) para determinar las energías de formación de los defectos metaestables. Por ejemplo, si se considera el estado 0^* (un electrón en σ^* y otro en σ ; el enlace continúa con carga 0), entonces la rotura del enlace (formando un Si_3^+ y un Si_3^-) implica, de acuerdo con la fig. 1.6, una energía de -0.1 eV. El posterior atrapamiento de un electrón y un hueco, produciría una energía total para la formación del defecto de -0.4 eV. Es decir, en esta situación la formación del defecto es favorable (igualmente se pueden considerar los demás casos 1^+ , 1^- , 2^+ y 2^- [ver Müller, 1988]). Hay que observar que es necesario otro mecanismo (¿movimiento de hidrógeno?) para que estos *enlaces no saturados* se separen y no vuelvan a reconstruir espontáneamente el enlace SiSi.

energía de formación del defecto *neutro* por la siguiente expresión [ver p.e. Street & Winner, 1989; Shumm & Bauer, 1991]:

$$U(D^0) = E(D^0) - E \quad [1.21]$$

donde $E(D^0)$ es la energía de transición $E_{+/0}$ (ver el apartado 4.5), y E es la energía del estado localizado de la cola de la banda de valencia originado por el enlace débil SiSi.

Dependencia de las energías de formación del defecto con la posición del nivel de Fermi: Como ya se ha comentado, una de las hipótesis básicas en el modelo de Street para explicar el mecanismo de dopaje en a-Si:H, y en la generalización propuesta por Müller [1.12-1.14], consiste en admitir una estrecha relación entre la creación de los defectos con carga eléctrica y la posición del nivel de Fermi. De hecho, esta idea ya ha sido utilizada, por ejemplo, para explicar la "*solubilidad*" de impurezas cargadas en materiales cristalinos (p.e. Cu en germanio [Shockley & Moll, 1960]). La relación entre el nivel de Fermi y la creación de defectos puede reflejarse en las energías de formación: la presencia de portadores de carga libres favorece la creación de defectos con carga eléctrica debido a la reducción de la energía de formación gracias a la energía *ganada* por desplazar portadores desde el nivel de Fermi al nivel del defecto. Esto puede expresarse según las siguientes relaciones:

$$U(D^-) = U(D^0) - [E_F - E_{0/-}] \quad [1.22]$$

$$U(D^+) = U(D^0) - [E_{+/0} - E_F] \quad [1.23]$$

donde $U(D^0)$, $U(D^-)$ y $U(D^+)$ son las energías de formación del defecto en los diferentes estados de carga, $E_{+/0}$ y $E_{0/-}$ son las energías de transición electrónica (termodinámica) del defecto, y E_F es el nivel de Fermi¹⁶.

Volviendo de nuevo a la teoría de Street y a los mecanismos de dopado en el a-Si:H, podrían deducirse relaciones similares entre la energía de incorporación del dopante en configuración substitucional en estado ionizado y en estado neutro:

$$U(B_4^-) = U(B_4^0) - [E_F - E_A] \quad [1.24]$$

$$U(P_4^+) = U(P_4^0) - [E_D - E_F] \quad [1.25]$$

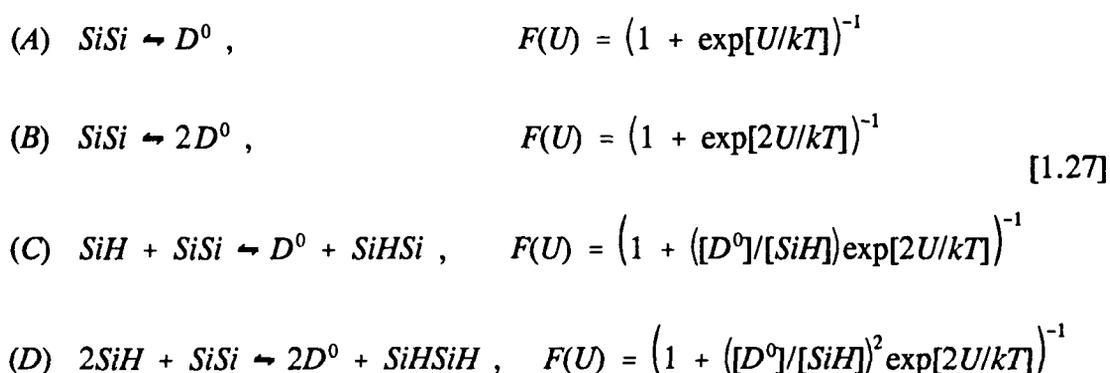
donde $U(B_4^0)$, $U(B_4^-)$, $U(P_4^0)$ y $U(P_4^+)$ son las energías de incorporación en estado substitucional del boro y el fósforo para diferentes estados de carga, y E_A y E_D son los niveles energéticos respectivos. Sumando [1.22] y [1.25] puede obtenerse la energía total de formación del par $D^-P_4^+$:

¹⁶ En [Bar-Yam *et al.*, 1986] ya se introduce explícitamente esta dependencia para calcular la densidad de defectos en equilibrio a T^* .

$$U(D^- + P_4^+) = U(D^0) + U(P_4^0) - [E_D - E_{0-}] \quad [1.26]$$

de esta forma, de acuerdo con el modelo de Street, la presencia de los niveles del defecto contribuye a disminuir el coste energético de la incorporación del defecto y el dopante activo. También puede observarse como, a medida que E_F se aproxima a la banda de conducción, la energía de formación del dopante activo aumenta, y la del defecto disminuye. En la figura 1.7 se muestran todas estas relaciones.

Reacciones químicas particulares - el papel del hidrógeno: La ecuación [1.20], donde se tenía en cuenta la fracción $F(U)$ de enlaces débiles SiSi que dan lugar a defectos, contiene algunas hipótesis implícitas que conviene revisar. En primer lugar, la consideración de la *fracción de Boltzmann* $\exp[-U/kT]$ es una aproximación válida sólo para energías de formación suficientemente grandes. En segundo lugar, en [1.20] se está suponiendo un tipo específico de reacción: la conversión simple del enlace débil SiSi en uno o dos *enlaces no saturados*, es decir, sin la intervención de átomos diferentes al Si. En [Street & Winer, 1989] se introduce el análisis más general de un proceso *químico* de formación de defectos: las concentraciones de las diferentes configuraciones que verifican una *reacción química particular*, y que en condiciones de equilibrio termodinámico deben minimizar la energía libre del sistema, puede calcularse aplicando directamente la *ley de acción de masas* (de igual forma que en silicio cristalino se hizo para los defectos tipo Schottky o Frenkel - ver p.e. [Kittel & Kroemer, 1980]). Según ésto, en [Street & Winer, 1989] se realiza el cálculo para cuatro reacciones probables de formación de defectos. Entre estas reacciones se incluyen mecanismos propuestos para la difusión del hidrógeno en el α -Si:H. Como ya se indicó, existen datos experimentales que pueden ser interpretados de forma simple y directa bajo la hipótesis de que ambos procesos, difusión del hidrógeno y creación o "*annealing*" de defectos están íntimamente relacionados [Kakalios & Jackson, 1988]:



Observaciones:

(i) En la reacción (A) un enlace débil SiSi origina un sólo defecto. Esto lleva implícito la hipótesis de que los defectos son capaces de difundir a través de la red amorfa, hecho que no ha podido ser comprobado experimentalmente.

(ii) En la reacción (B), el enlace al romperse produciría dos defectos que permanecen

fijos. Sin embargo la detección de una clara señal ESR parece contradecir esta hipótesis, ya que los *enlaces no saturados*, en esta situación, no serían detectables. Además, dada la extensión espacial de las funciones de onda de los *enlaces no saturados* ($\approx 4\text{\AA}$), estos deberían reconstruir el enlace SiSi espontáneamente [p.e. Müller, 1988].

(iii) En las reacciones (C) y (D), se logra la separación de los defectos a través del hidrógeno. Es fácil imaginar reacciones de rotura de enlaces débiles SiSi en las que los productos de la reacción (los *enlaces no saturados*) son separados mediante la interacción con enlaces SiH. De esta forma, en (C) y (D), se introduce el concepto del movimiento (o *difusión*) del hidrógeno como medio *estabilizador* en el proceso de generación de defectos [Street *et al.*, 1987, Morigaki 1988, 1989]. En la figura 1.8 pueden observarse un ejemplo de la descripción microscópica de las reacciones (C) y (D). Así, en (C) un hidrógeno próximo a un enlace débil SiSi interacciona con un enlace débil SiSi provocando su rotura (o estabilizando su rotura una vez ésta se ha producido). El resultado es un *enlace no saturado* aislado, correspondiente al enlace SiH inicial, y un *enlace no saturado* adyacente al nuevo SiH, que en (C) se representa por SiHSi (situación "C" en la figura 1.8). Posteriormente, otro átomo de hidrógeno podría interactuar con el defecto SiHSi originado la situación representada en "D" en la fig. 1.8. Así, la reacción (D) supone un caso límite, en la cual el centro SiHSi es inestable y todos los defectos son *aislados*.

-Cálculo de $F(U)$ [Street & Winer, 1989]: el cálculo de $F(U)$ de las reacciones (C) y (D) en [1.27] requiere un cuidado especial. De acuerdo con la aproximación [1.21] en el cálculo de las energías de formación, debería observarse que los defectos SiHSi no son equivalentes entre sí, sino que están distribuidos según la energía E del enlace débil SiSi del

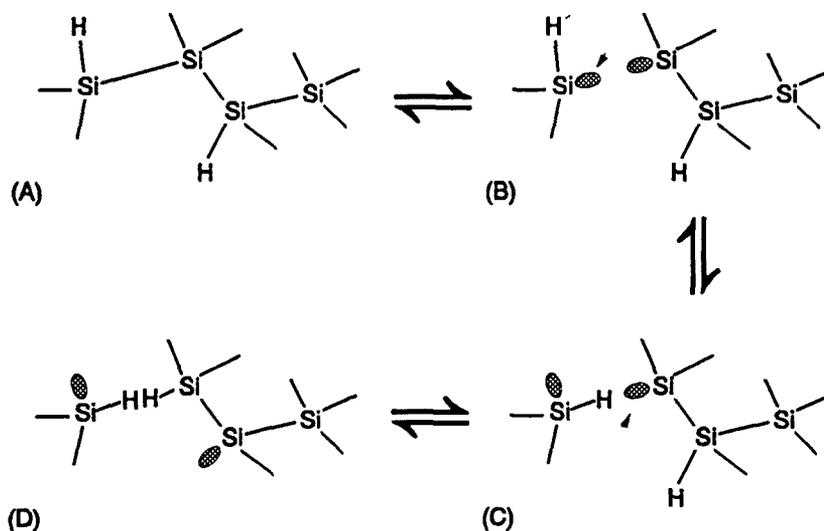


Fig. 1.8. Descripción *microscópica* de las reacciones [1.27(C)] y [1.27(D)]: (A) situación inicial: átomos H próximos a un enlace SiSi débil. (B) interacción de un H con el enlace débil provocando su ruptura *estable*. (C) situación final de la reacción [1.27(C)] e interacción con un nuevo H. (D) situación final de la reacción global [1.27(D)]. - Todos los procesos parciales son reversibles.

cual proceden (o según la energía U que cuesta romper el enlace SiSi). Esto es importante a la hora de plantear la *ley de acción de masas*. Así, en el caso de la reacción (C), teniendo en cuenta que los enlaces débiles están distribuidos según $g_v(E)$, para cada energía E debería definirse una *ley de acción de masas "diferencial"*:

$$[D] \cdot \partial[SiHSi](U) = (g_v(E)dE - \partial[SiHSi](U)) \cdot [SiH] \cdot \exp[-2U/kT] \quad [1.28]$$

(obsérvese que en este primer cálculo no se tuvo en cuenta el estado de carga de los defectos). Por otra parte, de acuerdo con la reacción (C), la concentración total de *enlaces no saturados* aislados $[D]$ debe ser igual al conjunto de los asociados al enlace débil SiSi ($[SiHSi]$). Es decir, se debe verificar la siguiente restricción:

$$\int \partial[SiHSi](U) = [D] \quad [1.29]$$

de [1.28] y [1.29] se obtiene:

$$[D] = \int_{E_v}^{\infty} \frac{g_v(E)dE}{1 + ([D]/[SiH])\exp[2(E_{+0} - E)/kT]} \quad [1.30]$$

de donde puede deducirse la expresión para $F(U)$ que se muestra en [1.27].

Concepto de "defect pool" [Winer,1989,1991]: El concepto más reciente introducido en la teoría del equilibrio químico en a-Si:H consiste en la posibilidad de que las energías electrónicas del defecto varíen en un amplio rango. Según esta hipótesis, el cálculo de la distribución energética del defecto, y de su dependencia con el nivel de Fermi, ha sido realizado por K.Winer [1989,1991] y más recientemente por Schumm-Bauer [1991]. Las ideas básicas de ambos tratamientos son idénticas.

Winer supone que la generación de defectos se realiza de acuerdo con la reacción (C). Según lo visto, esto le lleva a expresar la concentración de defectos neutros según la ecuación [1.30]. Para poder integrar [1.30] y obtener una expresión analítica que permita una interpretación más simple de los resultados, Winer introduce un nuevo concepto que define como el "*potencial químico del defecto*" $\mu(D^0)$:

$$\mu(D^0) = E_{+0} + (kT/2)\ln([D^0]/[SiH]) \quad [1.31]$$

De esta forma, el denominador en [1.30] adquiere el aspecto de una función de ocupación de Fermi-Dirac, que permite evaluar de forma aproximada dicha integral:

$$[D^0] = \int_{\mu(D^0)}^{\infty} g_v(E)dE + \int_{E_v}^{\mu(D^0)} \exp[2(E - \mu(D^0))/kT]g_v(E)dE \quad [1.32]$$

si la distribución $g_v(E)$ de estados localizados en la cola de la banda de valencia se expresa como la exponencial [1.7], la resolución de la ecuación [1.32] permite deducir el siguiente resultado:

$$[D^0] = \frac{N_{vBT}kT_v}{2kT_v/kT - 1} \left\{ 2kT_v/kT \exp[-\mu[D^0]/kT_v] - \exp[-2\mu[D^0]/kT] \right\} \quad [1.33]$$

donde se ha hecho $E_v=0$.

A continuación, Winer advierte que en la ec. [1.33] se está suponiendo implícitamente que los defectos están distribuidos según una *delta de Dirac* centrada en E_{+10} : $\delta(E_{+10}-E_{+10}^*)$. Una situación más general resultaría si se sustituye esta función por una distribución *virtual gaussiana* ("*defect pool*"). De esta forma, la distribución energética del defecto neutro $d[D^0]/dE_{+10}$ se obtendría multiplicando [1.33] por dicha gaussiana:

$$\begin{aligned} \frac{d[D^0]}{dE_{+10}} &= \frac{N_{vBT}kT_v}{2kT_v/kT - 1} \left\{ 2kT_v/kT \exp[-\mu[D^0]/kT_v] - \exp[-2\mu[D^0]/kT] \right\} \times \\ &\times \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[\frac{-(E_{+10}-E_p)^2}{2\sigma^2} \right] \end{aligned} \quad [1.34]$$

donde E_p es la posición de la gaussiana y σ su anchura. Se supone que la energía de correlación se mantiene constante y positiva ($\sim +0.2$ eV, como ya hemos indicado, esta es una condición imprescindible si admitimos la existencia de defectos con estado de carga neutro en situación de equilibrio electrónico).

En el análisis de [1.34] pueden considerarse dos casos. Si $kT < kT_v$, que es lo que se obtiene si sustituimos los valores típicos para T^* y kT_v , el máximo de $d[D^0]/dE^*$ en [1.34] se encontraría *aproximadamente* en $E_p - \sigma^2/kT_v$. Por otra parte, si $kT > kT_v$, el máximo se desplaza a $E_p - \sigma^2/kT$.

A continuación Winer interpreta la posibilidad de que los defectos se encuentren *mayoritariamente* en estado de carga. Es decir, como ocurren en el caso del a-Si:H dopado. En esta situación debe tenerse en cuenta la dependencia con el nivel de Fermi de las energías de formación del defecto (ec. [1.22] y [1.23]). Ahora, esto implicaría definir un "*potencial químico*" para el D^- (material n) y otro para el D^+ (material p):

$$\mu(D^-) = 2E_{+10} - E_F + U_{eff} + (kT/2)\ln[[D^-]/[SiH]] \quad [1.35]$$

$$\mu(D^+) = E_F + (kT/2)\ln[[D^+]/[SiH]] \quad [1.36]$$

de esta forma, las distribuciones $d[D^-]/dE_{+10}$ y $d[D^+]/dE_{+10}$ pueden expresarse como (1.34) pero sustituyendo $\mu(D^0)$ por $\mu(D^-)$ y $\mu(D^+)$ respectivamente. Es fácil comprobar que, si $kT < kT_v$, el máximo para la banda $d[D^-]/dE_{+10}$ se encontraría en $E_p - 2\sigma^2/kT_v$ (obsérvese que experimentalmente se detectaría en $E_p - 2\sigma^2/kT_v + U_{eff}$, ya que los defectos tienen carga negativa y la única transición posible es $D^- \rightarrow D^0$), y el de la banda $d[D^+]/dE_{+10}$ coincidiría con E_p . Este resultado podría justificar (sin necesidad de suponer $U_{eff} < 0$) la posición de los niveles energéticos del *enlace no saturado* que se observa experimentalmente.

2. CALCULO DE LA DISTRIBUCION ENERGETICA DE LOS DEFECTOS EN EL SILICIO AMORFO.

2.1.	HIDROGENO Y TEORIA DEL EQUILIBRIO QUIMICO.	33
2.1.1.	Reacciones elementales de difusión del hidrógeno.	33
2.1.2.	Efectos de la evolución del hidrógeno - modelo de Zafar y Schiff.	34
	<i>"Hydrogen-deficit model".</i>	34
	<i>Crítica al modelo de Zafar y Schiff.</i>	35
2.1.3.	El cálculo de la distribución energética de los defectos en el a-Si:H.	37
	<i>Objetivos.</i>	37
2.2.	ANALISIS DIFERENCIAL DE REACCIONES QUIMICAS DE FORMACION DE DEFECTOS.	39
2.2.1.	Descripción detallada.	39
	<i>Parámetros estructurales.</i>	39
	<i>Reacciones diferenciales básicas.</i>	39
	<i>Entalpías de reacción.</i>	40
	<i>Ley de acción de masas - cálculo de las distribuciones energéticas de los defectos.</i>	41
2.2.2.	Resultados y discusión.	42
	<i>Influencia de la energía Δ_2.</i>	43
	<i>Tratamiento convencional del "defect pool".</i>	43
	<i>Influencia del déficit de hidrógeno ΔH.</i>	45
	<i>Distribución energética de la densidad de estados en el gap.</i>	45
	<i>Conclusiones y nuevo enfoque.</i>	47
2.3.	ANALISIS ESTADISTICO DE LOS ESTADOS DEL HIDROGENO EN EL a-Si:H.	49
2.3.1.	Introducción.	49
2.3.2.	Descripción detallada.	50
	<i>Estados del hidrógeno en el a-Si:H.</i>	50
	<i>Parámetros estructurales.</i>	50
	<i>Función de partición macrocanónica.</i>	50
	<i>"Defect pool".</i>	52
	<i>Configuraciones SiHSiH</i>	52
	<i>Distribución de estados en el gap en condiciones de desequilibrio electrónico estacionario.</i>	53
2.3.3.	Resultados y discusión.	56
	<i>Parámetro γ y potencial químico.</i>	56
	<i>Conexión entre la energía de enlace E_H y la energía electrónica del defecto.</i>	56
	<i>Aspecto del DOS en equilibrio - Procedimiento para determinar $D(E)$.</i>	57
	<i>Dependencia con la temperatura de la concentración de D^0.</i>	59

<i>Dependencia de la distribución energética de defectos con la posición del nivel de Fermi.</i>	61
<i>Efectos de la evolución del Hidrógeno.</i>	62
<i>Aspecto del DOS en condiciones de desequilibrio electrónico: interpretación del efecto SW y a-Si:H depositado bajo iluminación.</i>	64
<i>Estudio cuantitativo del efecto SW: dependencia con la temperatura y la intensidad de iluminación.</i>	67

2.1. HIDROGENO Y TEORIA DEL EQUILIBRIO QUIMICO.

2.1.1. Reacciones elementales de difusión del hidrógeno.

En el capítulo anterior se discutió la posibilidad de explicar el mecanismo microscópico de generación de defectos mediante la rotura de enlaces débiles SiSi *estabilizada* por la saturación con átomos de hidrógeno (H). Esta hipótesis puede justificarse por la aparente conexión entre el movimiento del hidrógeno y la equilibración térmica de los defectos que parece deducirse de algunos resultados experimentales [Street *et al.*, 1987; Kakalios & Jackson, 1989].

De acuerdo con las ideas apuntadas en el capítulo anterior, la situación más general podría plantearse como un sistema *simultáneo* de reacciones químicas:



de hecho, las reacciones **C** y **D**, en la ec. [1.27], podrían considerarse como dos casos límites de [2.1] y [2.2]. De esta forma, puede distinguirse en la red de silicio amorfo dos posibles *centros captadores* de hidrógeno: (a) *enlaces no saturados aislados* (D), que pueden estar ocupados por un único átomo hidrógeno (SiH) y (b) *enlaces débiles SiSi* (SiSi), que pueden atrapar un H, lo que da lugar a un *enlace no saturado asociado con un SiH* (SiHSi, reacción [2.1]), o dos H (SiHSiH, reacción [2.2]).

La estimación del coste energético de cada reacción y la aplicación *simultánea* de la *ley de acción de masas* a las reacciones [2.1] y [2.2] permite determinar la función de probabilidad $F(U)$ para la conversión $SiSi \rightarrow D$. En esta situación, puede relacionarse a través del contenido de hidrógeno los parámetros estructurales (concentración de lugares SiH y enlaces débiles SiSi) con la densidad de defectos del material.

Puede demostrarse como el modelo basado en la reacción [2.1] y/o [2.2] predice la aparente correlación entre la concentración de defectos y la pendiente del frente de Urbach ($\sim kT_V$) [Stutzmann, 1987b] y el comportamiento térmicamente activado de la densidad de defectos [Street & Winer, 1989]. Sin embargo, éstos son resultados generales de la *teoría del equilibrio químico* basada en la conversión $SiSi \rightarrow D$: estos fenómenos pueden explicarse sin necesidad de [2.1] y [2.2] (ver p.e. [Smith & Wagner, 1989]). La validez de una teoría basada en la interacción del hidrógeno con la red del a-Si:H debería ser evaluada con experimentos que involucren de forma clara al hidrógeno de la muestra [Zafar & Schiff, 1991]. En particular, el análisis de las propiedades electrónicas de muestras sometidas a deshidrogenación, por ejemplo provocando la efusión del hidrógeno mediante tratamientos térmicos, debería poderse contrastar con los *modelos del equilibrio químico* basados en la

difusión del hidrógeno.

2.1.2. Efectos de la evolución del hidrógeno - modelo de Zafar y Schiff.

El contenido de hidrógeno en una muestra *típica* de a-Si:H es del orden de 10^{21} cm⁻³ (ver p.e., Zellama *et al.*, 1981)). Es decir, muy superior a la densidad de enlaces débiles SiSi ($\sim 10^{19}$ cm⁻³) y *enlaces no saturados* ($\sim 10^{16}$ cm⁻³). Cuando la muestra es sometida a tratamiento térmico, la efusión de un porcentaje significativo de hidrógeno apenas implica un *ligero* aumento de la densidad de defectos [Beyer, 1985; Zafar & Schiff, 1991] y del desorden estructural [Jackson *et al.*, 1990; Serra *et al.*, 1991]. Por otra parte, la hidrogenación (p.e. sometiendo la muestra a un plasma de H₂) supone, en general, sólo una pequeña disminución tanto de la densidad de defectos como de la concentración de enlaces débiles SiSi [Jackson & Zhang, 1991].

Los recientes avances teóricos en el conocimiento de las posibles configuraciones del hidrógeno en una red atómica de silicio [Van de Walle *et al.*, 1989; Chang & Chadi, 1989], sugieren que dichos resultados experimentales sólo son compatibles con un modelo basado en la transferencia del hidrógeno desde centros que presenten una *energía de correlación efectiva negativa* para el H (es decir, centros estables si están vacíos o ocupados por dos H; [Jackson & Zhang, 1991]). Esta idea constituye el fundamento de la *interpretación microestructural* de las reacciones [2.1] y [2.2] propuesta en [Zafar & Schiff, 1990] cuyos aspectos más significativos se desarrollan a continuación.

"Hydrogen-deficit model" [Zafar & Schiff, 1990]: Basándose en los resultados de las medidas de evolución del hidrógeno y de acuerdo con los más recientes avances en el conocimiento de las propiedades microestructurales del a-Si:H¹, Zafar y Schiff han propuesto una *nueva* interpretación para las reacciones [2.1] y [2.2]: los enlaces SiH y los defectos aislados D se asocian a una fase *diluida* o *aislada* del hidrógeno en la red amorfa, mientras que los enlaces débiles SiSi, los defectos SiHSi y las configuraciones SiHSiH se asocian a una fase de hidrógeno *agrupado* ("*clustered*").

Estos autores introducen un nuevo *procedimiento* para el cálculo de las concentraciones de defectos en equilibrio en el a-Si:H. La idea consiste en deducir la estadística de ocupación del hidrógeno en los diferentes centros captadores (defectos y enlaces débiles). Para ello deben definirse las funciones de partición estadística y los niveles energéticos del hidrógeno en cada centro. Zafar y Schiff realizan la estimación de los niveles energéticos de los estados del hidrógeno directamente a partir de la dependencia de la concentración de defectos (D⁰) con la temperatura y los datos de la evolución del hidrógeno en el a-Si:H. De esta forma, según lo comentado anteriormente, resulta conveniente caracterizar la probabilidad de ocupación del SiSi (por uno o dos hidrógenos) con una

¹ la presencia del hidrógeno en dos fases, diluida y agrupada, en el a-Si:H, ha sido deducida de medidas de resonancia nuclear magnética (NMR) [Taylor, 1984]. También se han realizado medidas de *multiple-quantum* NMR (MQ-NMR) que se han interpretado asociando 5-7 átomos de hidrógeno a los "*clusters*" que constituyen la fase agrupada [Reimer & Petrich, 1988; McCarthy & Reimer, 1987].

energía de correlación efectiva negativa. La estimación de las concentraciones totales de las diferentes configuraciones, defectos D (en su mayoría saturados por un H) y agrupaciones o "clusters" (asociados a los enlaces débiles SiSi), puede realizarse a partir de las medidas de NMR (ver nota 1). Esta descripción permite explicar la dependencia activada térmicamente de la concentración de defectos y, sobre todo, la influencia del contenido de hidrógeno de la muestra en dicha concentración de defectos (fig. 2.1c y 2.1d).

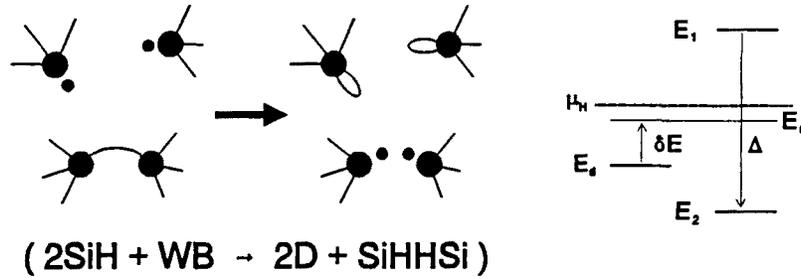
Se han deducido dos regímenes en la evolución del hidrógeno: al principio de la *deshidrogenación* la teoría predice que la concentración de defectos es proporcional a la raíz cuadrada del "déficit de hidrógeno", lo que parece estar de acuerdo con observaciones experimentales [Zafar & Schiff, 1990]. Al aumentar dicho déficit, cuando es comparable a la densidad de hidrógeno en fase agrupada, se produce un incremento asintótico de la concentración de defectos (ec. 10 en fig. 2.1). El resultado se comprende si se tiene en cuenta que el aporte de hidrógeno a partir de la fase agrupada (*menos estable*) casi no comporta creación de defectos, al contrario de lo que ocurre con la fase diluida.

De hecho, el análisis del equilibrio químico mediante el cálculo estadístico, introduciendo las *funciones de partición*, los posibles niveles energéticos del hidrógeno, y el *potencial químico* del hidrógeno, debería ser equivalente al análisis más convencional según la *ley de acción de masas* [Winer, 1991]. En particular, la aproximación de *diferencias de energías monoeléctricas*, para el cálculo de las energías de las reacciones, que se utiliza en el tratamiento según la *ley de acción de masas*, permite determinar los valores de las energías δE y Δ que caracterizan las funciones de probabilidad (ver el esquema energético representado en la fig. 2.1): el resultado se muestra en las ecuaciones (11-15) de la fig. 2.1: la ec. (15) demuestra que si E_w (es decir, la energía electrónica $E_{+/0}$ del SiHSi) es mayor que la energía E_i del estado electrónico asociado al enlace débil SiSi, entonces la energía de correlación Δ es negativa. Esto se traduce, al resolver el equilibrio químico simultáneo para las reacciones [2.1] y [2.2], en que el hidrógeno en el enlace débil se encuentra mayoritariamente como SiHSiH; y por lo tanto, de forma "natural": SiHSi \ll D: resultado que es compatible con las hipótesis básicas del modelo de Zafar y Schiff.

Crítica al modelo de Zafar & Schiff: Si se analiza con profundidad los resultados del modelo de Zafar-Schiff, en particular, el que hace referencia a la concentración de enlaces débiles en función del *déficit* ΔH (fig. 2.1c), se observa un resultado que aparentemente contradice los datos experimentales: una disminución del 25% en el contenido de hidrógeno (respecto al valor inicial: $\mu_H - E_0 = 0.15$ eV) implica un aumento de más de tres órdenes de magnitud en la concentración de enlaces débiles [SiSi]. Esto, como ya se indicó, estaría en desacuerdo con los *pequeños* cambios estructurales observados (según medidas de absorción óptica) con la evolución del hidrógeno: p.e. en [Serra *et al.*, 1991, 1991a] el *annealing* de una muestra a 400°C, con la desorción de más del 50% del contenido inicial de hidrógeno, provoca un cambio apenas perceptible del gap óptico y un pequeño incremento de la energía de Urbach: de 55meV a 65meV; lo que supondría un aumento de apenas el 20% en la concentración de enlaces débiles.

Esta dificultad puede resolverse si se acepta que la evolución del hidrógeno conlleva una importante reestructuración de la red de silicio amorfo. Si se admite que un enlace SiSi débil da lugar a un estado electrónico en la cola de la banda de valencia (observable por absorción

Fig. 2.1. "Hydrogen-deficit model" (Zafar & Schiff, 1989)



(A) Descripción microscópica y niveles energéticos del H (E_d para el SiH *aislado* y E_1 - E_2 para el SiHSi/SiHHSi *agrupado*).

(i) *centro D* (H *aislado*):

$$(1): \text{D} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}, \quad \text{D} = \text{SiH} \cdot \exp[-(\mu_{\text{H}} - E_d)/kT]$$

(ii) *centro C* (H *clustered*):

$$(2): \text{SiSi} + \text{H} \rightarrow \text{SiHSi}, \quad \text{SiHSi} = \text{WB} \cdot \exp[-(E_1 - \mu_{\text{H}})/kT]$$

$$(3): \text{SiHSi} + \text{H} \rightarrow \text{SiHSiH}, \quad \text{SiHSiH} = \text{SiHSi} \cdot \exp[-(E_2 - \mu_{\text{H}})/kT]$$

déficit:

$$(4): \Delta \text{H} \equiv (2 \cdot \text{SiSi}_0 + \text{SiH}_0 - \text{H}) = 2 \cdot \text{SiSi} + \text{SiHSi} + \text{D}_\text{H}$$

funciones de partición:

$$(5): Z_0 \equiv 1 + \exp[(\mu_{\text{H}} - E_d)/kT]$$

$$(6): Z_c \equiv 1 + 2 \cdot \exp[(\mu_{\text{H}} - E_1)/kT] + \exp[(2\mu_{\text{H}} - E_1 - E_2)/kT]$$

expresiones defectos y SiSi:

$$(7): \text{SiH} = \text{SiH}_0 \cdot \exp[(\mu_{\text{H}} - E_0)/kT] / Z_0$$

$$(8): \text{SiHHSi} = \text{SiSi}_0 \cdot \exp[(2\mu_{\text{H}} - E_1 - E_2)/kT] / Z_c$$

$$(9): \text{SiHSi} = \text{SiSi}_0 \cdot 2 \cdot \exp[(\mu_{\text{H}} - E_1)/kT] / Z_c$$

$$(10): (\text{D}/\text{SiH}) = (\text{SiSi}/\text{SiHHSi})^2 \cdot \exp[-\delta E/kT] \quad (\delta E = (E_1 + E_2)/2 - E_0)$$

Comparación con el esquema energético monoeléctrico (ver fig.2.2):

$$(11): E_1 = E_{\text{SiH}} + E_w - 2E_t$$

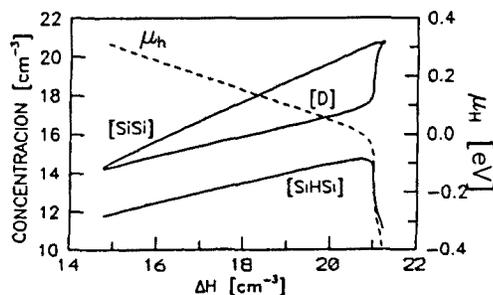
$$(12): E_2 = E_{\text{SiH}} - E_w$$

$$(13): E_d = E_{\text{SiH}} - E_h$$

$$(14): \delta E = E_h - E_t$$

$$(15): \Delta = 2 \cdot (E_t - E_w)$$

(B) Estadística de los estados del hidrógeno en el α -Si:H.



(C) Concentraciones de defectos *aislados* D, defectos SiHSi y enlaces débiles SiSi en función del déficit de hidrógeno.

óptica), habría que evitar la asociación directa de cada configuración SiSi con un enlace débil. Esto pone de manifiesto la dificultad para reproducir el análisis de Zafar-Schiff utilizando el esquema habitual del "defect pool", es decir, asociando explícitamente los enlaces débiles a los estados en la cola de la banda de valencia y calculando las energías de formación de acuerdo con la aproximación de diferencia energética monoeléctrica.

Otra posibilidad que puede plantearse es la existencia de un nuevo estado *apareado* del hidrógeno no asociado al enlace débil SiSi. Por ejemplo, recientemente se ha propuesto la configuración H_2^* para explicar el estado apareado del hidrógeno en el a-Si:H [Jackson & Zhang, 1991²; Boyce & Ready, 1991]. En dicha situación un átomo de hidrógeno estaría atrapado en un enlace SiSi, y el otro átomo ocuparía el estado antienlazante adyacente [Zhang *et al.*, 1990]. Esta configuración parece ser energéticamente más favorable que la que supone dos átomos de hidrógeno insertados en un enlace SiSi: aunque esto puede depender del grado de "stress" del enlace SiSi [Jones, 1991]. También se ha especulado sobre la facilidad del H_2^* para formar agrupamientos dentro de la red amorfa de silicio lo que permite explicar la observación del *estado agrupado* del hidrógeno.

2.1.3. El cálculo de la distribución energética de los defectos en el a-Si:H.

Objetivos: En este capítulo nos hemos replanteado el problema de la determinación de la estructura electrónica del a-Si:H, es decir, de la concentración y distribución energética de los estados electrónicos de los defectos profundos en el gap. Se supondrá que dicha distribución es el resultado de reacciones químicas del tipo [2.1] y [2.2]. En el cálculo que se realiza hay dos aspectos que son analizados de forma diferente al tratamiento habitual.

(a) La dependencia de las energías de formación del defecto con el nivel de Fermi: se propone que para incluir este efecto basta con plantear el equilibrio químico para los defectos neutros (según [2.1] y [2.2]), y calcular las distribuciones de los defectos con carga eléctrica (D^+ y D^-) imponiendo el equilibrio electrónico simultáneo. De hecho, la dependencia de las energías de formación con la posición del nivel de Fermi, que se discutió en el capítulo anterior, debe considerarse como una consecuencia del equilibrio electrónico simultáneo a los procesos *químicos* de formación y reestructuración de defectos.

(b) La inclusión de la distribución del "defect pool": que debe tenerse en cuenta justo en el momento de plantear las ecuaciones de equilibrio. Es decir, en la resolución de las ecuaciones de equilibrio debe considerarse explícitamente que los SiH no son equivalentes sino que se distinguen por la energía electrónica del defecto que pueden originar.

El análisis se realiza siguiendo dos métodos. En el primero (apartado 2.2) se aplica directamente la *ley de acción de masas* al sistema *diferencial* de reacciones, es decir, como en el modelo más convencional de "defect pool" propuesto por Winer [1989,1990,1991] y Schumm-Bauer [1991]. En segundo lugar se realizará un plantamiento similar al cálculo

² aquí se discute además la posibilidad de un mecanismo de metaestabilidad basado en la formación y disociación de grupos H_2^* .

estadístico de Zafar-Schiff, pero incluyendo los conceptos de "*defect pool*" y equilibrio electrónico entre los defectos (apartado 2.3).

Se comprobará que ambos análisis producen resultados formalmente idénticos (y sin embargo, diferentes al tratamiento más habitual). No obstante el análisis estadístico resulta especialmente atractivo porque permite la interpretación del equilibrio en términos del *potencial químico* del hidrógeno (μ_H). Esta visión facilita el tratamiento de la capa de *a-Si:H* como un sistema abierto, es decir, capaz de intercambiar hidrógeno con su entorno, y conecta con una de las teorías más recientes del crecimiento del *a-Si:H* [Street, 1991a, 1991b], donde se sugiere que las propiedades del material están estrechamente relacionadas con el potencial químico del hidrógeno *en el plasma* de SiH_4 .

La posibilidad de determinar la distribución energética de la densidad de estados (DOS) en función de la posición del nivel de Fermi E_F y, sobre todo, del potencial químico μ_H , ha de permitir una descripción más realista de las propiedades de una célula solar p-i-n de *a-Si:H*, donde resultaría claro (si se admite la validez de la teoría del equilibrio químico en el *a-Si:H*) que el potencial químico μ_H se ha de mantener constante a lo largo de todo el material en condiciones de equilibrio químico.

Por otra parte, el tratamiento estadístico nos permitirá demostrar con relativa simplicidad que las expresiones obtenidas para el DOS del *a-Si:H* deben ser válidas en condiciones estacionarias de no equilibrio electrónico (p.e. *a-Si:H* bajo iluminación). Este resultado, diferente a las propuestas que suelen realizarse para explicar los efectos del no equilibrio en la teoría termodinámica del *a-Si:H*, sugiere una nueva interpretación del efecto Staebler-Wronski, según la cual la difusión del hidrógeno y la existencia de un "*pool*" suficiente ancho de configuraciones SiH bastarían para explicar los efectos metaestables de creación de defectos en el *a-Si:H*.

2.2. ANALISIS DIFERENCIAL DE LAS REACCIONES QUIMICAS DE FORMACION DE DEFECTOS

2.2.1. Descripción detallada.

Parámetros estructurales: Se supone que la estructura amorfa *rígida* de átomos de silicio, determinada durante el crecimiento, puede describirse por el siguiente conjunto de parámetros estructurales:

(a) la distribución de enlaces débiles SiSi, originada por la fluctuación de ángulos y longitudes de enlace, y que da lugar a la distribución exponencial $g(E_i)$ de estados electrónicos en la cola de la banda de valencia:

$$g(E_i) = N_v \exp[-E_i/kT_v] \quad [2.3]$$

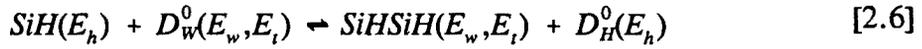
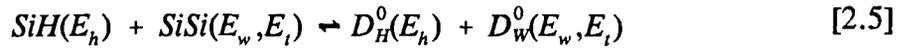
(b) la concentración total D_0 de *lugares aislados* para el hidrógeno.

(c) el "*defect pool*": que, *en el caso más general*, se interpreta como la probabilidad $P(E)$ de que un enlace débil SiSi o un enlace SiH aislado origine, al romperse, un defecto con energía $E_{+/0}=E$. Representamos $P(E)$ como una función gaussiana:

$$P(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_p} \exp \left[-\frac{(E-E_p)^2}{2\sigma_p^2} \right] \quad [2.4]$$

donde E_p es el centro de la distribución y σ_p la desviación típica. Podría plantearse la posibilidad de considerar dos funciones: $P_H(E)$, para el SiH aislado, y $P_w(E, E_i)$, para los enlaces débiles (podría especularse sobre la influencia de E_i : la energía electrónica de los estados que genera el enlace SiSi, la cual debe estar relacionada con el grado de *stress* del enlace SiSi). Para simplificar supondremos $P_w(E, E_i) = P_H(E) = P(E)$.

Reacciones diferenciales básicas: Al plantear el equilibrio químico para las reacciones [2.1] y [2.2] hay que tener en cuenta las especies *diferentes* que pueden reaccionar. Por ejemplo: los enlaces SiSi débiles no son todos equivalentes entre sí, sino que se distinguen por la energía electrónica E_i del estado asociado en la cola de la banda de valencia y, además, por la energía electrónica $E_{+/0}=E_w$ del defecto generado al romperse. Igualmente los SiH se distinguen entre sí por la energía electrónica $E_{+/0}=E_h$ del defecto D_H que pueden generar. Por lo tanto, el equilibrio químico, alcanzado gracias a la difusión del hidrógeno, quedará determinado si se aplica la *ley de acción de masas* al siguiente conjunto de reacciones *químicas*:



donde D_w ahora representa al SiHSi. Obsérvese también que en el planteamiento de [2.5] y [2.6] implícitamente se supone que los dos estados electrónicos asociados al enlace SiSi débil son idénticos.

La reacción [2.5] representa el proceso de creación de un par de defectos ($D_w(E_w, E_t)$ y $D_H(E_h)$) por la rotura del enlace débil SiSi ($\text{SiSi}(E_w, E_t)$) tras la difusión del hidrógeno procedente de un enlace SiH(E_h). La reacción [2.6] describe la reocupación del defecto $D_w(E_w, E_t)$ por un hidrógeno (procedente de un SiH(E_h)) de lo que resulta un enlace SiSi débil ocupado por dos hidrógenos ($\text{SiHSiH}(E_h, E_t)$).

A las reacciones [2.5] y [2.6] hay que añadir la equilibración electrónica simultánea de los defectos:



dicho equilibrio electrónico implica que la relación entre las concentraciones de D^+ y D^- con respecto a la de D^0 debe verificarse según las funciones de distribución electrónica (para la temperatura T): F^0 , F^+ y F^- (ver apartado 4.5). Es decir: $D^+ = (F^+/F^0)D^0$ y $D^- = (F^-/F^0)D^0$.

Entalpías de reacción: El planteamiento de la *ley de acción de masas* para las reacciones [2.5] y [2.6] requiere la estimación del coste en entalpía implicado en cada una de ellas. EL considerar en dichas reacciones únicamente estados con carga eléctrica nula permite deducir relaciones simples e independientes de la concentración de portadores libres y, por lo tanto, del nivel de Fermi.

De esta forma, haciendo la aproximación habitual de la entalpía de reacción como la diferencia entre la energía de los estados monoeléctricos ocupados en la situación final e inicial [Stutzmann, 1987b; Heine 1980], las entalpías de reacción U_1 , para [2.5], y U_2 , para [2.6], pueden expresarse como (ver fig. 2.2):

$$U_1 = E_w + E_h - 2E_t \quad [2.9]$$

$$U_2 = E_h - E_w + \Delta_2 \quad [2.10]$$

donde se ha incorporado, en U_2 , un término Δ_2 que representa la posible diferencia energética entre un centro SiHSiH y un par de SiH aislados (en la fig. 2.2 implícitamente $\Delta_2 = 0$).

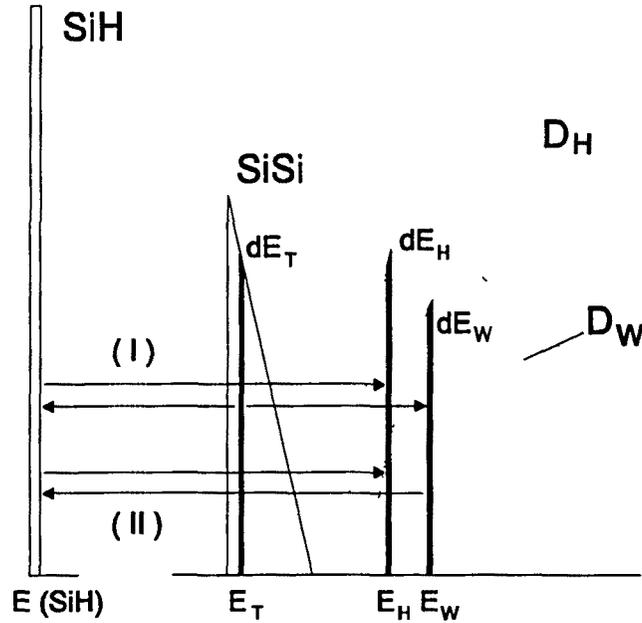


Fig. 2.2. Representación gráfica de las reacciones (2.5) y (2.6) (I y II respectivamente) mediante transiciones entre los estados electrónicos asociados a las diferentes configuraciones. Obsérvese que los defectos se distribuyen según el "pool" P(E) y los enlaces débiles SiSi según la cola exponencial de la banda de valencia.

Ley de acción de masas - cálculo de las distribuciones energéticas de los defectos:

La hipótesis básica consiste en suponer que, para temperaturas superiores a T^* , las reacciones [2.5] y [2.6] se producen en condiciones de equilibrio químico. En esta situación será válida la ley de acción de masas, que deberá plantearse para cada una de las reacciones teniendo en cuenta las diferentes distribuciones:

$$\delta D_H^0(E_h) \cdot \delta^2 D_W^0(E_w, E_t) = \delta^2 SiSi(E_w, E_t) \cdot \delta SiH(E_h) \cdot \exp[-U_1 / KT^*] \quad [2.11]$$

$$\delta^2 SiHSiH(E_w, E_t) \cdot \delta D_H^0(E_h) = \delta^2 D_W^0(E_w, E_t) \cdot \delta SiH(E_h) \cdot \exp[-U_2 / KT^*] \quad [2.12]$$

a estas ecuaciones hay que añadir la condición de equilibrio electrónico:

$$D^+(E) = \frac{F^+}{F^0} D^0(E) ; \quad D^-(E) = \frac{F^-}{F^0} D^0(E) \quad [2.13]$$

y las ecuaciones de conservación (en las cuales se debe tener en cuenta [2.13]):

$$P(E_w) \cdot g_V(E_t) = SiSi(E_w, E_t) + \frac{1}{F^0(E_w)} D_w^0(E_w, E_t) + SiHSiH(E_w, E_t) \quad [2.14]$$

$$P(E_h) \cdot D_0 = SiH(E_h) + \frac{1}{F^0(E_h)} D_H^0(E_h) \quad [2.15]$$

en [2.14] y [2.15] se introduce el concepto del "defect pool" y la depleción debida a la totalidad de defectos (en los tres estados de carga). Hay que añadir una tercera condición que de cuenta de la concentración total de hidrógeno en la muestra. Dicha concentración es un nuevo parámetro que se expresará como el déficit ΔH respecto al caso ideal (cuando el contenido de hidrógeno es igual al total de configuraciones SiH aisladas: D_0):

$$\Delta H = \int D_H(E_h) dE_h - \int \int (D_w(E_w, E_t) + 2 SiHSiH(E_w, E_t)) dE_w dE_t \quad [2.16]$$

No es difícil demostrar que [2.11-2.15] conducen a la siguiente relación para las distribuciones $D_H^0(E_h)$, $D_w^0(E_w, E_t)$ y $SiHSiH(E_h, E_t)$:

$$D_H^0(E_h) = \frac{P(E_h) \cdot D_0}{\frac{1}{F^0(E_h)} + \frac{1}{\gamma} \exp[E_h/kT^*]} \quad [2.17]$$

$$D_w^0(E_w, E_t) = \frac{P(E_w) \cdot g_V(E_t)}{\frac{1}{F^0(E_w)} + \frac{1}{\gamma} \exp[(E_w - \Delta_2)/kT^*] + \gamma \exp[(E_w - 2E_t)/kT^*]} \quad [2.18]$$

$$SiHSiH(E_w, E_t) = \frac{1}{\gamma} \exp[(E_w - \Delta_2)/kT^*] \cdot D_w^0(E_w, E_t) \quad [2.19]$$

donde γ es un parámetro adimensional (cuyo importante significado físico se discutirá más adelante).

La determinación del DOS, en la situación de equilibrio químico, se debe realizar mediante el cálculo numérico del parámetro γ y del nivel de Fermi que resuelven, simultáneamente, la ecuación de conservación [2.16] -para un déficit ΔH supuesto- y la condición de neutralidad eléctrica.

2.2.2. Resultados y discusión.

Los parámetros escogidos para el cálculo son los representativos para el a-Si:H de buena calidad electrónica [Schumm & Bauer, 1991]: $T^*=200^\circ\text{C}$, $KT_v=45$ meV., $U_{\text{eff}}=0.2$ eV y el gap de movilidad $E_G=1.75$ eV. Los parámetros del "pool", E_p y σ_p , pueden fijarse

de forma que ajusten convenientemente las determinaciones experimentales del nivel de Fermi, y la posición energética de los picos del DOS observadas en muestras dopadas. Según esto, escogemos: $\sigma_p = 125$ meV. y $E_p = E_v + 1.15$ eV (estos valores son compatibles con ciertos cálculos teóricos del "defect pool": ver p.e. [Biswas *et al.*, 1990; Fedders & Catlsson, 1989]). La concentración de configuraciones SiH (D_0) debe ser del orden del contenido de hidrógeno en una muestra típica de a-Si:H (10^{21} cm⁻³).

Influencia de la energía Δ_2 : Las reacciones [2.5] y [2.6] describen de forma general el proceso de rotura del enlace débil SiSi al interaccionar con átomos de hidrógeno. En el análisis más habitual del "defect pool" [Winer 1989,1990,1991; Schumm & Bauer 1991a,1991b] se han tratado dos aproximaciones de dicha situación: (i) cuando sólo tiene lugar la reacción [2.5]: $\text{SiH} + \text{SiSi} \rightarrow \text{D}_w + \text{D}_H$, y (ii) cuando la incorporación de H se produce exclusivamente a pares: $2\text{SiH} + \text{SiSi} \rightarrow \text{SiHSiH} + 2\text{D}_H$. El parámetro Δ_2 , que representa la posible diferencia energética entre dos configuraciones SiH aisladas y el estado SiHSiH, permite explorar ambas aproximaciones. El primer caso sería equivalente al límite $\Delta_2 = +\infty$ (de hecho, sería suficiente $\Delta_2 > +1\text{eV}$: ver fig. 2.3), y el segundo, tal como se han analizado las entalpías de reacción, sería equivalente a hacer $\Delta_2 = 0$ eV y despreciar la concentración de D_w (el cálculo exacto, para el conjunto de parámetros supuesto, demuestra que esta última hipótesis es correcta: es decir, $D_w \ll D_H$ para $\Delta_2 = 0$).

En la figura 2.3 se muestra la concentración de defectos en función de Δ_2 y se indican los dos casos habituales: (A) $\Delta_2 = 0$ y (B) $\Delta_2 > +1\text{eV}$. Puede comprobarse como ya para $\Delta_2 < +0.5\text{eV}$ la concentración de D_w es despreciable frente a la concentración de D_H ; y como, al continuar disminuyendo Δ_2 (es decir, haciendo energéticamente más favorable el SiHSiH), se alcanza pronto un valor de saturación para el D_H . En la figura 2.4 se ha respresentado la distribución energética del DOS para varios valores de Δ_2 . El aspecto es similar en todos los casos (prácticamente sólo se modifica un factor de escala) y muy parecido a los resultados obtenidos por Schumm y Bauer [1991]. Obsérvese que en el caso $\Delta_2 = +2\text{eV}$, en el que sería válida la aproximación $\text{SiH} + \text{SiSi} \rightarrow \text{D}_w + \text{D}_H$, el DOS puede descomponerse en dos bandas según el origen del defecto (D_w ó D_H): la banda para los D_w se origina en la parte superior del gap, y la banda para los D_h es responsable del pico del DOS en la zona inferior del gap.

Tratamiento convencional del "defect pool": Debe señalarse que en el tratamiento habitual del "defect pool" [Winer 1989,1990,1991; Schumm & Bauer 1991a, 1991b] no es posible la descomposición de la distribución energética de los defectos $D(E)$ en dos bandas D_w y D_H . En otras palabras: no se distingue el origen estructural del defecto. Estos autores introducen el "defect pool" mediante una generalización *directa* del resultado obtenido en el caso discreto ($P(E) = \delta(E)$):

$$D^0(E) = \left(2 \int F(U^0) g_v(E_i) dE_i \right) P(E) \quad [2.20]$$

donde $F(U^0)$, que es la probabilidad de formación de un defecto neutro a partir de un enlace SiSi débil, depende de la concentración total de defectos (ver Capítulo 1).

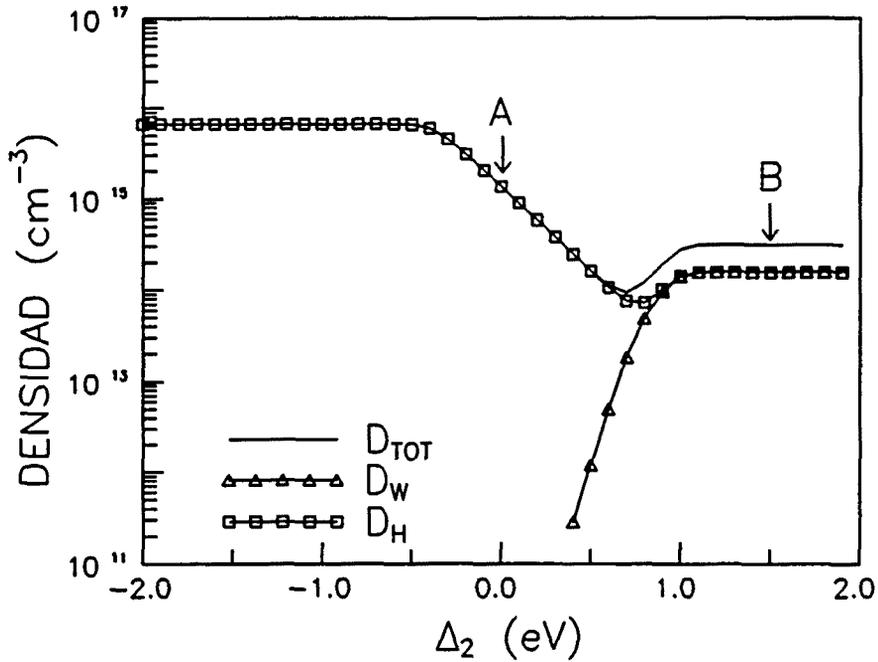


Fig. 2.3. Concentración total de defectos D_{TOT} y concentraciones parciales D_w y D_h en función de la diferencia energética Δ_2 . Se indican las dos aproximaciones. (A) $\Delta_2=0$ eV; en este caso, ya que $D_w \ll D_h$, puede suponerse: $2SiH + SiSi \rightleftharpoons SiHSiH + 2D_h$. (B) $\Delta_2 > 1$ eV; en este caso la concentración de $SiHSiH$ es despreciable, entonces puede considerarse únicamente la reacción 2.5: $SiH + SiSi \rightleftharpoons D_w + D_h$.

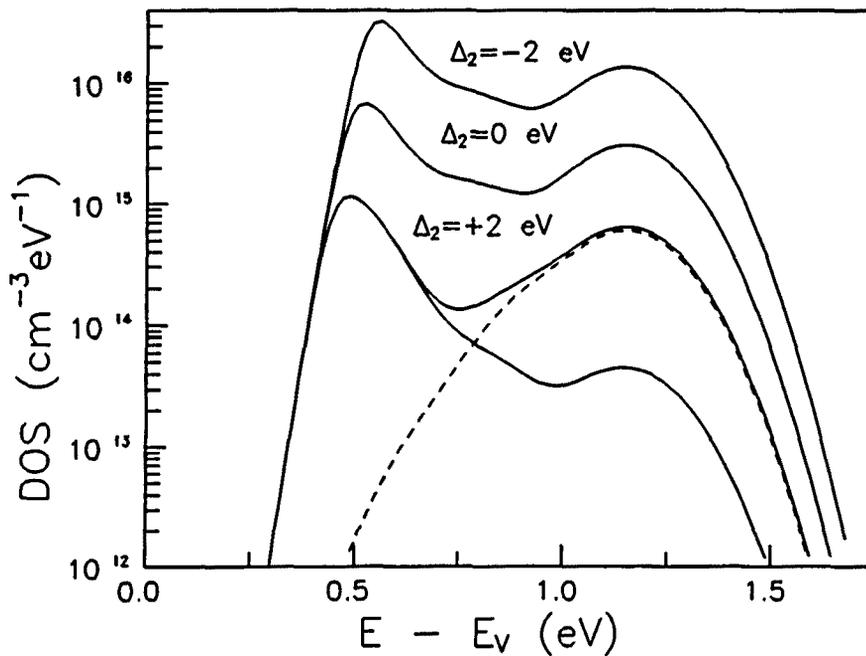


Fig. 2.4. DOS para 3 valores de Δ_2 . En el caso $\Delta_2 = +2$ la concentración total de D_w y D_h son idénticas (se supone, al igual que en fig. 2.3, $\Delta H=0$): la línea discontinua representa la distribución para los D_w y la línea continua la distribución para los D_h .

Influencia del déficit de hidrógeno ΔH : En los resultados anteriores se consideró la hipótesis $\Delta H=0$, como se supone implícitamente en el *tratamiento convencional*, es decir: el contenido de hidrógeno de la muestra se supone idéntico a la concentración total de configuraciones SiH aisladas (obsérvese que dicha concentración no es igual a la concentración de H en fase aislada). El planteamiento que hemos realizado permite analizar con comodidad la influencia de ΔH (ec. 2.16). En la figura 2.5 se representa la misma dependencia de la figura 2.3 (es decir, la concentración total de defectos respecto a Δ_2) para varios valores del déficit ΔH . Se observa que para variaciones superiores a 10^{16} cm^{-3} la concentración total de defectos es prácticamente idéntica al déficit ΔH , e independiente del valor de Δ_2 . Esto implica que variaciones mínimas del contenido total de hidrógeno supongan variaciones *enormes* de la densidad de *enlaces no saturados*: p.e $\Delta H=10^{18} \text{ cm}^{-3}$, que es tan solo un 0.025% del total de H, equivale a un aumento superior al 10000% en la densidad de defectos.

Este resultado contradice claramente lo observado experimentalmente (ver el subapartado 2.1.2). De alguna forma, deberían replantearse algunas de las hipótesis básicas del *modelo químico* o *termodinámico* de formación de defectos: sólo es posible reproducir los resultados experimentales si se admite que la evolución del hidrógeno implica una reestructuración importante de la red de silicio (...de forma que se mantenga $\Delta H \sim 0$ en cada momento).

Distribución energética de la densidad de estados en el gap: En los apartados anteriores se ha demostrado que, para la hipótesis habitual $\Delta_2=0$ (y en general, para $\Delta_2 < +0.5\text{eV}$), los defectos se encuentran mayoritariamente en configuraciones aisladas D_h ; es decir, la distribución energética del DOS podrá deducirse de [2.17]:

$$D(E) = \frac{D_H^0(E)}{F^0(E)} = \frac{P(E) \cdot D_0}{1 + \frac{F^0(E)}{\gamma} \exp[E/kT^*]} \quad [2.21]$$

el aspecto simple de la expresión [2.21] no impide que puedan extraerse importantes consecuencias: al igual que en la teoría de Winer [1989,1990,1991] o Schumm-Bauer [1991], a la temperatura de equilibrio T^* , $D(E)$ puede descomponerse en tres bandas según el estado de carga del defecto ($D^+(E)$, $D^0(E)$, $D^-(E)$) (ver fig. 2.6):

(a) $D^+(E)$: para energías en la zona superior del gap: $F^+(E) \approx 1$, entonces:

$$D^+(E) \approx D(E) \approx \frac{1}{2} \gamma D_0 \exp[-E_f/kT^*] P(E) \quad [2.22]$$

(b) $D^0(E)$: para energías tales que $F^0(E) \approx 1$:

$$D^0(E) \approx \gamma D_0 \exp[-E/KT^*] P(E) \quad [2.23]$$

(c) $D^-(E)$: para energías en la zona inferior del gap: $F^-(E) \approx 1$:

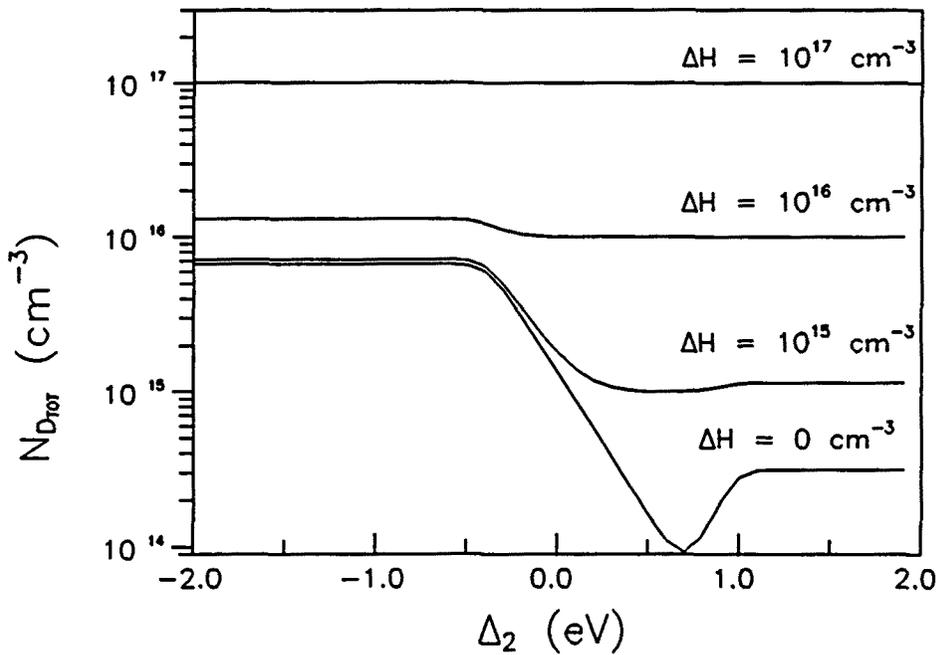


Fig. 2.5. Influencia del déficit de hidrógeno ΔH : concentración total de defectos en función de Δ_2 para varios valores de ΔH (ver texto).

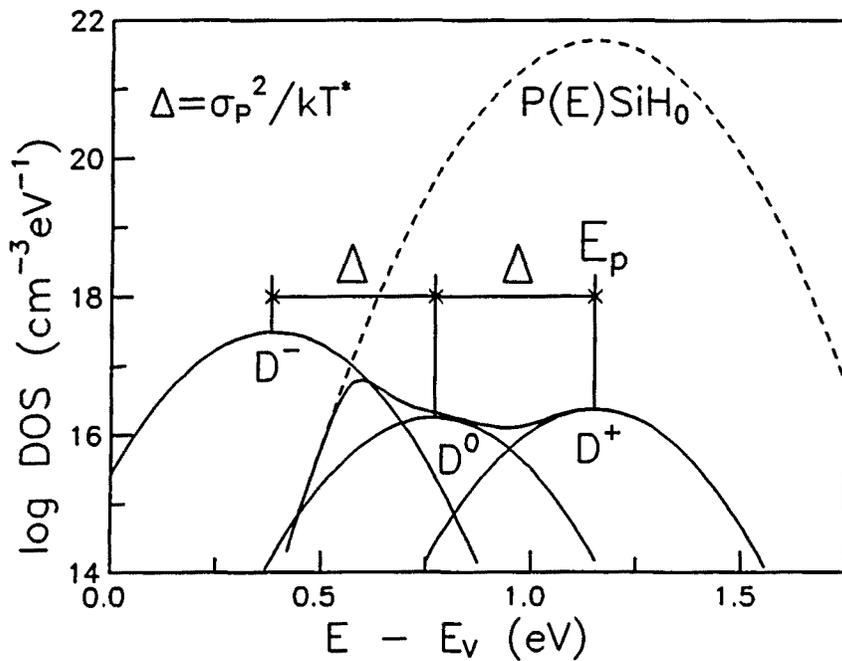


Fig. 2.6. Distribución energética del DOS: descomposición en las tres bandas D^- , D^0 y D^+ y efecto de la depleción debido al "pool" $P(E)$ (ver texto).

$$D^-(E) \approx \frac{1}{2} \gamma D_0 \exp[-(2E - E_F + U_{eff})/KT^*] P(E) \quad [2.24]$$

donde se ha hecho la hipótesis: $1 \ll F^0(E) \exp[E/KT^*]/\gamma$: esto, como muestra la figura 2.6, de alguna forma puede considerarse equivalente a despreciar la depleción de los estados del "pool"³, y puede resultar inadecuado sobre todo para la banda D⁻. No obstante, [2.22-2.24] resultan muy útiles para deducir la posición *aproximada* de los máximos o picos de cada banda. Así, si suponemos que el "pool" P(E) se expresa por la gaussiana [2.4], entonces el máximo de D⁺ se sitúa en el centro del "pool", E_p, el máximo de D⁰ en $E_p - \sigma_p^2/kT^*$, y el de D⁻ en $E_p - 2\sigma_p^2/kT^*$. En este último caso, una mejor aproximación sería la intersección entre P(E) y la banda expresada por [2.24] (ver fig. 2.6), es decir, $E = (E_F - U_{eff} - KT^* \ln[2/\gamma])/2$.

Este resultado es similar al que se obtiene en el análisis habitual del "defect pool", donde los máximos se encontraban en E_p para la banda D⁺ y, dependiendo del valor de kT_V y kT^* , en $E_p - \sigma_p^2/kT_V$ ó $E_p - \sigma_p^2/kT^*$ para el máximo de la banda D⁰, y $E_p - 2\sigma_p^2/kT_V$ ó $E_p - 2\sigma_p^2/kT^*$ para el máximo de la banda D⁻.

Conclusiones y nuevo enfoque: Lo expuesto hasta ahora supone un replanteamiento del análisis de la *teoría del equilibrio químico* para la formación de defectos en el a-Si:H cuando se incorpora el concepto de "defect pool". Las hipótesis básicas son idénticas a las utilizadas por otros autores (Winer, Schumm, Bauer), sin embargo el resultado, aunque parecido, es diferente. Estos autores, en la aplicación de la "ley de acción de masas", no han considerado la *distribución* de las configuración SiH aisladas y de los enlaces débiles SiSi según el "pool" de defectos: éste es introducido posteriormente mediante la generalización del resultado obtenido a partir de la función de probabilidad de conversión F(U) ignorando que esta función debe depender de la distribución de los SiH y los SiSi implicados.

La aplicación detallada de la "ley de acción de masas" permite descomponer la distribución energética de los defectos en dos bandas D_w(E) y D_H(E) de diferente origen estructural y, sobre todo, permite analizar de forma simple la influencia del *déficit de hidrógeno* ΔH. Sin embargo, este análisis demuestra que un modelo basado en parámetros estructurales "fijos" no es consistente con los datos experimentales de la evolución del hidrógeno. De hecho, para reproducir dichos resultados, sería necesario que el conjunto de configuraciones aisladas SiH fuera, en cada momento, del orden del contenido de hidrógeno de la muestra.

Como ya se ha indicado, Zafar y Schiff han propuesto una nueva interpretación según la cual el hidrógeno se encuentra en dos fases: una fase formada por configuraciones SiH *aisladas* y la otra por pequeñas agrupaciones de pares de hidrogeno ("clusters"): que muy probablemente debería asociarse al hidrógeno en paredes de microcavidades. Durante la evolución del hidrógeno el conjunto de configuraciones SiH se mantiene básicamente constante; esto implicaría (aunque estos autores no lo indican de forma explícita) suponer una

³ Obsérvese que, al aplicar correctamente la ley de acción de masas *diferencial*, el efecto de la *depleción* de los estados del "pool" aparece de forma natural en la expresión [2.21].

reestructuración de la red amorfa asociada a la fase agrupada del hidrógeno. La evolución del hidrógeno debe realizarse a expensas de dicha fase agrupada y ello sin implicar un aumento significativo de la concentración de enlaces débiles (ver [p.e. Serra *et al.*, 1991]).

2.3. ANALISIS ESTADISTICO DE LOS ESTADOS DEL HIDROGENO EN EL a-Si:H.

2.3.1. Introducción.

En este apartado se propone un análisis alternativo del "defect pool" basado en cálculos de mecánica estadística que implican directamente el *potencial químico* del hidrógeno (μ_H). Aunque resulta claro que la situación de equilibrio final no debe depender del método de cálculo (partiendo de hipótesis idénticas), el enfoque estadístico permite una interpretación física más precisa. Así, por ejemplo, se demostrará que el parámetro γ que aparecía en el apartado anterior, y que debía ajustarse de forma que se cumpliera la condición de conservación del contenido de hidrógeno, es en realidad (salvo constantes multiplicativas) el potencial químico μ_H . Por otra parte, el cálculo estadístico que se realiza permite replantear el problema del equilibrio químico en condiciones de desequilibrio electrónico (pero estacionario) de los defectos. Se demostrará que la expresión obtenida para el equilibrio químico en condiciones de equilibrio electrónico son aplicables también para el caso del desequilibrio estacionario (teniendo en cuenta las correspondientes funciones de ocupación electrónica del defecto). Este resultado puede tener importantes repercusiones a la hora de interpretar los fenómenos de metaestabilidad en el a-Si:H. Por otra parte, el tratamiento estadístico permite revisar fácilmente las hipótesis que se han utilizado en el análisis más convencional del equilibrio químico cuando se incluye el concepto de "defect pool".

En la siguiente descripción se supondrá, ya de entrada y de acuerdo con los resultados anteriores, que la concentración de D_w ($\equiv SiHSi$) es siempre despreciable frente a los D_h ($\equiv D$) *aislados*. Es decir, consideraremos el cálculo de la concentración y distribución de defectos a partir de la aplicación de la condición de equilibrio químico a la siguiente reacción:



esto nos permite mantener la *interpretación microestructural* de Zafar y Schiff, es decir: se asociarán los (SiH,D) a la fase "*aislada*" y los (SiHSiH,SiSi) a la fase "*agrupada*" del hidrógeno.

De acuerdo con lo visto anteriormente, la evolución del hidrógeno debe implicar modificaciones estructurales relacionadas con la configuración "*agrupada*". Estas modificaciones probablemente implican una redistribución de los estados electrónicos localizados en la cola de la banda de valencia (y que comunmente se identifican con la distribución de enlaces débiles), lo que explicaría, como ya se ha comentado, la lenta variación del frente de Urbach con el contenido de hidrógeno [Serra *et al.*, 1991]. Hay que observar que esto último de alguna forma cuestiona la hipótesis habitual según la cual el coste en entalpía de la incorporación de 2 átomos de hidrógeno en un enlace SiSi débil puede

aproximarse a partir de las energías E_i de los estados monoeléctricos asociados a dicho enlace débil. Si aceptamos que existe una importante reestructuración de la red de silicio acompañando a los procesos de incorporación del hidrógeno, entonces al estimar el coste entálpico habría que tener en cuenta las energías de todos los enlaces implicados. Por ello, y por el desconocimiento que existe todavía de la naturaleza exacta del grupo SiHSiH, en el análisis estadístico de la reacción [2.25] realizaremos una descripción relativamente simple del estado SiHSiH, con sólo dos parámetros: el conjunto total de configuraciones susceptibles de atrapar dos hidrógenos (SiSi_0) y la energía del hidrógeno en dicho estado (E_{2H}).

2.3.2. Descripción detallada.

Estados del hidrógeno en el a-Si:H: Si se supone que el mecanismo microscópico responsable de la creación y "annealing" de los defectos puede representarse por la reacción química [2.25], entonces deberán considerarse dos únicos estados para el átomo de hidrógeno incorporado a la red de silicio amorfo (enlazado): (a) como SiH, es decir, saturando un "dangling bond" aislado (D) y (b) formando el estado "apareado" SiHSiH.

Parámetros estructurales: Se supone que la concentración total de las posibles configuraciones SiH (D_0) y la de las configuraciones SiHSiH (SiSi_0) son parámetros estructurales que quedan definidos permanentemente durante el crecimiento del material. De igual forma que en el apartado anterior, se considera que las configuraciones SiH aisladas están distribuidas según el "defect pool" (ec. [2.4]).

Función de partición macrocanónica: Siguiendo los métodos de la termodinámica estadística, la probabilidad de ocupación por un hidrógeno para cada tipo de configuración (es decir: SiH/ D_0 y SiHSiH/ SiSi_0) puede determinarse a partir de la definición de la "función de partición macro-canónica" (Z) correspondiente a cada tipo de configuración.

En la definición de la función de partición para el sistema de las D_0 configuraciones, que pueden dar lugar a defectos (D) o enlaces SiH, es importante tener en cuenta dos consideraciones:

(a) el nivel energético del hidrógeno en la configuración SiH, y que corresponde a la energía de la transición $D \rightarrow \text{SiH}$, debe depender del estado de carga del defecto. La posibilidad de los tres estados de carga del defecto se traduce en la consideración de tres niveles energéticos para el H en dicho centro: E_H para la transición $D^0 \rightarrow \text{SiH}$, E_H^+ para $D^+ \rightarrow \text{SiH}$, y E_H^- para $D^- \rightarrow \text{SiH}$. Estos niveles se relacionan entre sí según las energías electrónicas del defecto y la posición del nivel de Fermi (ver subapartado 1.2.2 en el Capítulo 1): $E_H^+ = E_H - (E_F - E)$ y $E_H^- = E_H - (E - E_F + U_{\text{eff}})$, donde E es la energía de la transición electrónica $D^+ \rightarrow D^0$.

(b) la hipótesis de equilibrio electrónico simultáneo al proceso de creación del defecto implica que deban considerarse, en la definición de Z , las probabilidades F^0 , F^+ y F^- (ver apartado 4.5) de que el defecto asociado a la transición $D \rightarrow \text{SiH}$ esté en uno de los tres posibles estados de carga.

De esta forma, la función de partición macrocanónica puede expresarse como:

$$Z = \sum_{n_H=0}^{D_0} \sum_{n^0+n^++n^-=n_H} \binom{D_0}{n_H} \frac{n_H!}{n^0! \cdot n^+! \cdot n^-!} (F^0)^{n^0} (F^+)^{n^+} (F^-)^{n^-} \times \exp \left[-\frac{n^0 E_H + n^+ E_H^+ + n^- E_H^-}{kT^*} + \frac{n_H \mu_H}{kT^*} \right] \quad [2.26]$$

donde μ_H es el potencial químico del hidrógeno. La expresión [2.26] puede escribirse de una forma mucho más simple:

$$Z = \left\{ 1 + F^0 \exp \left[-\frac{E_H - \mu_H}{kT^*} \right] + F^+ \exp \left[-\frac{E_H^+ - \mu_H}{kT^*} \right] + F^- \exp \left[-\frac{E_H^- - \mu_H}{kT^*} \right] \right\}^{D_0} \quad [2.27]$$

expresión que todavía puede simplificarse más si se tienen en cuenta las siguientes relaciones entre las funciones de distribución del defecto (ver el apartado 4.5):

$$F^0/2 = F^+ \exp[-(E_{+0} - E_F)/kT^*] = F^- \exp[-(E_F - E_{0-})/kT^*] \quad [2.28]$$

entonces:

$$Z = \left\{ 1 + 2F^0 \exp[-(E_H - \mu_H)/kT^*] \right\}^{D_0} \quad [2.29]$$

Una vez definida la función de partición del sistema, es posible calcular el número promedio de enlaces SiH o, lo que es equivalente, la probabilidad de ocupación de un defecto por un hidrógeno:

$$SiH(\mu_H) = kT^* \frac{\delta \ln Z}{\delta \mu_H} = \frac{2F^0 \exp[-(E_H - \mu_H)/kT^*]}{1 + 2F^0 \exp[-(E_H - \mu_H)/kT^*]} \times D_0 \quad [2.30]$$

entonces, la concentración total de defectos $D(E) = D_0 - SiH$:

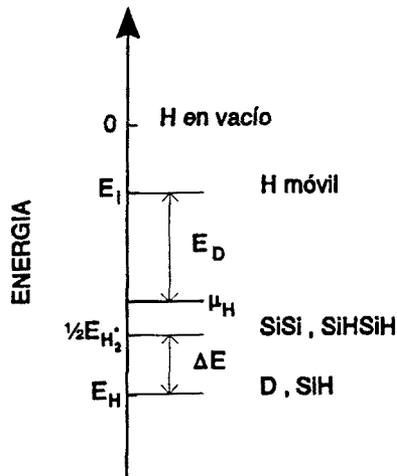


Fig. 2.7. Esquema simplificado de los niveles energéticos para los diferentes estados del hidrógeno en el α -Si:H. La diferencia $E_D = E_i - \mu_H$ puede interpretarse como la energía de activación de la difusión del hidrógeno [Street, 1991], y $\Delta E = E_{H_2} - E_H$ como la energía de activación térmica de la concentración de defectos (ver texto).

$$D(E) = \frac{1}{1 + 2F^0(E)\exp[-(E_H - \mu_H)/kT^*]} \times D_0 \quad [2.31]$$

como puede verse en [2.31], la concentración $D(E)$ dependerá de la posición del nivel de Fermi E_F y de la energía electrónica E asociada al defecto.

"Defect pool": A continuación se tendrá en cuenta la posibilidad de que los niveles energéticos del defecto estén distribuidos en un amplio rango energético. Es decir, se introducirá el concepto de *"defect pool"*. Esto implicará sustituir la distribución $\delta(E)$, que podría considerarse implícita en [2.31], por una distribución *Gaussiana* $P(E)$. Obsérvese que esta sustitución tiene *ahora* un significado físico concreto: de hecho, se está aplicando la estadística de ocupación del hidrógeno al caso particular de una distribución gaussiana (según la energía E del defecto asociado) de los estados SiH del hidrógeno.

Conviene señalar que, en el caso más general, también debería considerarse la posible distribución estadística de las energías de enlace del E_H (como se discutirá más adelante, esto está estrechamente relacionado con la aproximación convencional de diferencias de energías monoeléctricas para el cálculo de la entalpía de reacción). Entonces, la forma más general de expresar la distribución energética de los defectos $D(E)$, teniendo en cuenta un *"pool"* para las configuraciones SiH que depende de E y E_H , sería:

$$\frac{dD}{dE} = \int \frac{P(E, E_H) dE_H}{1 + 2F^0(E)\exp[-(E_H - \mu_H)/kT^*]} \times D_0 \quad [2.32]$$

Configuraciones SiHSiH: El cálculo de la concentración de configuraciones SiSi no ocupadas por dos hidrógenos puede deducirse igualmente a partir de la función de partición macrocanónica para dichas configuraciones. Puede obtenerse sin dificultad:

$$SiSi = \frac{SiSi_0}{1 + 2 \exp[-(E_{H_1} - 2\mu_H)/KT^*]} \quad [2.33]$$

donde E_{H_2} es el nivel energético del hidrógeno en el estado SiHSiH (fig. 2.7), es decir: la energía de la transición SiSi→SiHSiH.

Imponiendo neutralidad eléctrica, y fijando valor para el potencial químico μ_H (que podría estar determinado por las condiciones particulares de depósito [Street, 1991a, 1991b]), a partir de [2.32] y [2.33] puede deducirse la distribución energética de los defectos y el contenido de hidrógeno del material.

Distribución de estados en el gap en condiciones de desequilibrio electrónico estacionario: Hasta aquí sólo hemos considerado situaciones de equilibrio electrónico, es decir, cuando las concentraciones de electrones y huecos se encuentran en equilibrio térmico entre sí y, por lo tanto, pueden expresarse en función de la posición del nivel de Fermi E_F . Sin embargo, según lo visto en el capítulo anterior, la teoría del equilibrio químico puede ser aplicada en condiciones más generales en las que el *equilibrio electrónico* deja de existir. En el equilibrio químico intervienen los portadores libres sin importar su origen. En otras palabras, es posible el equilibrio químico en las reacciones de creación/"annealing" sin necesidad de que exista un auténtico *equilibrio termodinámico* en el sistema. Debe ser posible analizar el efecto de perturbaciones *estacionarias* de las concentraciones de portadores. En particular, supondremos situaciones en las que los portadores libres (electrones y huecos) se encuentran en equilibrio térmico con los portadores del mismo tipo. Es decir, cuando las poblaciones de electrones y huecos pueden definirse a partir de sus respectivos pseudo-niveles de Fermi E_{Fn} y E_{Fp} .

En condiciones de desequilibrio electrónico estacionario la probabilidad $F^0(n,p)$ de que el defecto tenga carga nula, y que aparece explícitamente en la ec. [2.32] para la distribución del DOS, puede deducirse mediante el balance detallado de los diferentes procesos de emisión y captura del defecto (ver apartado 4.5 en el capítulo 4). Sin embargo, no es evidente que baste considerar la expresión más general de F^0 en la ec. [2.32] para describir el DOS en condiciones de desequilibrio.

De hecho, las expresiones que han deducido los autores que han analizado este problema incluyen nuevos factores. Por ejemplo, K. Winer justifica, en las expresiones del DOS en desequilibrio, la modificación de la energía de formación del defecto *neutro* en un factor $E_{Fp} - E_{Fn}$ [Winer, 1991]. G. Schumm y G.H Bauer realizan un análisis aparentemente diferente donde, al aplicar la *ley de acción de masas* a las reacciones químicas, incluyen el factor $n \cdot p / n_i^2$ (n_i es la concentración intrínseca; si existe equilibrio electrónico $n \cdot p / n_i^2 = 1$), de forma que una perturbación del producto $n \cdot p$ implica un desplazamiento del estado de equilibrio químico.

El tratamiento estadístico desarrollado en este apartado facilita el análisis *riguroso* del caso general de desequilibrio electrónico. En primer lugar procederemos a definir la función de partición macrocanónica Z para los SiH en esta nueva situación. El análisis se hace, ahora, un poco más complejo: los niveles E_H^+ y E_H^- , que se asociaban respectivamente a las

transiciones $D^+ \rightarrow SiH$ y $D^- \rightarrow SiH$, deberán desdoblarse, cada uno de ellos, en dos nuevos niveles, según que el cambio del estado de carga del defecto neutro que se asocia a dichas transiciones ($D^0 \rightarrow D^+$ para E_H^+ y $D^0 \rightarrow D^-$ para E_H^-) involucre un intercambio electrónico con la banda de conducción o con la banda de valencia:

$$\begin{aligned}
 E_{Hn}^+ &= E_H - (E_{Fn} - E_{+/0}) \\
 E_{Hp}^+ &= E_H - (E_{Fp} - E_{+/0}) \\
 E_{Hn}^- &= E_H - (E_{0/-} - E_{Fn}) \\
 E_{Hp}^- &= E_H - (E_{0/-} - E_{Fp})
 \end{aligned}
 \tag{2.34}$$

Ahora, en la nueva definición de Z , deberán tenerse en cuenta las probabilidades f_n^+ y f_p^+ , de que la transición $D^0 \rightarrow D^+$ involucre emisión de electrones o captura de huecos, y las probabilidades f_n^- y f_p^- de que la transición $D^0 \rightarrow D^-$ involucre captura de electrones o emisión de huecos. Estas probabilidades pueden deducirse de las relaciones, en condiciones estacionarias, entre las velocidades de emisión de electrones o huecos desde los D^0 y las velocidades de captura de electrones o huecos por los D^0 (ver apartado 4.5). De esta forma, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 f_n^+ &= e_n^0 / (c_p^0 p + e_n^0) , & f_p^+ &= (c_p^0 p) / (c_p^0 p + e_n^0) \\
 f_n^- &= (c_n^0 n) / (c_n^0 n + e_p^0) , & f_p^- &= e_p^0 / (c_n^0 n + e_p^0)
 \end{aligned}
 \tag{2.35}$$

donde aparecen los coeficientes de emisión y captura de los D^0 (en el apartado 4.5 se definen).

Igualmente deberán considerarse las probabilidades F^0 , F^+ y F^- para los diferentes estados de carga del defecto: p.e. la *probabilidad* del nivel energético E_{Hn}^+ , que se asocia a la transición $D^+ + e^- \rightarrow D^0 \rightarrow SiH$, será $f_n^+ \cdot F^+$. Por lo tanto, si se incluyen, en la definición de la función de partición macrocanónica Z , los *nuevos* niveles energéticos para el H y las probabilidades anteriores se obtiene:

$$Z = \left\{ 1 + F^0 \exp \left[-\frac{E_H - \mu_H}{kT^*} \right] + F^+ f_n^+ \exp \left[-\frac{E_{Hn}^+ - \mu_H}{kT^*} \right] + \right. \quad [3.36]$$

$$\left. F^+ f_p^+ \exp \left[-\frac{E_{Hp}^+ - \mu_H}{kT^*} \right] + F^- f_n^- \exp \left[-\frac{E_{Hn}^- - \mu_H}{kT^*} \right] + F^- f_p^- \exp \left[-\frac{E_{Hp}^- - \mu_H}{kT^*} \right] \right\}^{D_0}$$

esta expresión puede simplificarse. Para ello consideremos la siguiente relación entre la probabilidad F^0 y probabilidades F^+ y F^- (ver apartado 4.5):

$$F^+ = T^+ F^0, \quad F^- = T^- F^0 \quad [2.37]$$

donde T^+ y T^- se definen como:

$$T^+ = (c_p^0 p + e_n^0) / (c_n^+ n + e_p^+) \quad , \quad T^- = (c_n^0 n + e_p^0) / (c_p^- p + e_n^-) \quad [2.38]$$

la función macrocanónica Z puede reescribirse de la siguiente forma:

$$Z = \left\{ 1 + F^0 \exp \left[-\frac{E_H - \mu_H}{kT^*} \right] \left(T^+ f_n^+ \exp \left[\frac{E_{Fn} - E_{+/0}}{kT^*} \right] + T^+ f_p^+ \exp \left[\frac{E_{Fp} - E_{+/0}}{kT^*} \right] + \right. \right. \quad [2.39]$$

$$\left. \left. + T^- f_n^- \exp \left[\frac{E_{0/-} - E_{Fn}}{kT^*} \right] + T^- f_p^- \exp \left[\frac{E_{0/-} - E_{Fp}}{kT^*} \right] \right) \right\}^{D_0}$$

si se consideran las relaciones entre los coeficientes de emisión y los coeficientes de captura (ver apartado 4.5) pueden deducirse las siguientes igualdades:

$$\exp[(E_{Fn} - E_{+/0})/kT^*] = \frac{1}{2} c_n^+ n / e_n^0 \quad , \quad \exp[(E_{Fp} - E_{+/0})/kT^*] = \frac{1}{2} e_p^+ / (c_p^0 p) \quad [2.40]$$

$$\exp[(E_{0/-} - E_{Fn})/kT^*] = \frac{1}{2} e_n^- / (c_n^0 n) \quad , \quad \exp[(E_{0/-} - E_{Fp})/kT^*] = \frac{1}{2} c_p^- p / e_p^0$$

por otra parte, pueden introducirse las siguientes relaciones que se deducen de las definiciones [2.38] y [2.35]:

$$T^+ f_n^+ = e_n^0 / (c_n^+ n + e_p^+), \quad T^+ f_p^+ = c_p^0 / (c_n^+ n + e_p^+) \quad [2.41]$$

$$T^- f_n^- = c_n^0 / (c_p^- + e_n^-), \quad T^- f_p^- = e_p^0 / (c_p^- + e_n^-)$$

Sustituyendo [2.40] y [2.41] en [2.39], y haciendo transformaciones algebraicas directas volvemos a obtener la función de partición [2.29]. Por lo tanto, podemos afirmar que la expresión para la distribución $D(E)$ que mostrábamos en [2.32] debe seguir siendo válida en condiciones de desequilibrio electrónico. Si admitimos que la teoría del equilibrio químico basado en reacciones de difusión del hidrógeno explica los fenómenos metaestables en el α -Si:H, entonces la expresión [2.32] debe ser capaz de reproducir dichos fenómenos.

2.3.3. Discusión y resultados.

Parámetro γ y potencial químico: Puede comprobarse que la expresión [2.32] es formalmente idéntica a la ecuación [2.21] obtenida al aplicar directamente la "*ley de acción de masas*". Comparando [2.32] y [2.21], puede deducirse la relación entre el potencial químico y el parámetro γ : $\mu_H = \text{cte.} - KT \ln \gamma$.

El tratamiento estadístico permite el análisis independiente de las diferentes configuraciones en que el hidrógeno puede quedar enlazado. La única relación entre las concentraciones de defectos y enlaces "débiles" SiSi se produce a través del potencial químico μ_H . Este resultado contradice, como se discutió en el apartado anterior, el *resultado convencional*, según el cual la forma de la distribución $D(E)$, y no sólo su valor integrado, depende de parámetros que determinan la distribución de enlaces débiles.

Conexión entre la energía de enlace E_H y la energía electrónica del defecto: La energía E_H del enlace SiH puede definirse como el incremento energético debido a la ocupación por un H de un defecto en estado neutro: es decir, $E_H = E(\text{SiH}) - E(D^0)$. Según la hipótesis de Stutzmann [1987], las energías *totales* $E(\text{SiH})$ y $E(D^0)$ podrían aproximarse por las energías monoeléctricas asociadas al enlace SiH y al defecto D^0 , respectivamente. Si se revisa el apartado anterior, donde se realizaba el análisis del equilibrio químico aplicando la "*ley de acción de masas*", puede observarse que, en todo el tratamiento, se ha estado suponiendo $E(\text{SiH})$ como constante (ver p.e. fig. 2.2), lo que además equivale a suponer que la energía $E(\text{SiH})$ de la configuración SiH no está relacionada con la energía $E(D^0)$ del defecto que genera dicha configuración. Esta hipótesis permitía eliminar el término $E(\text{SiH})$ en el cálculo de las entalpías de reacción (ec. [2.9] y [2.10]). En el tipo de análisis *estadístico* que ahora se efectúa, dicha hipótesis se traduciría en hacer $E_H = \text{cte.} - E$. Es decir, la fluctuación de la energía del enlace SiH se supone idéntica a la fluctuación del "*pool*". Esta primera aproximación es lo que llamaremos **modelo A** para la energía E_H (ver fig. 2.8).

Sin embargo, es posible considerar otra aproximación, **modelo B**, donde la energía de enlace E_H sea independiente de la energía electrónica E del defecto asociado. Esto equivale a suponer que la energía total $E(\text{SiH})$ puede correlacionarse, según E_H , con $E(D^0)$ (ver figura 2.8).

Aspecto del DOS en equilibrio: Ambas aproximaciones predicen resultados diferentes cuando se introducen en la ec. [2.32]. En el primer caso (**modelo A**), ya vimos que el DOS puede descomponerse en tres bandas: D^+ , D^0 , y D^- , donde el centro de la banda D^+ coincide con el centro del "pool" E_p , el de la banda D^0 se sitúa en $E_p - \sigma_p^2/KT^*$ y el de la banda D^- en $E_p - 2\sigma_p^2/KT^*$. Este resultado era muy parecido al que deducían Winer o Schumm-Bauer. Por otra parte, puede demostrarse que la hipótesis de una distribución de la energía de enlace E_H , independiente de la distribución del "pool" $P(E)$ (**modelo B**), predice una situación mucho más simétrica, en la cual la banda D^0 queda centrada en E_p , y las bandas D^+ y D^- se desplazan $+\sigma_p^2/KT^*$ y $-\sigma_p^2/KT^*$ respecto a ella (ver fig. 2.9).

Procedimiento para determinar $D(E)$.- Como se indicó anteriormente, si se supone conocido el valor de μ_H , la distribución de la densidad de estados $D(E)$, y la posición del nivel de Fermi E_F , pueden obtenerse de forma *autoconsistente* resolviendo la condición de neutralidad eléctrica:

$$Q(E_F, \mu_H) = p - n + Q_{BT}(E_F) + \int D(E, E_F, \mu_H) \times (F^+(E, E_F) - F^-(E, E_F)) dE \quad [2.34]$$

donde Q_{BT} representa la carga eléctrica asociada a los portadores atrapados en los estados de las colas de banda.

En los cálculos que se realizan, se han mantenido fijos una serie de parámetros que, en principio, definen el a-Si:H con buenas propiedades electrónicas. Dichos parámetros (en general, obtenidos por diferentes técnicas experimentales - ver [Street,1991d]) se muestran en la Tabla I. La posición del "pool", E_p , y el valor del potencial químico del H, μ_H , quedan determinados por dos condiciones (suponemos material intrínseco): (a) la posición del nivel de Fermi debe situarse a 0.8 eV por debajo del borde de movilidad de la banda de conducción (E_C), y (b) la concentración total de defectos en estado neutro (D^0) debe ser del

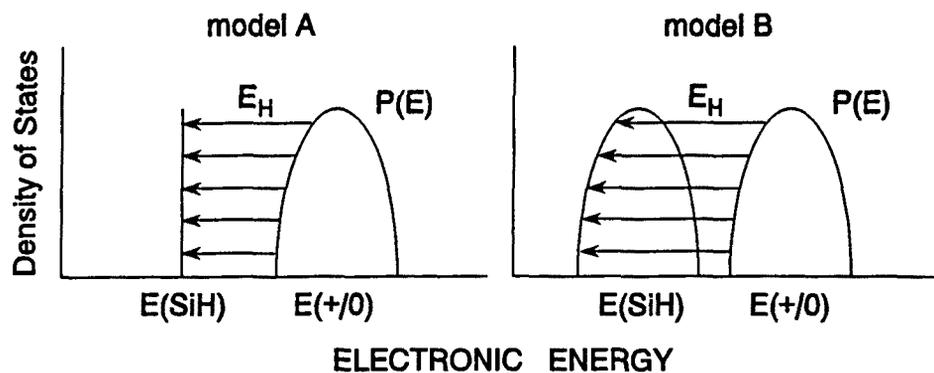


Fig. 2.8. Determinación de E_H a partir de las energías monoeléctricas $E(\text{SiH})$ y $E(D) \equiv E_{+/0}$. **Modelo A:** E_H depende de $E(\text{SiH})$ y $E(D)$. Al imponer $E(\text{SiH}) = \text{cte}$ se reproduce la teoría convencional. **Modelo B:** Puede considerarse E_H independiente (en este caso se supone cte.). $E(\text{SiH})$ y $E(D)$ se relacionan entonces según E_H . [ver texto]

orden de 10^{15} cm^{-3} . Obsérvese que, para que se verifiquen estas condiciones, la posición del "pool" debe ser diferente según el tipo de aproximación utilizada: *modelo A* o *modelo B* (ver fig. 2.9).

De esta forma, el estudio de las implicaciones del *modelo estadístico* del DOS se puede realizar con sólo dos parámetros *libres*: la anchura del "pool" (σ_p), y la diferencia energética entre el hidrógeno en el estado agrupado y en el estado aislado ($\delta E = E_{2H}/2 - E_H$). Debe recordarse que δE determinaba la energía de activación térmica de la concentración de

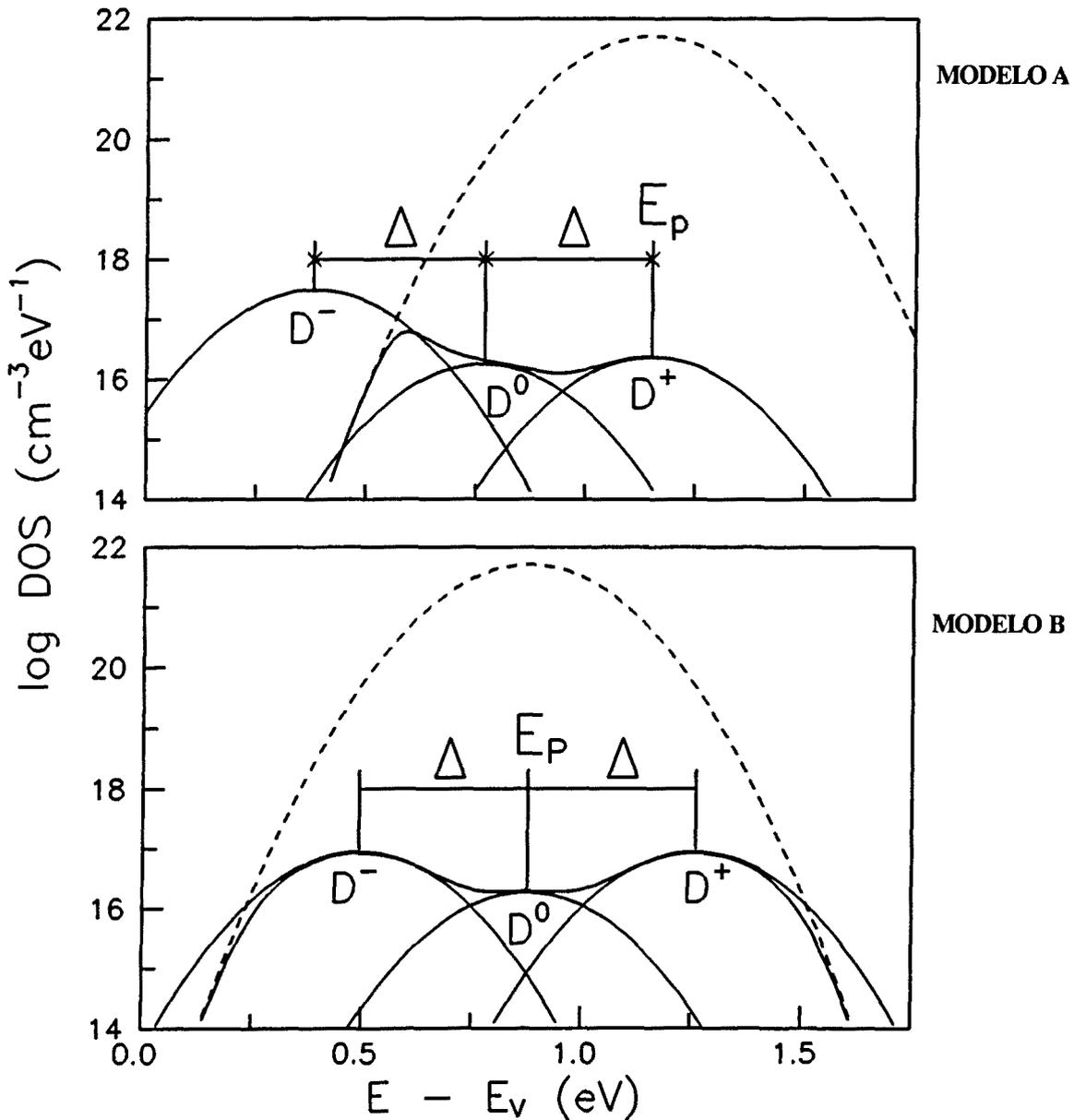


Fig. 2.9. Distribución energética de los defectos para los dos casos extremos: $E_H = \text{cte.} - E$ (gráfica superior) y E_H independiente de E (gráfica inferior). En los dos casos $\Delta = \sigma_p^2 / KT^*$. La línea a trazos representa el "pool" $P(E)$.

D^0 (de hecho, δE era igual a dicha energía de activación) en el modelo del "Déficit de Hidrógeno" de Zafar y Schiff (ver apartado 2.1.2). Estos autores interpretaban el comportamiento térmicamente activado de la concentración de espines (D^0) como un resultado de la transferencia gradual del hidrógeno en fase aislada (es decir, saturando defectos) a la fase agrupada. Ahora, con la incorporación del "pool" de defectos y de la dependencia de las energías de formación con el nivel de Fermi, dicha interpretación debe ser revisada. Esto se discute en el siguiente subapartado.

Dependencia con la temperatura de la concentración de D^0 : Para temperaturas superiores a la de equilibrio ($T^* \sim 200^\circ\text{C}$), puede demostrarse que tanto el *modelo A* como el *modelo B* predicen un comportamiento térmicamente activado de la densidad de espines (o, lo que es lo mismo, de la concentración de D^0). En la figura 2.10 se muestra la influencia de los *parámetros libres*, δE y σ_p , en la energía de activación (E_{act}) calculada para la dependencia $D^0(T)$. El estudio de la influencia de δE muestra, tanto para el *modelo A* como para el *modelo B*, dos comportamientos claramente diferenciados. Para altos valores de δE , es decir, cuando el hidrógeno se encuentra más debilmente enlazado en la fase agrupada (como SiHSiH), existe una dependencia lineal de E_{act} con δE . En estas condiciones, el cambio de la concentración de D^0 con la temperatura tiene la misma interpretación que en el modelo de Zafar y Schiff: es decir, por transferencia gradual del hidrógeno en fase aislada a la fase agrupada. Sin embargo, puede observarse como δE sólo es igual a E_{act} cuando se considera el *modelo B* (es decir, cuando E_H es independiente de la energía electrónica del defecto). Por otra parte, para valores pequeños de δE , es decir, cuando las energías de enlace del hidrógeno en fase agrupada y en fase aislada son similares, E_{act} no depende de δE : se mantiene constante en un valor determinado por la anchura del "pool" (σ_p). En este *régimen*, el comportamiento térmicamente activado de la concentración de D^0 puede explicarse como

TABLA I. Parámetros usados en los cálculos

Parámetro	Descripción	Valor
$E_C - E_V$	Gap de movilidad	1.75 eV
N_C, N_V	Densidades efectivas en BC y BV	$2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
T_V	Temperatura de la cola de la BV	550 K
T_C	Temperatura de la cola de la BC	400 K
N_{VBT}	Densidad de estados de cola en E_V	$1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$
N_{CBT}	Densidad de estados de cola en E_C	$1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$
σ_{BT}	Secc. ef. de cap. para estados de cola cargados	10^{-15} cm^2
σ_{BT}^0	Secc. ef. de cap. para estados de cola neutros	10^{-17} cm^2
U_{eff}	Energía de correlación efectiva	0.2 eV
σ_n^0	Secc. ef. de cap. de electrones por D^0	$2.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$
σ_p^0	Secc. ef. de cap. de huecos por D^0	$8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$
σ_n^+	Secc. ef. de cap. de electrones por D^+	$1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$
σ_p^-	Secc. ef. de cap. de huecos por D^-	$2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$
D^0	Densidad total de lugares SiH	$1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
SiSi_0	Densidad total de lugares SiHSiH	$1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

consecuencia de la redistribución del hidrógeno en la fase aislada, que involucra básicamente un cambio del estado de carga de los defectos (el H que satura defectos con energías cercanas al centro del *gap* pasa a saturar defectos -con energías cercanas a la BC y BV- que se encontraban inicialmente cargados, resultando un aumento de defectos neutros a expensas de la disminución de los cargados). Debe observarse que, de hecho, en este segundo *régimen*, el comportamiento activado de la concentración de D^0 se pierde cuando se considera el *modelo A*. Para el *modelo B* existe una clara dependencia de E_{act} con σ_p .

Suele admitirse que la energía de activación de la densidad de espines (E_{act}), para el a-Si:H no dopado y para temperaturas superiores a 200°C, es del orden 0.3 eV (p.e. ver [Smith & Wagner, 1989]). Sin embargo, la determinación experimental de E_{act} también presenta cierta controversia y de hecho han sido reportados valores en un rango relativamente amplio: entre 0.15 y 0.35 eV [Street, 1991; Mc Mahon, 1991]. De acuerdo con la figura 2.10, puede comprobarse como este rango de valores para E_{act} sólo puede obtenerse suponiendo un valor suficientemente elevado de δE (tanto para el *modelo A* como para el *modelo B*), o bien, suponiendo un valor pequeño de δE (~ 0) y únicamente para el *modelo B*, cuando la anchura del "pool" está en el rango de 120-170 meV: es decir, para el rango de valores normalmente sugeridos para σ_p .

Conclusión. - De hecho, la viabilidad de una descripción de $D(E)$ basada en el *modelo B*, con un valor bajo de δE (~ 0) y un "pool" de anchura σ_p en el rango de 120-170 meV, se ve reforzada cuando se analizan las consecuencias de los estados de desequilibrio electrónico. La generalidad demostrada para la expresión [2.32] de $D(E)$ sugiere un modelo

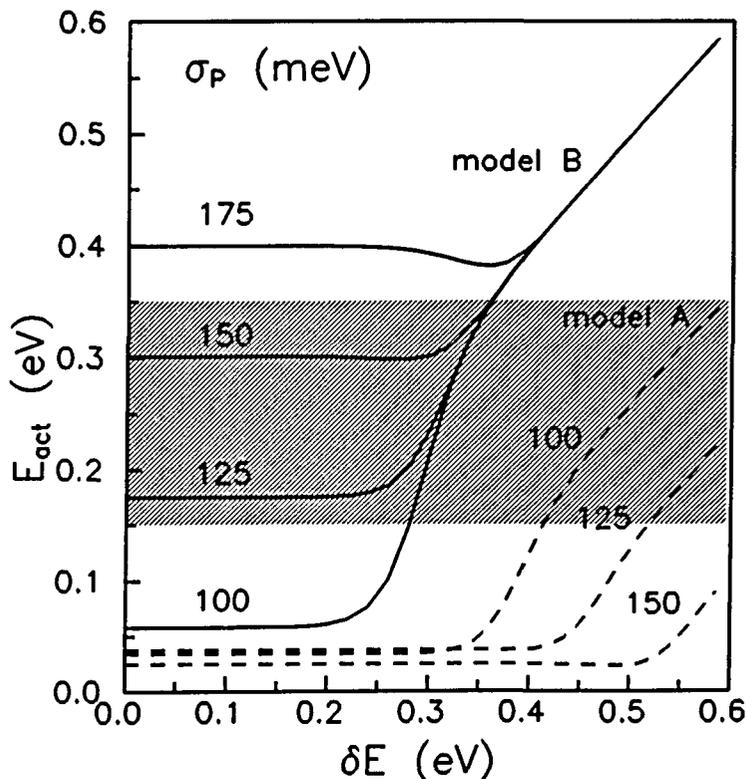


Fig. 2.10.

Energía de activación de la concentración de defectos neutros, calculada para $T=200^\circ\text{C}$, en función de la diferencia de energías de enlace del H ($\delta E = E_{2H}/2 - E_H$). Se consideran diferentes anchuras del "defect pool" tanto para el *modelo A* (línea discontinua) como para el *modelo B* (línea continua). La zona sombreada representa el rango de valores experimentales reportados para E_{act} (ver texto).

muy concreto para la explicación del efecto SW. Precisamente esta nueva interpretación debe ser la misma que explicaba el comportamiento térmicamente activado de la concentración de D^0 en el *segundo régimen* de dependencia con δE : es decir, mediante una redistribución de H en la fase aislada que involucra un cambio del estado de carga de los defectos. Para que esto sea posible es necesario un "pool" relativamente ancho, de forma que existan suficientes defectos cargados (en el estado no degradado) que sean capaces de "atrapar" el H que procede de los *nuevos* defectos neutros creados; y también es necesario que el H en fase agrupada sea suficientemente estable (es decir, δE debe tener un valor bajo), de forma que el nuevo equilibrio se logre precisamente por la redistribución del H en la misma fase y no por intercambio de H entre fases. La única descripción que permite explicar simultáneamente una dependencia térmicamente activada de la concentración de D^0 y el efecto SW es justo la que se propone al principio del párrafo. En los siguientes subapartados se considerará básicamente esta descripción.

Dependencia de la distribución energética de defectos $D(E)$ con la posición del nivel de Fermi: El efecto del desplazamiento de la posición del nivel de Fermi, E_F , aparece explícitamente en la ec. [2.32], donde la probabilidad de ocupación F^0 , en condiciones de equilibrio electrónico, es una función de E_F . Este resultado es el mismo que obtuvimos con el cálculo basado en la *ley de acción de masas*, pero ahora la utilización de μ_H permite una interpretación más precisa de dicho efecto. En principio, partiendo del material intrínseco, con E_F cerca del centro del gap y un valor para μ_H que *permita* una concentración razonable de D^0 , el efecto de E_F puede analizarse bajo dos puntos de vista. En primer lugar, el cálculo puede realizarse suponiendo que el contenido de hidrógeno se mantiene constante al variar E_F . Esta es también una hipótesis implícita en el tratamiento convencional, donde se ha supuesto que la muestra se comporta como un sistema *cerrado* para el hidrógeno. Esta hipótesis puede tener sentido en situaciones particulares, una vez la muestra de a-Si:H ha sido depositada: p.e. cuando la muestra se polariza eléctricamente a una temperatura suficiente alta. Una segunda posibilidad, que en cierto modo está más relacionada con el crecimiento de la capa y que tiene mucho que ver con la reciente teoría propuesta por Street [Street, 1991a,b], sería suponer que μ_H se mantiene constante (en un valor que podría depender del potencial químico del H en el plasma).

En cualquier caso, la utilización del potencial químico del hidrógeno en la expresión del DOS permite una interpretación más *realista* de los efectos inducidos por el desplazamiento de la posición del nivel de Fermi. Por ejemplo, al calcular la variación espacial de la distribución de defectos $D(E)$ en una célula solar p-i-n de a-Si:H, donde cabe esperar que la dependencia de $D(E)$ con E_F produzca una concentración elevada de defectos cerca de las interfaces *p-i* e *i-n*, resulta claro que el potencial químico μ_H debe mantenerse constante a lo largo de todo el dispositivo (si se acepta la hipótesis de equilibrio químico a T^*). En la figura 2.11 se muestra el efecto de variar E_F manteniendo μ_H constante. Puede comprobarse como a medida que el material se hace más tipo *n* la *banda* D^- aumenta a expensas de las bandas D^0 y D^+ . E igualmente, la *banda* D^+ aumenta respecto las bandas D^0 y D^- cuando el material se hace tipo *p*. El resultado se ajusta a la predicción de la teoría

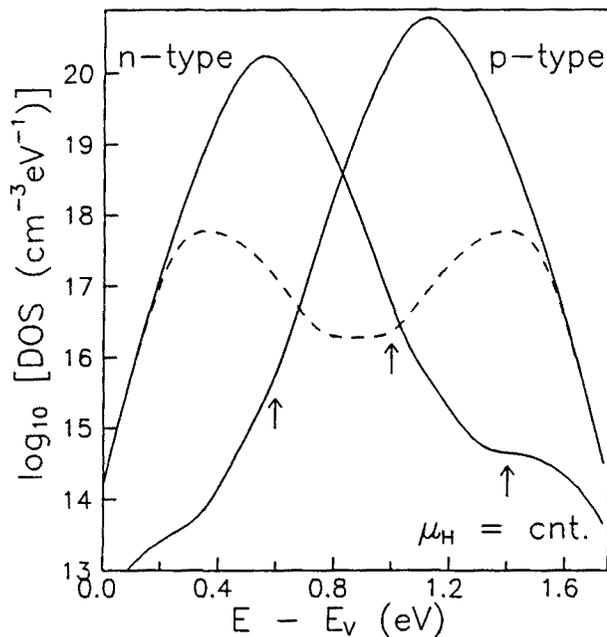


Fig. 2.11.

Distribución energética de la densidad de estados en el *gap* para *a*-Si:H intrínseco (línea discontinua), *a*-Si:H tipo *p* y *a*-Si:H tipo *n*. Las flechas indican la posición del nivel de Fermi en cada caso. Se considera el *modelo B* (para E_H), con $\sigma_p = .15$ eV y $E_p - E_v = 0.875$ eV. El potencial químico del hidrógeno es el mismo en cada caso: $\mu_H - E_H = 0.5$ eV.

general del "defect pool", según la cual la posición energética⁴ ($E_{,10}$) del D^- para material tipo *n* se encuentra más próxima a la banda de valencia que incluso el nivel energético del D^0 en el material intrínseco.

Efectos de la evolución del hidrógeno: Uno de los atractivos del modelo de Zafar y Schiff basado en la *interpretación microestructural* de la reacción [2.25] radicaba en que dicha teoría era capaz de predecir el cambio en la concentración de espines que ocurre cuando el hidrógeno es extraído o introducido en la muestra de *a*-Si:H. Como puede verse en la figura 2.12, donde se representa la concentración de espines en función del porcentaje de hidrógeno extraído (según el *modelo B* y para $\sigma_p = 150$ meV), la incorporación del "defect pool" y de la dependencia de las energías de formación con E_F no altera las predicciones del modelo de Zafar y Schiff: para $\delta E = .3$ eV se obtiene, para la concentración de defectos neutros, la misma dependencia sublineal cuando *evoluciona* sólo un pequeño porcentaje de H, y también el aumento asintótico de la concentración de defectos cuando el H extraído se aproxima al total de H en fase *agrupada*. Debe recordarse que la interpretación de Zafar y Schiff se basaba en admitir que el H en fase agrupada es menos estable que el H en fase aislada (el que satura defectos). Es por ésto que la concentración de defectos apenas aumenta cuando se ha extraído una concentración comparativamente muy superior de H: esta

⁴ Obsérvese que en general todos los diagramas energéticos utilizados para representar la distribución de defectos se presentan en función de la energía $E_{+,10}$, energía que comunmente se asocia - en analogía con el tratamiento monoeléctrico convencional - al nivel electrónico del D^0 . Cuando se menciona el nivel electrónico del D^- , en realidad se está haciendo referencia a la energía $E_{-,10} = E_{+,10} + U_{eff}$.

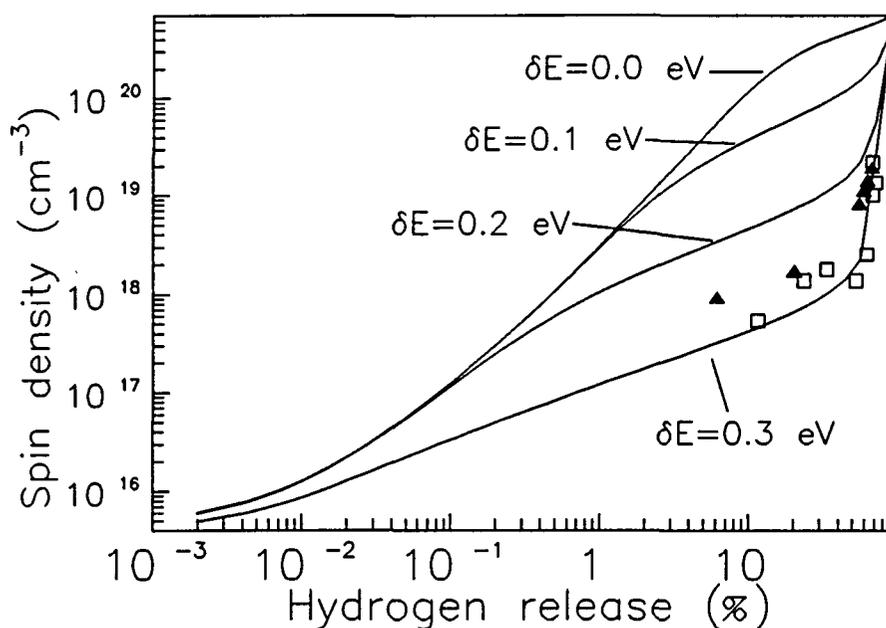


Fig. 2.12. Cálculo de la dependencia de la concentración de espines (D^0) con el porcentaje de hidrógeno extraído a una muestra de a-Si:H, para varios valores de $\delta E = E_{2H}/2 - E_H$. Se considera el mismo modelo y parámetros que en la fig. 2.11. En cada caso, se ha calculado el valor de μ_H que permite $D^0 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para $T = 300\text{K}$. Los símbolos indican el resultado experimental deducido del análisis de perfiles de la densidad de espines y de la concentración de H (deuterio) obtenidos en muestras a las que primero se les extrajo el H y posteriormente se las sometió a un plasma de deuterio a diferentes temperaturas: 350°C (triángulos) y 400°C (cuadrados) [Jackson *et al.*, 1990]

extracción se realiza a expensas del H *agrupado*, lo que no comporta creación de defectos. Si se suponen pequeños valores de δE (es decir, una fase agrupada de H suficiente estable) no es posible reproducir estos resultados (ver fig. 2.12). Sin embargo, como hemos avanzado en los apartados anteriores, esta última hipótesis es imprescindible para explicar los *efectos metaestables* inducidos por un desequilibrio electrónico.

En nuestra opinión, la interpretación de los experimentos de *evolución* del hidrógeno en muestras de a-Si:H deben ser reconsiderados con cierto cuidado. Aunque es razonable admitir que la efusión del H debe proceder básicamente de H agrupado (en paredes de microcavidades), esta efusión se realiza en condiciones experimentales muy diferentes a las que se tienen para el resto de fenómenos que se estudian en este capítulo. Cuando analizamos el comportamiento térmicamente activado de la concentración de defectos neutros, los cambios inducidos por el desplazamiento del nivel de Fermi o los efectos metaestables, una de las hipótesis fundamentales consiste en suponer que las propiedades estructurales del a-Si:H (parámetros del "defect pool", densidad total de *lugares* SiSi,...) no varían de forma

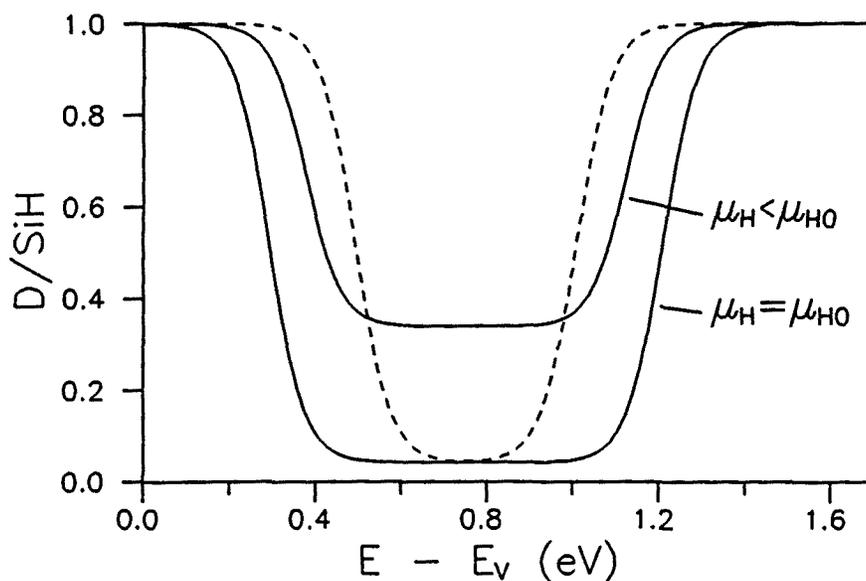


Fig. 2.13. Probabilidad de formación de un defecto a partir de una configuración SiH aislada. La línea discontinua indica el caso de equilibrio electrónico (muestra en oscuridad), siendo el potencial químico del hidrógeno μ_{H0} . Las líneas continuas indican la probabilidad de formación en el caso de desequilibrio electrónico (muestra iluminada) para dos casos: potencial químico constante ($\mu_H = \mu_{H0} \Rightarrow$ iluminación durante el crecimiento del material) y contenido de hidrógeno constante (muestra depositada: efecto SW).

significativa en tales procesos. Esto puede dejar de ser válido en los experimentos de efusión del hidrógeno, en los cuales existe evidencia experimental de una importante reconstrucción de la red amorfa con la evolución del H.

Aspecto del DOS en condiciones de desequilibrio electrónico (interpretación del efecto SW y α -Si:H depositado bajo iluminación): La hipótesis fundamental para explicar el efecto Staebler-Wronski desde el punto de vista del *modelo químico* o *termodinámico* consiste en admitir que las reacciones de difusión del hidrógeno (p.e. [2.5], [2.6] ó [2.25]) pueden tener lugar a más bajas temperaturas cuando el α -Si:H es iluminado. El aumento de la velocidad de recombinación debido al exceso de portadores activa la cinética de dichas reacciones.

En la figura 2.13 se representa la probabilidad de que una configuración SiH sea un defecto en función de la energía electrónica del defecto que es susceptible de generar (a partir de la ec. [2.31]). Se analiza el efecto de desplazar los pseudoniveles de Fermi para los electrones y huecos, es decir, como ocurriría si la muestra fuese iluminada. Obsérvese que la distribución de la densidad de estados $D(E)$ es el resultado de aplicar dicha estadística al "pool" gaussiano de configuraciones SiH. En las curvas mostradas en la fig. 2.13 se distinguen dos regiones según la energía del defecto asociado a la configuración SiH: (a) para

energías cercanas a las bandas de conducción o valencia la probabilidad de que la configuración sea un defecto es prácticamente 1, en estas zonas la distribución $D(E)$ está limitada por el efecto de *depleción* del "pool" gaussiano; (b) para energías próximas al centro del gap (en realidad, en esto influye la posición del nivel de Fermi) la probabilidad de formación del defecto disminuye considerablemente, es decir, sólo una fracción del total de defectos posibles son realmente defectos. Obsérvese que en esta última zona la probabilidad de que un defecto tenga carga nula es prácticamente la unidad.

El efecto de desplazar los pseudoniveles se traduce en un ensanchamiento de la zona de baja probabilidad de formación del defecto. Sin embargo esto no significa necesariamente la disminución de la concentración de defectos con energías cercanas al centro del gap. Debe tenerse en cuenta que una muestra iluminada debe comportarse como un *sistema cerrado* para el hidrógeno. Es decir, en cualquier momento debe mantenerse constante el contenido de hidrógeno o, lo que es equivalente, el *déficit* de hidrógeno del material. Sin embargo, según la fig. 2.13, el desplazamiento de los pseudoniveles de Fermi manteniendo constante el potencial químico del hidrógeno μ_H supone el aumento del contenido de hidrógeno del material (o la disminución del déficit de hidrógeno); por lo tanto, el requerimiento de contenido de hidrógeno constante debe implicar la disminución de μ_H . En la fig. 2.13 puede comprobarse como la probabilidad de generar defectos con energías próximas al centro del gap aumenta al disminuir μ_H .

Interpretación del efecto SW.- Al iluminar fuertemente la muestra, aceptando que en estas condiciones es posible que el sistema alcance la nueva situación de equilibrio (a pesar de $T < T^*$): la nueva *redistribución del hidrógeno* implicará que los D^+ y D^- tiendan a quedar saturados por un H a expensas de la creación de nuevos D^0 que *cederán* el H que los neutralizaba. Obsérvese que en esta situación se está considerando que la muestra es un *sistema cerrado* para el hidrógeno. En la fig. 2.14(b) se muestra esta interpretación.

De hecho, esta interpretación del efecto SW tiene muchos puntos en común con el modelo de Adler que se comentó en el capítulo anterior. Sin embargo, la interpretación microscópica es ahora muy diferente: en aquella ocasión, según Adler, se suponía que los defectos cargados eléctricamente y con niveles energéticos cerca de los extremos de las bandas debían tener una U_{eff} negativa, y eran estos mismos defectos los que, después de relajaciones estructurales inducidas por el atrapamiento de los portadores, pasaban a tener una U_{eff} positiva y, además, niveles electrónicos en el centro del gap.

Silicio amorfo depositado bajo iluminación.- Otra situación (que podría tener una notable repercusión tecnológica) surge cuando se ilumina una muestra que se comporta como un *sistema abierto* para el hidrógeno: como se espera que ocurra durante el crecimiento del material. Esto vuelve a estar relacionado con la teoría de Street según la cual μ_H estaría determinado en gran medida por el potencial químico del hidrógeno en el plasma. En la figura 2.14(c) se muestra la variación de la distribución energética del DOS si se supone que μ_H se mantiene constante al iluminar la muestra. Puede observarse que los D^0 sólo aumentan ligeramente, mientras que los defectos cargados se ven prácticamente suprimidos. Es decir, se obtiene un perfil de defectos que coincide con la descripción más *convencional* del DOS en el a-Si:H. Sin embargo ahora nos encontramos en una situación particularmente interesante: si se congela el material en este estado, y se admite que el mecanismo de la

metaestabilidad es el que hemos propuesto en el párrafo anterior, este material al ser de nuevo iluminado (una vez ha sido depositado y el hidrógeno ya no puede ser eliminado de la muestra) no se degradaría.

Este resultado parece que podría confirmarse por recientes experimentos de depósito de α -Si:H sometido a iluminación durante el crecimiento [Sakata *et al.*, 1990, 1991], que

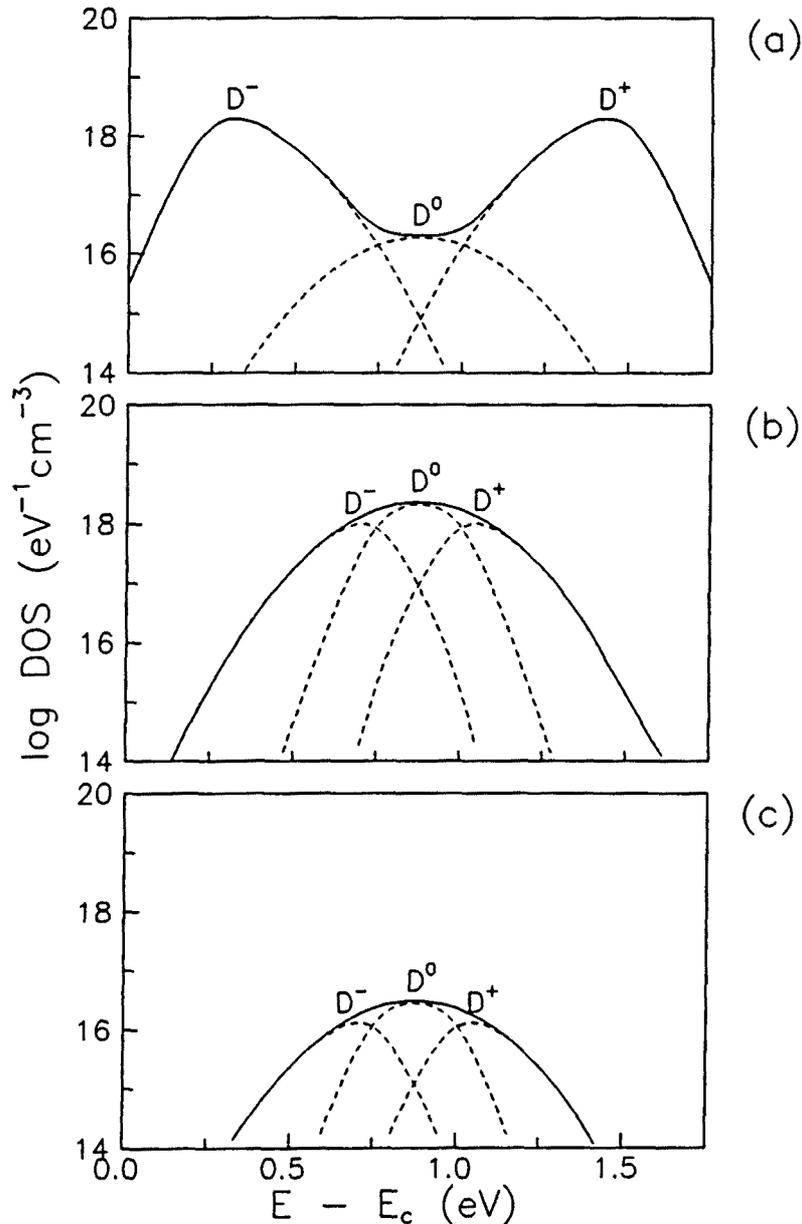


Fig. 2.14. Metaestabilidad en α -Si:H: (a) DOS para una muestra de α -Si:H en oscuridad. Se supone $\sigma_p = 1.65$ eV y $E_H = \text{cte}$. (b) Efecto SW: DOS cuando la muestra es sometida a una fuerte iluminación ($E_{Fp} = .2$ y $E_{Fn} = 1.5$) y se considera $\Delta H = \text{cte}$. (c) DOS cuando la iluminación se produce durante el depósito de la muestra, es decir, $\mu_H = \text{cte}$.

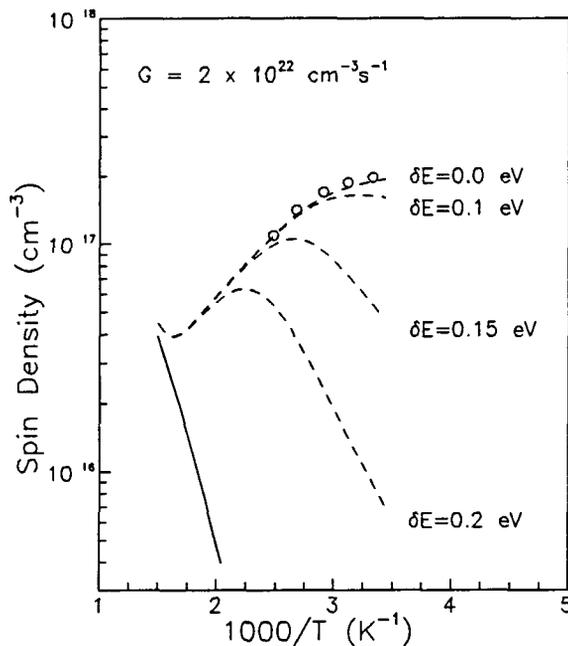


Fig. 2.15.

Densidad de defectos neutros en el estado no degradado (línea continua) y en el estado degradado (línea discontinua), suponiendo una velocidad de generación de portadores de $G=2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, para el *modelo B* (con $\sigma_p=165 \text{ meV}$) y varios valores de δE . Los círculos indican los resultados experimentales extraídos de [Hata *et al.*, 1992]. Obsérvese que la dependencia en temperatura de la densidad de defectos en el estado no degradado es independiente de δE .

parecen demostrar que el material obtenido en estas condiciones tiene las mismas propiedades electrónicas iniciales que el material *normal* (sobre todo en cuanto a la fotoconductividad) pero una mayor estabilidad.

Estudio cuantitativo del efecto SW (dependencia con la temperatura y la intensidad de iluminación de la densidad de defectos): En este subapartado estudiaremos mediante un cálculo más preciso las consecuencias que las diferentes hipótesis sobre la diferencia energética de los estados del hidrógeno (δE) y los parámetros del "pool" tienen en la distribución energética de los defectos del a-Si:H intrínseco sometido a iluminación. En particular, se estudiará el efecto de la temperatura y de la intensidad de iluminación.

Como se ha realizado hasta ahora, supondremos el *modelo B* para E_H , y en los cálculos mantendremos fijos los parámetros mostrados en la Tabla I, ajustando los valores del potencial químico (μ_{H0}) y de la posición del "pool" de forma que la densidad de espines corresponda a la que se mide experimentalmente para el material no degradado ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) y el nivel de Fermi se sitúe en $E_C-0.8 \text{ eV}$. Si la concentración de hidrógeno se mantiene constante, es de esperar que la reequilibración inducida por la iluminación altere el valor del potencial químico del hidrógeno ($\mu_H \neq \mu_{H0}$). Por lo tanto, ahora debemos considerar $D(E)$ como una función de μ_H y del pseudoniveles de Fermi E_{Fn} y E_{Fp} . $D(E)$ podrá determinarse resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

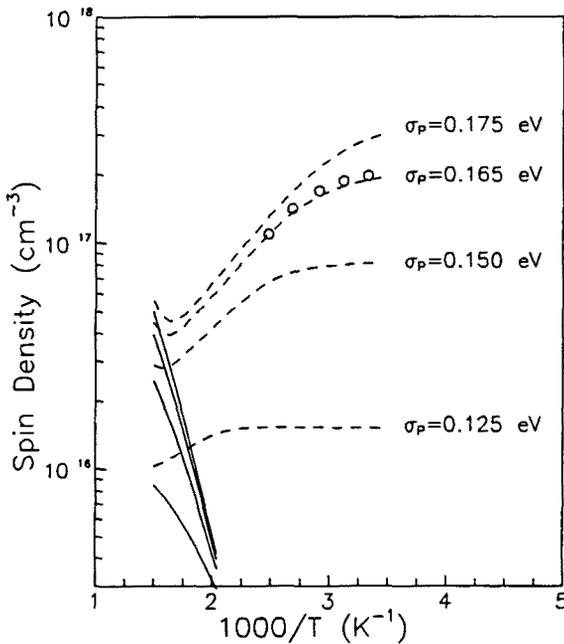


Fig. 2.16.

Densidad de defectos neutros en el estado no degradado (línea continua) y en el estado degradado (línea discontinua), suponiendo una velocidad de generación de portadores de $G=2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, para el *modelo B* (con $\delta E=0 \text{ eV}$) y varios valores de la anchura del "pool" (σ_p).

$$Q(\mu_H, E_{Fp}, E_{Fn}) = 0 \quad (\text{a})$$

$$R(\mu_H, E_{Fp}, E_{Fn}) = G \quad (\text{b}) \quad [2.35]$$

$$H(\mu_H, E_{Fp}, E_{Fn}) = H_0 \quad (\text{c})$$

donde la ecuación [2.35(a)] representa la condición de neutralidad eléctrica, la ecuación [2.35(b)] representa el requerimiento de que, en condiciones estacionarias, la velocidad de generación (G) debe igualar a la velocidad de recombinación, y la ecuación [2.35(c)] representa la condición de contenido de hidrógeno constante. La carga atrapada y la velocidad de recombinación en los estados de *cola* y en los defectos profundos se calculan, respectivamente, mediante la teoría de Taylor y Simmons para distribuciones arbitrarias de trampas (ver apartado 4.4) y la teoría de Sah y Shockley para defectos con varios estados de carga (ver apartado 4.5). Mediante un procedimiento basado en el *Método de Newton*, el sistema de ecuaciones [2.35] puede *linealizarse* y resolverse iterativamente. Una vez se ha determinado la distribución $D(E)$, la densidad de espines se calcula aplicando la estadística en condiciones de equilibrio en oscuridad.

En las figuras 2.15 y 2.16 se muestra la dependencia de la densidad de espines con la temperatura, en el estado *no degradado* y en el estado *degradado*⁵, para varios valores

⁵ Obsérvese que lo que realmente predice el modelo es el estado final (de *saturación*) que se alcanzaría tras cierto periodo de iluminación. Es importante, a la hora de comparar con los resultados experimentales de densidad de defectos en material degradado, asegurarse que la muestra ha alcanzado

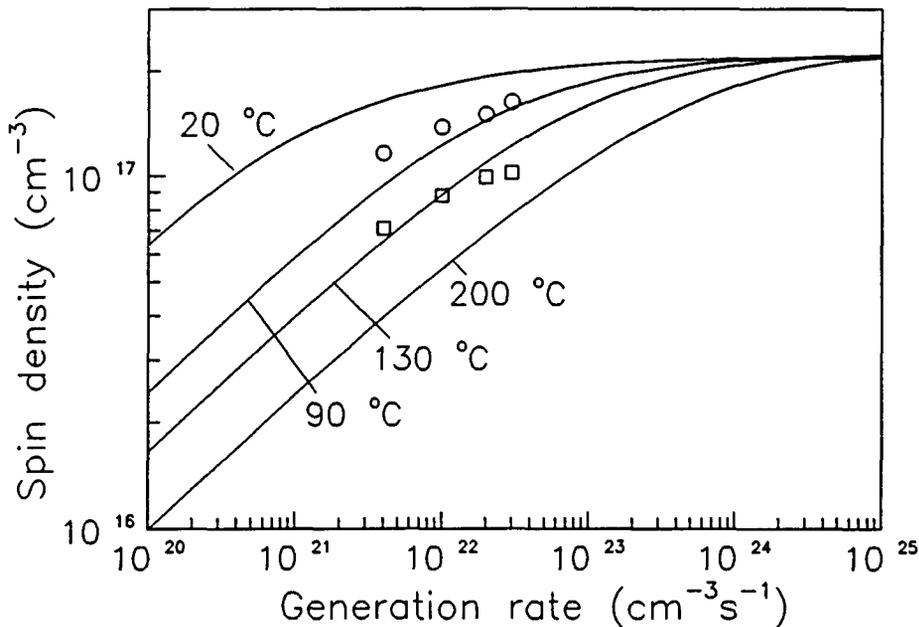


Fig. 2.17 Concentración de defectos neutros en función de la velocidad de generación, para varias temperaturas. Se considera el *modelo B* con $\Delta E=0$ eV y $\sigma_p=165$ meV. Los símbolos indican los datos experimentales extraídos de [Hata *et al.*, 1992]: círculos para 90°C y cuadrados para 130°C.

de δE y σ_p . Los círculos en ambas figuras corresponden a valores experimentales de la densidad de defectos de a-Si:H degradado y en estado de *saturación* (ver nota 5), reportados por Hata, Isomura y Wagner [Hata *et al.*, 1992; Isomura *et al.*, 1991]. Se comprueba que para $\sigma_p=0.165$ eV y $\delta E=0$ eV, la magnitud y el aspecto de la dependencia con T obtenida experimentalmente concuerdan con el resultado que predice el modelo. Como ya se ha comentado, puede observarse (fig. 2.15) como altos valores de δE no permiten la explicación del efecto SW: si el hidrógeno se encuentra más débilmente enlazado en la fase *agrupada*, los requerimientos estadísticos impuestos por el estado de iluminación involucran sólo la transferencia de hidrógeno entre fases y la creación de nuevos defectos neutros se inhibe. Por el contrario, si se admite un pequeño valor de δE (~ 0) la redistribución del H en la fase *aislada* provoca un aumento considerable de la densidad de espines: en concordancia con lo observado experimentalmente. De hecho, estas conclusiones son igualmente válidas para el *modelo A* (es decir, suponiendo $E_H = \text{cte.} - E$) pero, como ya se ha discutido, en este caso no es posible reproducir el comportamiento térmicamente activado de la concentración de D^0 .

En la figura 2.17 se muestra la dependencia de la densidad de espines con la intensidad de iluminación y la temperatura. Los cálculos corresponden igualmente para el *modelo B*, con $\sigma_p=0.165$ eV y $\delta E=0$ eV. Los resultados concuerdan aceptablemente con los

realmente el estado de *saturación*.

datos experimentales [Hata *et al.*, 1992; Isomura *et al.*, 1991]: la concentración de defectos (en el estado degradado y en *saturación*) decrece al aumentar la temperatura, siendo dicho efecto mucho más acusado para bajos niveles de iluminación. Puede observarse como a temperatura ambiente la densidad de defectos prácticamente no depende de la intensidad de iluminación, mientras que a más altas temperaturas se encuentra una dependencia de tipo potencial (en el rango de baja intensidad de iluminación). Este comportamiento ha sido reportado recientemente por Santos, Jackson y Street [Santos *et al.*, 1991], aunque la magnitud de la densidad de espines que reportan estos autores no puede reproducirse con los mismos valores de σ_p y μ_{H0} que permiten ajustar los resultados experimentales de Hata, Isomura y Wagner.

3. OBTENCION Y CARACTERIZACION DE CELULAS SOLARES DE a-Si:H

3.1.	INTRODUCCION.	73
	<i>La electricidad solar como alternativa energética.</i>	73
3.1.1.	Ventajas e inconvenientes de las células solares de a-Si:H.	73
	<i>Problemas de las células solares de a-Si:H.</i>	74
3.1.2.	Estructuras p-i-n de a-Si:H.	75
	<i>Estructuras p-i-n y n-i-p.</i>	76
3.1.3.	Optimización del rendimiento de una célula solar de a-Si:H.	77
	<i>El problema de la metaestabilidad del a-Si:H.</i>	79
	<i>Conclusión.</i>	79
3.2.	OBTENCION DE a-Si:H A PARTIR DE UN PLASMA RF DE SILANO.	81
3.2.1.	Antecedentes.	81
3.2.2.	Métodos de obtención del a-Si:H.	81
3.2.3.	Procesos físicos que intervienen en la formación de una capa de a-Si:H.	83
	<i>Mecanismos de disipación de potencia en un plasma de SiH₄.</i>	84
	<i>Química del plasma de SiH₄.</i>	85
	<i>Crecimiento de capas de a-Si:H.</i>	85
3.3.	SISTEMA EXPERIMENTAL DE DEPOSITO Y METODO DE OBTENCION DE UNA CELULA SOLAR DE A-SI:H.	87
3.3.1.	Descripción del sistema experimental de depósito.	87
	<i>Sistema de gestión de gases.</i>	87
	<i>Equipo de vacío.</i>	87
	<i>La cámara del reactor.</i>	89
	<i>El generador de RF y el adaptador de impedancias.</i>	90
	<i>Control por ordenador.</i>	90
3.3.2.	Obtención de células solares de a-Si:H.	90
	<i>Sustrato.</i>	90
	<i>Contacto metálico posterior.</i>	91
	<i>Estructura p-i-n de a-Si:H.</i>	92
	<i>Proceso de obtención de una célula solar de a-Si:H.</i>	93
3.4.	PROPIEDADES DEL MATERIAL.	95
3.4.1.	Obtención de a-Si:H de calidad electrónica.	95
3.4.2.	Propiedades estructurales.	96
	<i>Espectroscopía vibracional infrarroja.</i>	96
	<i>Espectroscopía de efusión térmica.</i>	97
	<i>Influencia de las condiciones de depósito (la temperatura de sustrato)</i>	98

3.4.3. Propiedades eléctricas.	101
<i>Sistema de caracterización eléctrica.</i>	101
<i>Influencia de las condiciones de depósito.</i>	103
3.4.4. Propiedades ópticas.	107
<i>Caracterización óptica.</i>	107
<i>Espectroscopía de transmisión.</i>	108
<i>Espectroscopía de desviación fototérmica.</i>	111
<i>Influencia de las condiciones de depósito.</i>	114
3.5. PROPIEDADES DE LAS CELULAS SOLARES DE a-Si:H.	117
3.5.1. Sistema experimental de medida y método de caracterización de las células solares.	117
<i>Sistema experimental de medida.</i>	117
<i>Medida de la característica V-I bajo iluminación AM1.</i>	118
<i>Medida de la respuesta espectral.</i>	119
3.5.2. Característica V-I.	123
<i>Resultados generales.</i>	123
<i>Influencia de la zona dopada p.</i>	126
<i>Influencia de la zona intrínseca.</i>	127
<i>Influencia de la zona dopada n.</i>	134
<i>Estructuras p-i-n y n-i-p.</i>	135
<i>Influencia de la interfase p-i.</i>	136
3.5.3. Respuesta espectral.	138
<i>Influencia de la zona dopada p.</i>	138
<i>Influencia de la zona intrínseca.</i>	141
<i>Influencia de la zona dopada n.</i>	145
<i>Estructuras p-i-n y n-i-p.</i>	146
3.5.4. Respuesta espectral en función de la tensión aplicada.	147
<i>Consideraciones experimentales.</i>	148
<i>Influencia de la zona dopada p.</i>	150
<i>Influencia de la zona intrínseca.</i>	150

3.1. INTRODUCCION.

La electricidad solar como alternativa energética: La electricidad solar, obtenida mediante el efecto fotovoltaico, puede llegar a ser una alternativa importante a las fuentes energéticas actuales, las cuales, por su escasez y efectos ecológicos perjudiciales, pueden plantear serios problemas en un futuro no muy lejano. De hecho, la *electricidad solar* ya se usa ampliamente hoy en día, y en algunos casos es la opción preferible por su coste y fiabilidad. Sin embargo, el principal inconveniente para la utilización actual de las células solares en la producción de energía a *gran escala* sigue siendo su elevado coste. Esto se debe a la escasa densidad de energía de la fuente solar, que en las mejores condiciones es del orden de 1 kW/m^2 , lo que obliga a utilizar superficies relativamente grandes. Estas, a poco que las células no sean muy baratas, dan lugar a precios demasiado costosos.

En la actualidad el objetivo fundamental de la investigación fotovoltaica es conseguir rebajar el precio de las células solares. Para poder competir con las fuentes de energía convencionales sería necesario reducir el precio por debajo de $0.5 \text{ \$/Wp}^1$ [Wagner,1991]. Para lograr este objetivo se pueden seguir estrategias muy diferentes. Uno de los caminos seguidos consiste en desarrollar sistemas de concentración de energía, por medios ópticos, en un área reducida de células solares de alto rendimiento. La clave consistiría en alcanzar rendimientos que permitieran pagar el coste del sistema óptico y reducir el área de la célula de forma que su precio, aunque sea elevado, se diluya en su escaso tamaño. Los logros que se han alcanzado por este camino son ya importantes: en la actualidad se habla de rendimientos próximos al 40 %.

La otra estrategia, filosóficamente muy distinta a la anterior, consiste en desarrollar células solares de gran área en forma de capa delgada de muy bajo coste. Para ello son necesarios materiales con un elevado coeficiente de absorción que permita realizar dispositivos con muy poco espesor. En este caso, conseguir rendimientos muy elevados no es crucial, la reducción del precio se consigue al utilizar cantidades mínimas de material y procesos de producción muy simples. Dentro de esta línea, en los últimos años ha sido objeto de un interés muy especial la realización de células solares en capa delgada basadas en el silicio amorfo hidrogenado.

3.1.1. Ventajas e inconvenientes de las células solares de a-Si:H.

El elevado coeficiente de absorción del a-Si:H permite que espesores muy pequeños (del orden de la micra) sean suficientes para aprovechar la mayor parte de la energía solar. Esto supone una cantidad mínima de material, sobre todo en comparación con las células convencionales de silicio cristalino, cuyo bajo coeficiente de absorción obliga a utilizar espesores del orden del centenar de micras. Además de esta importante característica, las

¹ El coste de la energía fotovoltaica suele medirse en $\text{\$/Wp}$ ($\text{Wp} = \text{"peak watt"}$): es decir, el precio (en dólares) de una célula solar que genere 1W para la máxima potencia de radiación solar ($\sim 100 \text{ mWcm}^{-2}$).

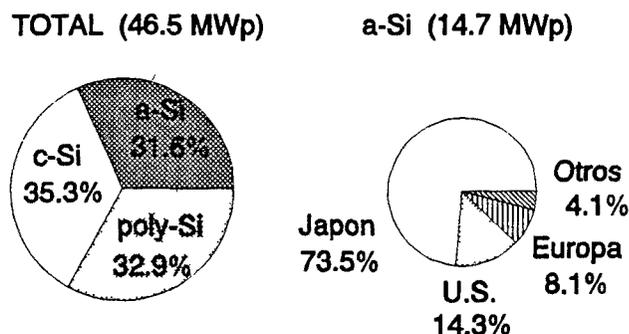


Fig. 3.1. Facturación fotovoltaica mundial en 1990 [Wagner, 1991].

células de a-Si:H presentan otras cualidades:

- Se emplea muy poca energía en su fabricación. El tiempo necesario para *recuperar* la energía invertida en su fabricación ("*energy pay-back*") es del orden del año (frente a los 10-15 años que requiere una célula convencional de silicio cristalino).

- Puede depositarse prácticamente sobre cualquier tipo de sustrato (p.e. en sustratos vítreos o metálicos). Puede depositarse sobre el mismo vidrio que luego, sin modificaciones, se utilizará como cubierta del *módulo fotovoltaico*. También puede depositarse sobre sustratos flexibles.

- El proceso de producción es simple, sobre todo en comparación con la fabricación de células de silicio monocristalino o policristalino. Esto facilita el desarrollo de técnicas industriales de *producción continua*.

A estas ventajas, de hecho comunes a la mayoría de las células obtenidas en forma de *capa fina*, se añaden otros factores que justifican la prioridad dada en los últimos años a la investigación del a-Si:H frente a otros materiales fotovoltaicos. En particular, el hecho de que el material sea silicio es fundamental debido al avanzado estado de desarrollo de la industria de este semiconductor. No es extraño que en tan pocos años las células solares de silicio amorfo hallan logrado un lugar destacado en el mercado fotovoltaico. Por ejemplo, en 1990 se facturaron 14.7 MWp, lo que representa el 31.6 % del total mundial (fig. 3.1) y refleja el consumo ya generalizado de este tipo de células: aunque, por ahora, este sea básicamente en pequeñas aplicaciones (calculadoras, relojes...).

Problemas de las células solares de a-Si:H: A pesar de los adelantos logrados, todavía no se ha alcanzado el límite de 0.5 \$/Wp que permitiría la utilización competitiva del a-Si:H en aplicaciones de gran escala (en la actualidad el coste se sitúa en 4-5 \$/Wp [Wagner, 1991]). Los principales problemas que deben todavía resolverse pueden clasificarse en:

- Aumento del rendimiento. Indudablemente se ha progresado desde el 2.4% reportado por Carlson en 1977: en la actualidad ya se han conseguido eficiencias superiores al 12% con *heterouniones* a-SiC/a-Si y superiores al 13 % con *estructuras apiladas* a-Si/a-SiGe. Sin embargo, estos resultados se han obtenido con dispositivos de *pequeña área* ($\sim 1\text{cm}^2$) obtenidos en laboratorios de investigación. El rendimiento *estabilizado* para un módulo industrial de 100 cm^2 no suele superar el 5%.

- Reducción del coste de fabricación. Una de las clave para abaratar el coste de producción de las células solares de a-Si:H consiste en aumentar la velocidad de depósito del a-Si:H de calidad (habitualmente de 1-3 Å/s). Esto representa de 30 a 60 minutos para crecer toda el dispositivo, lo que resulta excesivo para la producción en masa de células solares. La velocidad óptima debería alcanzar los 20-30 Å/s.

- Comprensión teórica de las propiedades fundamentales del a-Si:H y, en particular, de la naturaleza de sus defectos electrónicos. Como hemos visto en la primera parte de este trabajo, existen cuestiones sobre el a-Si:H que son todavía objeto de gran controversia. En este sentido, el fenómeno de la *metaestabilidad* (*efecto Staebler-Wronski*) y sus implicaciones en la operación de una célula solar son temas teóricos que deberían ser resueltos para garantizar el desarrollo óptimo del dispositivo.

3.1.2. Estructuras p-i-n de a-Si:H.

Debido a la pequeña *longitud de difusión* de los portadores en el a-Si:H, sobre todo en el material dopado: donde existe una concentración muy importante de defectos, el diseño de una célula solar basada en a-Si:H debe ser muy diferente al utilizado en el caso cristalino. Para lograr la separación de los portadores fotogenerados es necesario que éstos sean producidos directamente en la zona donde existe el campo eléctrico, a diferencia de las células cristalinas, donde la generación se produce básicamente en el material dopado y la separación de los portadores se logra tras su difusión hacia la zona de carga espacial. El diseño del dispositivo debe basarse en lograr una ancha zona donde el campo eléctrico interno sea importante.

Este tipo de consideraciones son las que condujeron a Carlson a la obtención de la primera célula solar de silicio amorfo basada en la estructura p-i-n (figura 3.2). Esta célula, que estaba depositada sobre un sustrato de vidrio recubierto por ITO (*electrodo transparente*), consistía básicamente en una capa de pocos centenares de angstroms de a-Si:H,B (zona p), una capa de a-Si:H intrínseco de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, y una capa de a-Si:H,P de unos pocos centenares de angstroms (zona n). El rendimiento de esta célula no era muy alto: 2.4%; debido básicamente a los bajos valores de su V_{oc} y FF: 0.5 V y 0.4, respectivamente. Sin embargo, en pocos años se logró mejorar el rendimiento de este tipo de dispositivo hasta el 6% con una V_{oc} superior a 0.8 V [Carlson,1980].

Existen alternativas a la estructura p-i-n. Por ejemplo, pueden realizarse células basadas en una unión Schottky del a-Si:H con algún metal o estructuras MIS, interponiendo un aislante (p.e. TiO_x) entre el metal y el semiconductor (ver figura 3.2). Ambos tipos de dispositivos utilizan la diferencia entre la función de trabajo del metal y el a-Si:H para crear

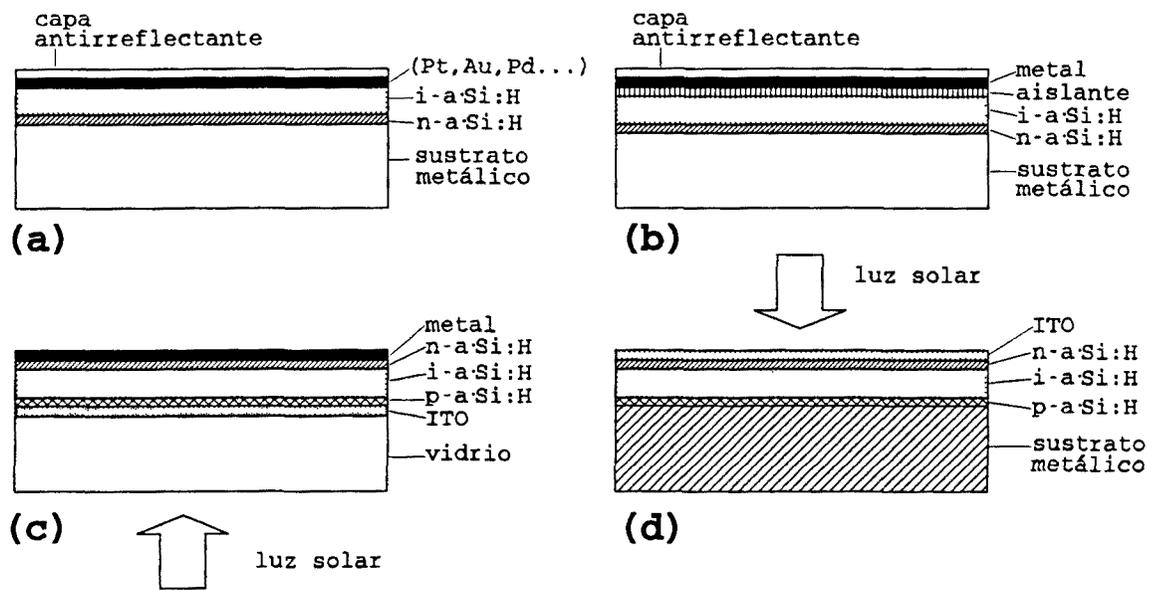


Fig. 3.2. Posibles estructuras para una célula solar de silicio amorfo:
 (a) Unión Schottky. (b) MIS. (c) p-i-n. (d) p-i-n.

la zona de campo eléctrico, con lo que evitan la zona dopada inicial que, en principio, actúa como una *zona de muerte* para los portadores fotogenerados en ella. De esta forma se podría esperar un mayor rendimiento. Sin embargo, estas células resultan poco estables cuando son expuestas a la atmósfera, probablemente por la interacción del vapor de agua con la interfase metal-semiconductor (lo que obliga a su *encapsulamiento*) y, además, suelen aparecer problemas de no uniformidad de la capa metálica y de la capa aislante (en los dispositivos MIS), sobre todo cuando se realizan dispositivos de gran área ($> 1\text{cm}^2$). Por el contrario, las estructuras p-i-n presentan una buena estabilidad, incluso sin encapsulamiento, y los problemas que puede ocasionar la no uniformidad son menos importantes.

Estructuras p-i-n y n-i-p: Las células solares de *a-Si:H* son fabricadas en la configuración sustrato/p-i-n/metal (fig. 3.2c o fig. 3.2d) en lugar de la configuración n-i-p, es decir, se deposita en primer lugar el material tipo *p* (obsérvese que en el dispositivo de la figura 3.2c la luz incide a través de la zona *p* y en el de la figura 3.2d a través de la zona *n*; los términos p-i-n y n-i-p hacen referencia a la secuencia de depósito de las distintas capas de la célula). El motivo de preferir la configuración p-i-n se debe a las mejores características fotoeléctricas de estas células frente a las realizadas según la configuración n-i-p. Estas últimas suelen presentar una tensión en circuito abierto algo menor (150-200 meV).

La explicación de este fenómeno es controvertida, se han propuesto causas muy diferentes: p.e. potencial de Dember [Han *et al.*, 1981], efusión del hidrógeno asociado con el depósito de la capa *p* [Muller *et al.*, 1982; Nakamura *et al.*, 1984], modificación del campo eléctrico inducido por la iluminación ("*self-field effect*") [Sakata *et al.*, 1983], efectos de *conducción túnel* a través de la interfase *p-i* [McMahon & Madan, 1985], efectos de dopado residual [Konagai *et al.*, 1982].

Posiblemente, la explicación más plausible es la del efecto beneficioso que representa la *contaminación* de la zona intrínseca con una pequeña concentración de boro. Esto sucede, casi inevitablemente si la primera capa depositada es la zona *p*. El material intrínseco tiene un ligero carácter *n* que es *compensado* con esta pequeña concentración de boro. Estudios experimentales de dopado intencionado de la zona intrínseca parecen confirmar este hecho (ver p.e. [Sichanugrist *et al*, 1983] o [Takahashi & Konagai, 1986]).

Por otra parte, el cálculo numérico detallado del funcionamiento de una célula solar de a-Si:H [Hack & Shur, 1985] también parece demostrar que la *contaminación p* de la zona intrínseca debe mejorar las características de la célula. Un resultado importante de la simulación de Hack y Shur (ver Capítulo 4) es la demostración de que la eficiencia de colección está *limitada* por el portador con peores propiedades de transporte (en particular, se hace referencia al producto $\mu \cdot \tau$, donde μ es la movilidad y τ es el tiempo de vida del portador)². Estos portadores, en el a-Si:H, son los huecos. Según estos argumentos, deberían esperarse mayores eficiencias cuando los pares electrón-hueco son generados cerca de la zona *p*, es decir cuando la luz incide a través de la zona *p* (figura 3.2c).

3.1.3. Optimización del rendimiento de una célula solar de a-Si:H.

El problema de la optimización del rendimiento de una célula solar de silicio amorfo no es simple. En primer lugar, por el elevado número de parámetros (no independientes) que deben considerarse en la elaboración del dispositivo:

(a) **Parámetros tecnológicos en la fabricación de los tres materiales básicos de la célula: a-Si:H intrínseco, tipo *p* y tipo *n*:** En principio, aún teniendo en cuenta lo discutido en los capítulos anteriores, las técnicas utilizadas para depositar a-Si:H pueden implicar unas condiciones de crecimiento muy apartadas del equilibrio termodinámico. Esto debe suponer una notable influencia de los *numerosos* parámetros tecnológicos (presión, presiones parciales, temperatura, flujos de gas, potencia RF, régimen del plasma...) en las propiedades del material (particularmente a bajas temperaturas de depósito). Por otra parte, deberían tenerse en cuenta los procesos físicos, nada evidentes, que intervienen en la operación del dispositivo para comprender las implicaciones de las distintas propiedades del material en dicho funcionamiento. Por ejemplo, la corta longitud de difusión de los portadores en la zona *p* la convierten en una auténtica "*zona de muerte*" para los portadores minoritarios

² Esto contradice otras teorías: por ejemplo en [Faughnan & Crandall, 1984] se argumenta que la eficiencia de colección depende de la suma $\mu \cdot \tau_n + \mu \cdot \tau_p$ debido a que los electrones y huecos son colectados separadamente. Si esto fuera cierto bastaría que el producto $\mu \cdot \tau$ de uno sólo de los portadores fuera elevado para que la célula fuera eficiente. Sin embargo en esta afirmación se ignora el hecho de que los electrones y huecos son creados a pares y que, debido a los requerimientos de neutralidad eléctrica, también deben ser colectados a pares (sino se produciría un aumento indefinido de la carga espacial en el interior del dispositivo). Sólo en el primer instante después de iluminar el dispositivo existe un desequilibrio en la colección de los portadores. La posterior redistribución del perfil de carga eléctrica y, como consecuencia, la del campo eléctrico permite el reequilibrio de las velocidades de colección. Este efecto puede analizarse correctamente por *métodos numéricos*, como hacen Hack y Shur, el resultado demuestra que la eficiencia de la célula está limitada por el valor mínimo de $\mu \cdot \tau$ y no el máximo.

(electrones) generados en esta zona. Resulta clara, entonces, la conveniencia de buscar métodos o condiciones de depósito que disminuyan la absorción en esta capa. Uno de estos métodos, que supuso una mejora significativa en el rendimiento, se basa en la utilización de la aleación $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ dopada con boro [Hamakawa *et al.*, 1982]³. Otra alternativa consiste en el depósito, para la zona *p*, de material microcristalino con mejores propiedades de transporte [Guha *et al.*, 1986].

(b) Parámetros relacionados con la geometría o diseño del dispositivo: La eficiencia puede depender drásticamente, y por diferentes causas, de los espesores de las capas que componen la célula solar. Así, por lo que comentamos en el punto anterior, una zona *p* ancha puede ser perjudicial (y excesivamente estrecha también: no sería capaz de mantener el *potencial de difusión* en el dispositivo). La zona intrínseca debe ser suficiente ancha para permitir la absorción de la mayor parte de los fotones incidentes, pero tampoco demasiado: pues los portadores fotogenerados recombinarían antes de ser colectados. También pueden considerarse diseños más sofisticados que incluyan perfiles graduales de composición de $a\text{-SiC:H}$ ("*buffer layer*") con el fin de minimizar los posibles efectos de la recombinación en la interfase *p-i* en las heterouniones con $a\text{-SiC:H,B}$; o el desarrollo de *multiuniones (estructuras apiladas)* basadas en diferentes aleaciones que permitan una mejor adaptación al espectro solar [Yang *et al.*, 1988; Catalano *et al.*, 1989].

(c) Parámetros relacionados con los contactos: La capa conductora transparente y el contacto metálico posterior no sólo colectan corriente, sino que pueden resultar fundamentales en la *optimización óptica* del dispositivo y, por lo tanto, en la optimización de la fotocorriente en cortocircuito, al permitir aumentar la absorción en el $a\text{-Si:H}$:

- La capa conductora transparente, en contacto con la zona *p*, no sólo puede actuar como capa antirreflectante, sino que puede depositarse en forma *texturada* (p.e. mediante condiciones de depósito que favorezcan el crecimiento del *tamaño de grano*) permitiendo una mayor absorción de las largas longitudes de onda mediante un fenómeno de *atrapamiento* de la luz [Yablonovitch & Cody, 1982]. En general se utiliza óxido de estaño-indio (ITO) o simplemente óxido de estaño (SnO_2). Este último, aunque más resistivo (y más barato), presenta una menor estabilidad en la atmósfera altamente *reductora* del plasma de SiH_4 durante el depósito [Kuboi, 1981]⁴.

- La reflectividad del contacto metálico posterior resulta también importante para la *eficiencia óptica* de la célula solar: p.e. los efectos de *atrapamiento* sólo se ponen de manifiesto si la reflexión en dicho contacto es significativa. Uno de los métodos más

³ Se ha sugerido que la difusión de los electrones generados cerca de la interfase *p-i* en contra del campo eléctrico ("*backdiffusion*") puede ser uno de los mecanismos que limitan la eficiencia de las células de $a\text{-Si:H}$; en particular provocaría una dependencia importante de la eficiencia cuántica a pequeñas longitudes de onda con la tensión aplicada [Crandall, 1981]. El empleo de la heterounión con $a\text{-SiC:H,B}$ también permitiría evitar este efecto.

⁴ Existe evidencia de una importante interacción química entre el SnO_2 y el $a\text{-Si:H}$ durante el crecimiento de la capa *p* [Thomas & Catalano, 1983], aunque resulta cuestionable si esto resulta perjudicial o beneficioso para el funcionamiento del dispositivo [Mackamul *et al.*, 1986].

efectivos consiste en el empleo una capa de conductor transparente recubierto por plata; ésto impide, además, la difusión de la plata hacia el interior de la célula, lo que deterioraría las características del dispositivo.

El problema de la metaestabilidad del a-Si:H: Como ya se ha comentado, la *característica I-V* de una célula solar de a-Si:H se degrada al ser sometida a iluminación. Este efecto, que es reversible al someter la muestra a temperaturas superiores a los 150°C, se asocia a los cambios de fotoconductividad inducidos por la luz [Staebler & Wronski, 1977], que a su vez, se asocian a la aparición de defectos *metaestables* que originan estados profundos en el gap del a-Si:H (ver los Capítulos 1 y 2). Afortunadamente esta degradación de las propiedades electrónicas acaba estabilizándose (*saturación*). Es importante resaltar que la optimización *realista* de los parámetros que intervienen en el desarrollo de una célula de a-Si:H debería hacerse para el estado degradado del dispositivo, ya que este acabará siendo el estado normal de funcionamiento.

Conclusión: Con lo expuesto hasta aquí se intenta dar una visión general de la problemática implicada en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos basados en el a-Si:H. En nuestra opinión, entre todas las dificultades señaladas, una cuestión clave que todavía tiene que ser resuelta, para lograr células *estables* con un rendimiento realmente competitivo, es la comprensión profunda de los procesos físicos que tienen lugar en una célula solar de silicio amorfo. Distintas teorías sobre la naturaleza electrónica del silicio amorfo pueden implicar mecanismos de operación de la célula completamente diferentes y, por lo tanto, distintos enfoques de cara a su optimización.

