

La densidad de estados y el coeficiente de absorción en películas de silicio amorfo hidrogenado intrínseco

ALEJANDRO ÁVILA GARCÍA

*Departamento de Ingeniería Eléctrica
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN
Apartado postal 14740, México, D.F.*

Recibido el 4 de octubre de 1995; aceptado el 17 de abril de 1996

RESUMEN. Las propiedades ópticas de películas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) son importantes para sus aplicaciones en dispositivos electrónicos como celdas solares, detectores de fotones o uso en xerografía. Tales propiedades dependen fuertemente no sólo del método de fabricación, sino de las condiciones de depósito en cada uno de ellos. Ésto se debe a que existen estados localizados en la banda de movilidad, parte de los cuales han sido asociados a la existencia de enlaces sueltos en la matriz de las películas. Éstos podrían determinarse de mediciones de transmitancia en el visible y cercano infrarrojo. Para calcular la transmitancia a partir de una absorción físicamente significativa, es necesario conocer la estructura de la densidad de estados en el semiconductor, dado que el coeficiente de absorción está determinado directamente por ésta. Hemos usado las dependencias funcionales conocidas para los distintos intervalos de que se compone la densidad de estados, agregando la condición de que sean bien comportadas junto con el coeficiente de absorción resultante. La densidad de estados se calcula en términos de la concentración de enlaces sueltos. Este enfoque resulta en algunas relaciones entre los parámetros usados. Se obtiene una relación explícita entre los anchos de banda óptica y de movilidad, la igualdad entre la constante de decaimiento de la cola de la banda de valencia y del borde de Urbach, un prefactor de Urbach que no es constante. Existe acuerdo cuantitativo con los datos experimentales, aunque no total. Se ilustran gráficas de la transmitancia, calculadas para distintas densidades de estados.

ABSTRACT. Optical properties from hydrogenated amorphous silicon films (a-Si:H) are important for applications in electronic devices such as solar cells, photon detectors or use in xerography. Such properties strongly depend not only upon the fabrication method, but on the deposition conditions as well. This is due to the existence of localized states within the mobility gap, a part of them being associated to the dangling bonds in the films matrix. These could be determined from transmittance measurements in the visible and infrared range. In order to calculate transmittance starting from a physically meaningful absorption coefficient, it is necessary to know the structure of the density of states for the semiconductor, since this directly determines optical absorption. We have used functional dependences already known for the distinct intervals which constitute the density of states, adding the condition of good behavior along with the absorption coefficient that is calculated. The density of states is calculated in terms of the dangling bond concentration. This view establishes some relationships among parameters used. An explicit relationship between the optical and mobility gaps, the Urbach edge constant and valence band tail decaying constant equality and a non constant Urbach pre-factor were obtained. There is quantitative agreement with experiment, but not totally. Transmittance spectra calculated for different densities of states are shown.

PACS: 71.25.Mg; 71.55.Fr; 78.20.Dj

1. INTRODUCCIÓN

Tanto las propiedades eléctricas como ópticas de las películas de silicio amorfo hidrogenado depositadas por distintas técnicas se ven fuertemente afectadas por la densidad de estados localizados en la banda de movilidad del material. Respecto a las propiedades eléctricas, esto resulta de que una alta densidad de estados produce un mecanismo de conducción preferentemente por *hopping* en los estados localizados, resultando entonces en una movilidad baja para tal mecanismo. Con referencia a las propiedades ópticas, una densidad alta propicia transiciones electrónicas de estados localizados en la banda prohibida hacia estados extendidos en la banda de conducción [1], cambiando esencialmente la absorción en energías bajas (infrarrojo cercano). En particular, tal comportamiento de las propiedades ópticas, permite obtener información acerca de la densidad de estados localizados [2, 3].

Existe un modelo ampliamente aceptado para la densidad de estados de un material amorfo: los estados extendidos en las bandas siguen una distribución de acuerdo a una potencia de la energía (*power law*), supuestamente parabólica; contiene también estados localizados resultantes del desorden en la longitud y orientación de los enlaces Si-Si, introduciendo extensiones exponenciales de las bandas, que penetran en la banda prohibida [4] (éstas son las llamadas colas de las bandas); otra parte importante es la densidad que representa a los enlaces sueltos, dada normalmente como un pico en el interior de la banda de movilidad. En un material en el que los enlaces sueltos pudieran encontrarse doblemente ocupados, sería necesario considerar otro pico, colocado aproximadamente 0.4 eV más cerca de la banda de conducción [1]. Esta situación no es probable en silicio amorfo intrínseco, dada la baja población de electrones. En la Sec. 2 de este trabajo, se propone una modificación a la forma funcional de los estados extendidos y, siguiendo la idea de Balagurov *et al.* [2], se usa una función de tipo gaussiano para representar la contribución de los enlaces sueltos, que son estados localizados. Se exige una condición muy sencilla, consistente en que la función representativa de la densidad de estados sea físicamente aceptable, esto es, la misma y su derivada deben ser continuas en los bordes de movilidad E_v y E_c . El análisis de tales condiciones permite determinar una relación explícita entre los anchos de banda óptico y de movilidad y relaciones entre los parámetros que definen las características de los distintos comportamientos funcionales. Al igual que Tauc [5], usamos la aproximación de Davis-Mott [4, 5] para determinar cada contribución al coeficiente de absorción. Las contribuciones consideradas son tres: i) transiciones banda-banda, ii) transiciones cola de la banda de valencia a banda de conducción y iii) transiciones enlaces sueltos a banda de conducción. Se confirma la forma experimental observada para el caso de a-Si:H, en cada una de sus partes. Exigimos también continuidad para la absorción y su derivada en el límite de la banda de conducción. Se encuentra un buen acuerdo cuantitativo respecto al coeficiente de absorción medido experimentalmente, aunque hay también algunos desacuerdos. En la Sec. 3 se presentan y discuten algunos resultados de la modelación, incluyendo el cálculo de la transmitancia y en la Sec. 4 se resumen las conclusiones.

2. EL MODELO

2.1. La densidad de estados

En la Fig. 1 se ilustran las características principales del modelo conocido. Incluye los estados extendidos en cada banda, las colas exponenciales y la representación gaussiana

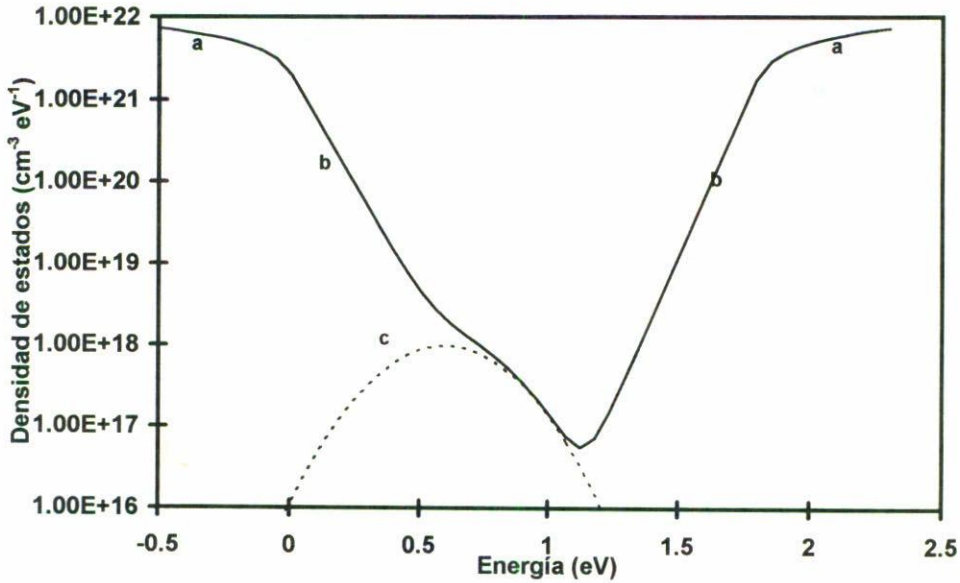


FIGURA 1. Densidad de estados resultante de los datos en las Tablas I y II y el modelo en el texto. Las partes marcadas (a) corresponden a los estados extendidos en las bandas de valencia y conducción. Los límites de la banda de movilidad se encuentran en $E_v = 0$ y $E_c = 1.8$ eV. Las regiones (b) son las colas de las bandas y la (c) es el pico Gaussiano de los enlaces sueltos.

de los enlaces sueltos [4]. La forma funcional asociada a las colas de las bandas está dada como

$$N_{t(c,v)}(E) = N_{t0(c,v)} \exp\left(\pm \frac{E - E_{c,v}}{E_{u(c,v)}}\right), \tag{1}$$

en la cual N_{t0c} y N_{t0v} son los valores de la densidad de estados en los límites de las bandas de conducción (E_c) y de valencia (E_v), respectivamente; E_{uc} y E_{uv} son las constantes (energías) de decaimiento de cada exponencial. El signo positivo se usa para la cola de la banda de conducción y el negativo para la de valencia.

Para los estados extendidos dentro de las bandas, se usa la expresión

$$N_{e(c,v)}(E) = N_{c,v} [\pm(E - E_{c,v})]^{p(c,v)}; \tag{2}$$

aquí las constantes N_c y N_v corresponden a las bandas de conducción y valencia, respectivamente. Asociamos los exponentes pc y p_v a las funciones potencia de las densidades en las bandas respectivas. El signo positivo es para la banda de conducción y el negativo para la de valencia.

Las expresiones anteriores son suficientes para representar el caso de una red aleatoria continua (*continuous random network: CRN*), en la cual existe desorden debido a la variación de los ángulos entre ligaduras y la longitud de éstas (desorden topológico), pero se encuentra totalmente coordinada (no hay enlaces sueltos). En el caso de una red real,

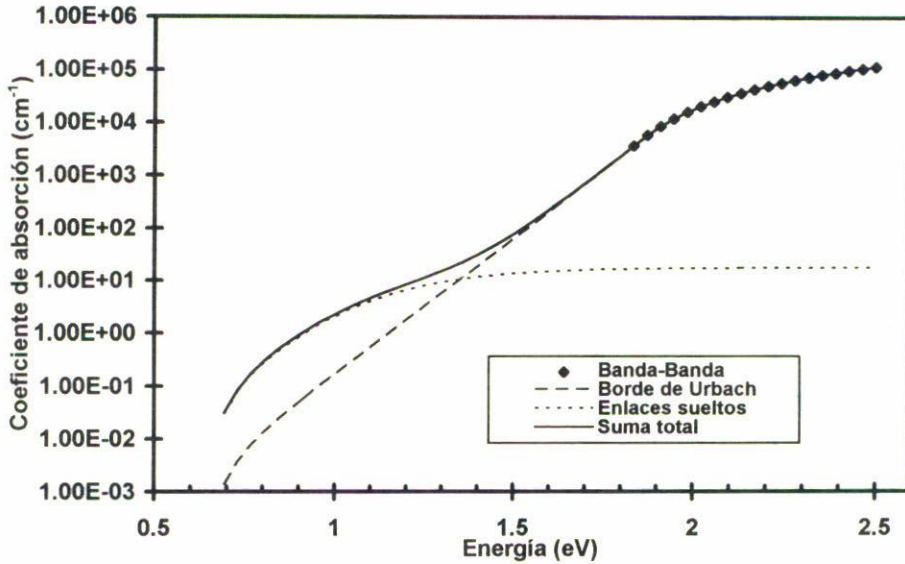


FIGURA 2. Coeficiente de absorción calculado de la densidad de estados en la Fig. 1 y los datos en las Tablas I y II, indicando con distintos trazos las contribuciones incluídas en el modelo.

en la que sí existen tales enlaces sueltos, éstos dan origen a otra contribución a la densidad de estados, la cual puede representarse como un pico de tipo gaussiano [2], dado analíticamente por la expresión

$$N_t(E) = N_t \exp \left(-\frac{(E - E_t)^2}{2w^2} \right), \tag{3}$$

en la cual N_t es el valor máximo de la distribución, que es simétrica respecto al valor E_t y tiene un ancho característico de valor w .

Los estados en la cola de la banda de valencia y de enlaces sueltos son donadores, mientras que la cola de la banda de conducción es de estados aceptores [6]. Estas características determinan la posición del nivel de Fermi, que es importante en el cálculo del coeficiente de absorción.

2.2. El coeficiente de absorción

Experimentalmente se han observado tres regiones en el borde de absorción del a-Si:H, como se ilustra en la Fig. 2.

En la región correspondiente a transiciones electrónicas de la banda de valencia a la de conducción (transiciones entre estados extendidos en ambas bandas) se ha encontrado que se cumple la relación experimental

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = R(h\nu - E_0), \tag{4}$$

la cual define el ancho de banda óptico E_0 , α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes y R es una constante de valor aproximado a $690 \text{ (cm eV)}^{-1/2}$ [6].

La región resultante de las transiciones de la cola de la banda de valencia a los estados extendidos de la de conducción cumple la relación llamada de Urbach, de comportamiento exponencial, como sigue

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_1}{E_u}\right); \quad (5)$$

aquí E_u es la energía característica de Urbach, cuyo valor experimental es de alrededor de 0.05 eV, α_0 es un prefactor de valor $1.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ y E_1 aproximadamente 2.17 eV [6]. En general, E_u y α_0 dependen de la temperatura o la historia térmica de la muestra, mientras que E_1 es constante [6]. Los valores citados corresponden a temperatura ambiente.

En la región de bajas energías, la absorción es debida a transiciones electrónicas desde niveles localizados en la densidad gaussiana de los enlaces sueltos [Ec. (3)], hasta niveles extendidos de la banda de conducción [Ec. (2)].

El coeficiente de absorción usualmente se calcula convolucionando las densidades de estados en las bandas involucradas, considerando un elemento de matriz constante (aproximación de Davis-Mott). Para el caso de transiciones entre estados extendidos, la expresión empleada es

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \int_{E_c - h\nu}^{E_v} N_v(E_v - E)^{p_v} N_c(E + h\nu - E_c)^{p_c} dE, \quad (6)$$

donde la constante que multiplica a la integral está dada como [5]

$$A = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar^3 a}{n_0 c m^2}$$

y ya incluye una estimación del valor del elemento de matriz correspondiente a la transición. Aquí a y n_0 son valores promedio de la distancia entre átomos y del índice de refracción y c es la velocidad de la luz en el vacío.

Las expresiones anteriores corresponden al modelo actualmente aceptado, en el cual, hasta ahora, el significado del ancho de banda óptico no va más allá del sentido experimental establecido en la expresión (4). Es decir, no se ha propuesto alguna relación con el ancho de banda de movilidad $E_\mu = E_c - E_v$.

Un criterio simple, pero que resulta útil en el análisis de un sistema físico, es el de pedir a las funciones asociadas a él que sean bien comportadas en los puntos límite. Para este caso, éstos corresponden a los bordes de las bandas de movilidad, los cuales, por definición, separan los estados extendidos de los localizados. Es decir, las funciones de densidad de estados y coeficiente de absorción y sus primeras derivadas deberán ser continuas en tales puntos. Hemos observado que para hacer cumplir tales condiciones, es necesario introducir algunas modificaciones en el modelo anterior. Se presenta a continuación tal planteamiento y los resultados obtenidos.

2.3. Continuidad de la densidad de estados

Las funciones establecidas en las Ecs. (1) y (2) tal y como se presentan, no pueden cumplir los requisitos de continuidad, dado que la función exponencial no puede alcanzar en un rango finito la pendiente infinita (si $pc, pv < 1$), o cero (si $pc, pv > 1$), requerida para igualar la de la función potencia en $E_{c,v}$. Por esta razón, si se desea mantener ecuaciones de la misma forma algebraica para describir los estados extendidos, una forma de resolver tal dificultad es recorrer el “vértice” de tales curvas hacia el interior de la banda de movilidad. Esto equivale a introducir en las Ecs. (2) los parámetros $\xi_{c,v}$, como se indica a continuación:

$$N_{e(c,v)}(E) = N_{c,v} \{ \pm [E - (E_{c,v} \mp \xi_{c,v})] \}^{p(c,v)}, \tag{7}$$

los cuales representan el corrimiento del “vértice” respectivo. Los signos superiores son para la ecuación de la banda de conducción y los inferiores para la de valencia.

Usando la última expresión para las densidades de estados extendidos, se asegura una pendiente finita en los puntos $E_{c,v}$, permitiendo que se cumplan las condiciones de continuidad correspondientes.

Debido al requerimiento de que la densidad de estados extendidos sea única en ambas bandas e invariable bajo la existencia de los estados localizados en la banda de movilidad, introducimos una región de transición entre éstos y las respectivas colas exponenciales. Tales estados son también localizados. La Fig. 3 ilustra esta situación. Se indican los límites de la región de transición. Ésta tiene una densidad de estados que es un promedio pesado en la diferencia de energía a los límites de la región de transición, tal como se indica en las siguientes expresiones:

$$N_{trc}(E) = \frac{E_c - E}{E_c - E_d} N_{t0c} \exp\left(\frac{E - E_d}{E_{uc}}\right) + \frac{E - E_d}{E_c - E_d} N_c (E - E_c + \xi_c)^{1/2}, \tag{8}$$

$$N_{trv}(E) = \frac{E - E_v}{E_e - E_v} N_{t0v} \exp\left(-\frac{E - E_e}{E_{uv}}\right) + \frac{E_e - E}{E_e - E_v} N_v (E_v + \xi_v - E)^{1/2}. \tag{9}$$

En la Ec. (8), válida para $E_d \leq E \leq E_c$, si la energía es E_c , la densidad en la región de transición se reduce a la de los estados extendidos, mientras que si se acerca a E_d , se convierte en la cola exponencial. Similarmente, la Ec. (9), válida para $E_v \leq E \leq E_e$, indica que si $E = E_v$, la densidad de estados en la región de transición se convierte en la de estados extendidos y cuando $E = E_e$, es la de la cola exponencial de la banda de valencia.

La definición de la densidad de estados en las regiones de transición implica que la continuidad en los puntos E_v, E_e, E_d y E_c se satisface automáticamente. La continuidad de sus derivadas en el caso particular $pc = pv = 1/2$, lleva a las expresiones siguientes:

$$\exp\left(-\frac{E_c - E_d}{E_{uc}}\right) = \sqrt{1 - \frac{E_c - E_d}{\xi_c}}, \tag{10}$$

$$\exp\left(-\frac{E_e - E_v}{E_{uv}}\right) = \sqrt{1 - \frac{E_e - E_v}{\xi_v}}, \tag{11}$$

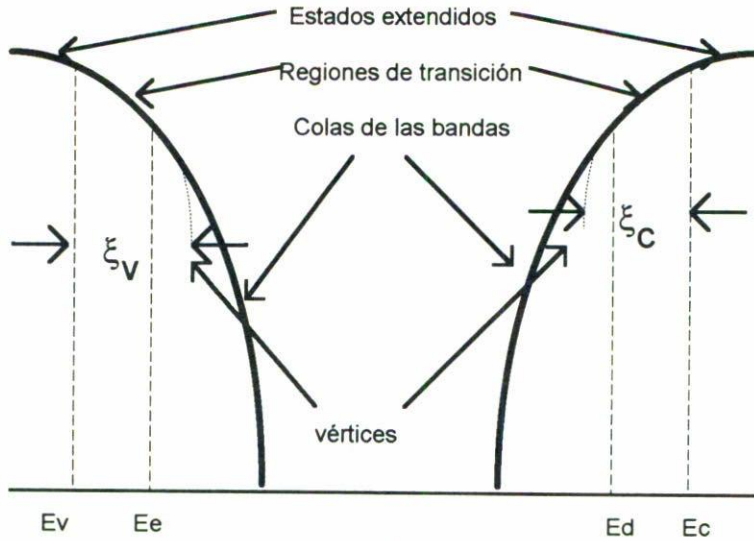


FIGURA 3. Esquema ilustrando las distintas regiones en que se divide la densidad de estados propuesta para la simulación. Se indican los corrimientos de los vértices de las parábolas de estados extendidos en las bandas de valencia y conducción y las regiones de transición propuestas en el texto.

las cuales establecen relaciones explícitas entre los tamaños de las regiones de transición y los corrimientos de los vértices de las, en este caso, parábolas de estados extendidos. Relaciones adicionales resultantes de las mismas condiciones son

$$N_{t0c} = N_c \sqrt{\xi_c - (E_c - E_d)}, \tag{12}$$

$$N_{t0v} = N_v \sqrt{\xi_v - (E_e - E_v)}. \tag{13}$$

Tanto en las Ecs. (10), (11) como en las (12), (13), es claro que deben cumplirse las condiciones

$$\xi_{c,v} > E_{c,e} - E_{d,v}, \tag{14}$$

las que permiten acotar los valores físicamente aceptables de la diferencia entre $E_{c,e}$ y $E_{d,v}$. La aplicación de este modelo a casos no-parabólicos en la densidad de estados extendidos no será discutida en este trabajo.

2.4. Cálculo del coeficiente de absorción

Como Tauc [5], podemos usar la aproximación de Davis-Mott, [Ec. (6)], para el cálculo del coeficiente de absorción en cada una de las tres regiones mostradas en la Fig. 2. Explícitamente, para la región de absorción banda-banda se tiene

$$\alpha_I(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \int_{E_c - h\nu}^{E_v} N_v(E_v + \xi_v - E)^{p_v} N_c(E + h\nu - E_c + \xi_c)^{p_c} dE. \tag{15}$$

Siguiendo un desarrollo similar al de la Ref. [4], puede integrarse para tener

$$\alpha_I(h\nu)h\nu = R'(h\nu - E_0)^{pv+pc+1}. \tag{16}$$

Notemos que ésta es idéntica a la Ec. (4) a condición de que se tome $pc = pv = 1/2$, de lo cual se deriva el nombre “bandas parabólicas”. En tal ecuación, E_0 juega el papel del ancho de banda óptico de la Ec. (4) y se encuentra que está relacionado con el ancho de banda de movilidad $E_\mu = E_c - E_v$ a través de la relación explícita siguiente:

$$E_0 = E_\mu - (\xi_c + \xi_v). \tag{17}$$

Según esta relación, la diferencia entre ambos anchos de banda es solamente la suma de los “corrimientos” definidos en la expresión (7), los cuales dependen, a través de las Ecs. (9), de las constantes de las colas exponenciales E_{uv} y E_{uc} y del tamaño de las regiones de transición $E_e - E_v$ y $E_c - E_d$. Por lo tanto, puede interpretarse al ancho de banda óptico como la distancia entre los vértices de las densidades parabólicas de estados extendidos.

La constante R' de la Ec. (16) está dada por la expresión

$$R' = AN_cN_v \int_{\frac{\xi_c}{h\nu - E_0}}^{1 - \frac{\xi_v}{h\nu - E_0}} y^{pc}(1 - y)^{pv} dy, \tag{18}$$

en la que puede notarse una dependencia con la energía $h\nu$ de la radiación incidente en los límites de integración.

Comparando la expresión (4) con la (16) para el caso de bandas parabólicas, la constante R de la primera corresponde a $R'^{1/2}$ de esta última. El valor límite alcanzado por la constante R' para energías grandes queda

$$R'_\infty = AN_cN_v \int_0^1 y^{pc}(1 - y)^{pv} dy = AN_cN_v \frac{\Gamma(3/2)^2}{\Gamma(3)}, \tag{19}$$

el cual coincide con el valor citado por Mott y Davis en la Ref. [4].

Para calcular el coeficiente de absorción del borde de Urbach, volvemos a usar la expresión (6), considerando transiciones de la cola de la banda de valencia hacia estados extendidos en la banda de conducción y la posibilidad de que la constante A sea distinta, por lo cual la sustituimos por B en este caso. Explícitamente, desarrollamos la expresión

$$\alpha_{II}(h\nu) = \frac{B}{h\nu} \int_{E_c - h\nu}^{E_f} N_{t0v} \exp\left(-\frac{E - E_v}{E_{uv}}\right) N_c(E + h\nu - E_c + \xi_c)^{pc} dE, \tag{20}$$

en la cual por simplicidad no se usa la expresión (9), pues la región de transición es muy pequeña (0.01 eV, como se verá en la Sec. 2.5). En su lugar, se asume válida la ecuación de la cola exponencial aun dentro de la región de transición de valencia. La diferencia calculada en el coeficiente de absorción en ambos casos es del orden de 20 cm^{-1} o menos, la cual resulta muy pequeña respecto al valor típico de más de 1000 cm^{-1} en $h\nu = E_c$,

punto donde es más importante tal diferencia. Sin embargo, en los cálculos numéricos, donde no hay dificultad para usar la expresión exacta, sí se ha considerado la densidad exacta en la región de transición en la banda de valencia, ya que es la única que participa en la convolución para calcular el coeficiente de absorción. Hay que recordar que los estados finales en tal convolución son siempre los estados extendidos de la banda de conducción.

Esta expresión resulta, después de simplificar, en

$$\alpha_{II}(h\nu) = \alpha_0(h\nu) \exp\left(\frac{h\nu}{E_{uv}}\right), \tag{21}$$

con

$$\alpha_0(h\nu) = \alpha_{00}f(h\nu), \tag{22}$$

donde

$$\alpha_{00} = BN_{t0v}N_cE_{uv}^{1+pc} \exp\left(-\frac{E_\mu - \xi_c}{E_{uv}}\right) \tag{23}$$

y

$$f(h\nu) = \frac{1}{h\nu} \int_{\frac{\xi_c}{E_{uv}}}^{\frac{E_f+h\nu-E_c+\xi_c}{E_{uv}}} z^{pc} \exp(-z) dz. \tag{24}$$

De una comparación de las Ecs. (5) y (21), puede concluirse la relación

$$E_u = E_{uv}; \tag{25}$$

esto es, la constante experimental del borde de Urbach corresponde a la de decaimiento de la cola exponencial de la banda de valencia.

Como resultado de este modelo, se obtiene explícitamente una dependencia de α_0 con la energía $h\nu$ de los fotones incidentes. En la Sec. 3 se comentará tal dependencia.

Finalmente, la absorción de radiación de baja energía es calculada suponiendo la misma constante B para las transiciones que en el caso anterior, por lo cual, la expresión explícita queda

$$\alpha_{III}(h\nu) = \frac{B}{h\nu} \int_{E_c-h\nu}^{E_t} N_t \exp\left(-\frac{(E - E_t)^2}{2w^2}\right) N_c(E + h\nu - E_c + \xi_c)^{pc} dE. \tag{26}$$

Balagurov *et al.* [2] han manipulado adecuadamente la expresión anterior para poder obtener información respecto a la densidad de estados de los enlaces sueltos a partir de mediciones del coeficiente de absorción en la región de bajas energías. El coeficiente de absorción total se calcula como $\alpha_I(h\nu) + \alpha_{III}(h\nu)$ si $h\nu \geq E_c$, y como $\alpha_{II}(h\nu) + \alpha_{III}(h\nu)$ si $h\nu \leq E_c$.

2.5. Método de cálculo

Es necesario establecer, antes que nada, valores para los parámetros que reproduzcan de alguna manera los resultados experimentales. Particularmente, los tamaños de las regiones llamadas antes de transición, están acotados por las relaciones (14). Experimentalmente se encuentran valores variables de $E_{uc,v}$, desde 0.02 eV hasta 0.1 eV, dependiendo de las muestras. Cálculos previos muestran que un valor compatible con éstos para $E_c - E_d$ y $E_e - E_v$ es ~ 0.01 eV, de acuerdo a la Ec. (14). Tales regiones resultan muy pequeñas comparadas con el intervalo de energía que abarca la extensión de las colas en las bandas (~ 0.4 eV como mínimo), como puede apreciarse en la Fig. 1. Esto justifica el tratamiento que nos llevó a las Ecs. (21)–(24).

Para determinar los parámetros restantes, es necesario especificar la dependencia de la constante de decaimiento E_{uv} con la densidad de enlaces sueltos. Con este fin, hemos realizado una tabulación de los valores de la integral

$$N_{ts} = \int_{E_t-3w}^{E_t+3w} N_t \exp\left(-\frac{(E - E_t)^2}{2w^2}\right) dE \quad (27)$$

para distintos valores de w y N_t , tomando un E_t fijo. Usando regresión lineal contra los valores del producto wN_t , ajustamos la siguiente relación:

$$N_{ts} = a(wN_t)^b, \quad (28)$$

y obtuvimos los valores $a = 2.568$ y $b = 0.9993$ con una correlación de 0.9999996. Esta ecuación nos proporciona la densidad volumétrica de niveles en la gaussiana, en términos de su ancho y altura. Por otro lado, de acuerdo a los datos de N.M. Amer y W.B. Jackson [7], hay una relación entre la energía característica de Urbach E_u y la densidad total de estados N_{ts} en dicha Gaussiana, dada por

$$N_{ts} = 1.83 \times 10^{14} \exp\left(\frac{E_u}{0.01}\right), \quad (29)$$

la cual ajustamos de sus datos experimentales. Combinando esta expresión con la anterior y usando (25), se obtiene

$$E_{uv} = 0.01 \ln\left(\frac{wN_t}{7.13 \times 10^{13}}\right). \quad (30)$$

Se ha mencionado ya la necesidad de conocer la posición del nivel de Fermi, el cual aparece explícitamente en las expresiones (20) y (26). Éste queda determinado por las distintas contribuciones de estados localizados en la banda de movilidad. Suponiendo que los portadores libres no contribuyen significativamente con su carga, E_f se obtiene del balance de carga positiva de los estados donadores (enlaces sueltos y cola de la banda de valencia) que se encuentran sobre E_f y la carga negativa de los aceptores (cola de la banda de conducción) situados bajo el mismo. Con los valores de la Tabla I y distintos E_{uc} , se

TABLA I.

Parámetro	Valor	Fuente
E_v	0 eV	—
E_e	0.01 eV	—
E_c	1.8 eV	S. Lee <i>et al.</i> [10]
E_d	1.79 eV	—
w	0.2 eV	Balagurov <i>et al.</i> [2]
N_t	$10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$	Balagurov <i>et al.</i> [2]
E_t	$E_c - 1.2 \text{ eV}$	Balagurov <i>et al.</i> [2]
$N_c = N_v$	$10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-3/2}$	W.B. Jackson [1]
A	$1.247 \times 10^{-38} \text{ cm}^5 \text{ eV}^2$	—
$pc = pv$	1/2	Tauc [5]

determinó que la posición es $E_f = E_v + 1.144 \text{ eV}$ (un valor común en el experimento) cuando $E_{uc} = 0.06 \text{ eV}$, por lo cual este último valor fue seleccionado para este caso.

Es de esperarse que también exista un efecto de la densidad N_t sobre la cola de la banda de conducción, por lo cual suponemos una correlación entre E_{uv} y E_{uc} . En general, se ha observado que E_{uc} es menor que E_{uv} , razón por la cual hemos adoptado el factor existente entre los valores del caso particular anterior:

$$E_{uc} = \frac{3}{4} E_{uv}. \tag{31}$$

En el caso de la constante A de la expresión (15), la Ec. (19) nos permite establecer el valor del producto AN_cN_v , dado que la constante $R_\infty^{1/2}$ debe tener un valor aproximado a 700. Tal producto deberá ser aproximadamente de 1.247×10^6 . Si elegimos $N_c = N_v = 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-3/2}$, valores citados en la Ref. [1], tenemos que A deberá adoptar el valor 1.247×10^{-38} , el cual es cercano al usado por Balagurov *et al.* [2] para transiciones entre estados localizados.

Todos estos valores básicos han sido resumidos en la Tabla I, junto con las referencias de origen y podríamos referirnos a ellos como los parámetros independientes. A continuación, se comentan las relaciones usadas para determinar los parámetros restantes del modelo, los cuales dependen en alguna forma de los anteriores, por lo que podemos llamarlos los parámetros dependientes.

La expresión (15) se anula al evaluarse en $h\nu = E_c$, por lo que es necesario redefinir $\alpha_I(E_c)$. Para asegurar la continuidad, debe cumplirse que

$$\alpha_I(E_c) = \alpha_{II}(E_c) \tag{32}$$

pero esta condición se obtiene sumando a la Ec. (15) el valor $\alpha_{II}(E_c)$. Éste se calcula usando las expresiones (21)–(24), o la (20) directamente. Este valor permite calcular a su vez el coeficiente de absorción entre estados extendidos.

TABLA II.

Parámetro	Valor	Fuente
E_{uv}	0.079 eV	Ecuación (30)
E_{uc}	0.06 eV	Ecuación (31)
ξ_v	0.045 eV	Ecuación (11)
ξ_c	0.035 eV	Ecuación (10)
N_{t0v}	1.868×10^{21}	Ecuación (13)
N_{t0c}	1.583×10^{21}	Ecuación (12)
E_t	$E_v + 1.144$ eV	Balance de carga
B/A	0.608	Derivadas de (15) y (20)
E_0	1.72 eV	Ecuación (17)

La continuidad de las derivadas de (15) y (20) en el límite $h\nu = E_c$ impone una relación entre las constantes B y A . Dicha relación es determinada en el proceso de cálculo y es usada para los cálculos posteriores en que interviene la constante B .

En la Tabla II se indican los parámetros dependientes, sus valores y la forma en que fueron determinados.

La densidad de estados mostrada en la Fig. 1 y el borde de absorción de la Fig. 2 fueron calculados con los datos de las Tablas I y II y el método esbozado previamente. Corresponden al caso $N_t = 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, como se indica.

3. EJEMPLOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 4 se muestra gráficamente la variación de $R^{1/2}$, debida a la dependencia con la energía $h\nu$ que aparece en los límites de la integral en la Ec. (18). Puede apreciarse que a energías grandes, la curva se acerca al límite $R_\infty^{1/2}$ dado por la Ec. (19). En la práctica experimental éste es el valor realmente detectado.

La dependencia a través de la función $f(h\nu)$ del prefactor de Urbach en la Ec. (24) se muestra en la Fig. 5, indicando que la variación no rebasa un orden de magnitud, por lo cual el borde de Urbach no se ve apreciablemente afectado por ella salvo en la región de baja energía, donde su influencia no es tan fuerte comparada con la absorción desde los enlaces sueltos. En el experimento es difícil detectar tal dependencia, por lo cual ésta prácticamente no existe desde este punto de vista.

Usando la modelación propuesta, hemos calculado las densidades de estados, los bordes de absorción y los espectros de transmitancia correspondientes a distintas densidades de enlaces sueltos. Se usan los valores de las Tablas I y II, excepto que N_t toma los valores 10^{16} , 10^{17} , 10^{19} y $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. La Tabla III contiene los parámetros importantes calculados durante la simulación.

Los valores calculados de E_{uv} se encuentran dentro del intervalo de los observados para la constante de decaimiento del borde de Urbach. El ancho de banda óptico también se encuentra en el intervalo de lo observado experimentalmente. N_{t0v} y N_{t0c} son similares a los

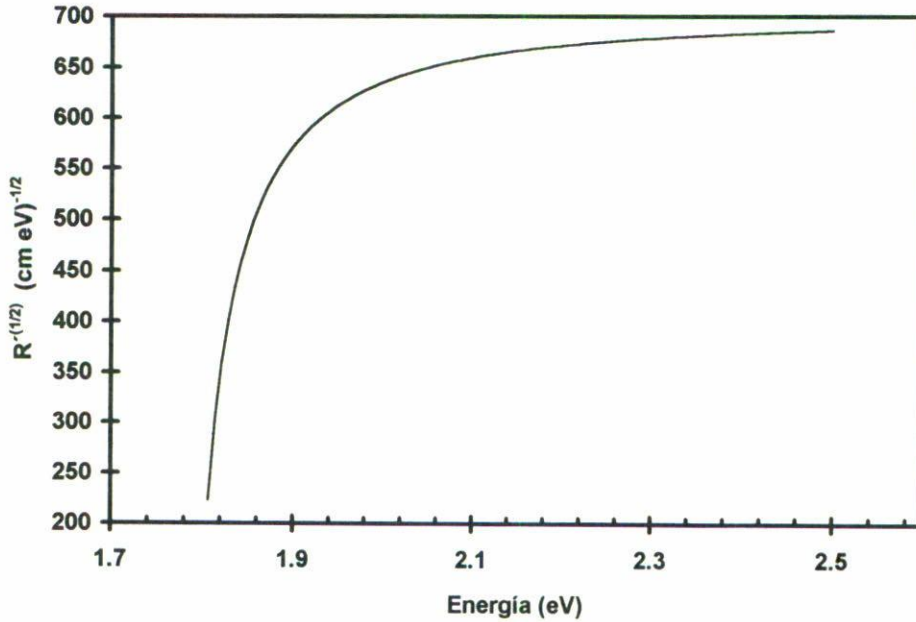


FIGURA 4. Dependencia con la energía de la constante $R^{1/2}$, la cual aparece en la Ec. (16). El valor límite para energías grandes es aproximadamente $700 \text{ (cm eV)}^{-1/2}$ y es el calculado usualmente de la gráfica para el ancho de banda óptico.

TABLA III.

N_t $\text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$	E_{uv} eV	E_{uc} eV	ξ_v eV	ξ_c eV	E_0 eV	$N_{tv} \times 10^{21}$ $\text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$	$N_{tc} \times 10^{21}$ $\text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$	E_t eV	B/A	$\alpha(E_c) \times 10^3$ cm^{-1}	$R^{1/2}$
10^{16}	.033	.025	.022	.018	1.76	1.10	0.9	1.35	.630	0.47	700
10^{17}	.056	.042	.033	.027	1.74	1.53	1.29	1.21	.612	1.20	700
10^{18}	.079	.06	.045	.035	1.72	1.87	1.58	1.14	.608	2.28	698
10^{19}	.102	.077	.056	.044	1.70	2.15	1.83	1.13	.609	3.73	694
10^{20}	.125	.094	.068	.052	1.68	2.40	2.06	1.14	.613	5.56	689

usados por Crandall *et al.* [11] y Yamasaki *et al.* [12] y aumentan con la densidad de enlaces sueltos. El nivel de Fermi se mueve inicialmente hacia el centro de la banda conforme la concentración N_t se incrementa y se estabiliza cuando llega a $10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. La variación de la razón B/A es muy pequeña y puede considerarse prácticamente constante con valor aproximado de 0.61 en la mayor parte de casos.

El coeficiente de absorción en E_c varía por aproximadamente medio orden de magnitud, encontrándose más cerca de 10^3 cm^{-1} para bajas densidades de estados. Hay un incremento conforme la densidad de enlaces sueltos crece, el cual es consecuencia del respectivo incremento en N_{t0v} . Finalmente, el valor de la pendiente $R^{1/2}$ cambia muy poco respecto al valor seleccionado de $700 \text{ (cm eV)}^{-1/2}$ para todos los casos, como se esperaba de la forma en que se determinaron las constantes A y $N_{c,v}$. Estos valores de la pendiente fueron ajustados de la gráfica usualmente empleada en el cálculo experimental del ancho de banda óptico: $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$. La Fig. 6 muestra esta gráfica, en la cual la extra-

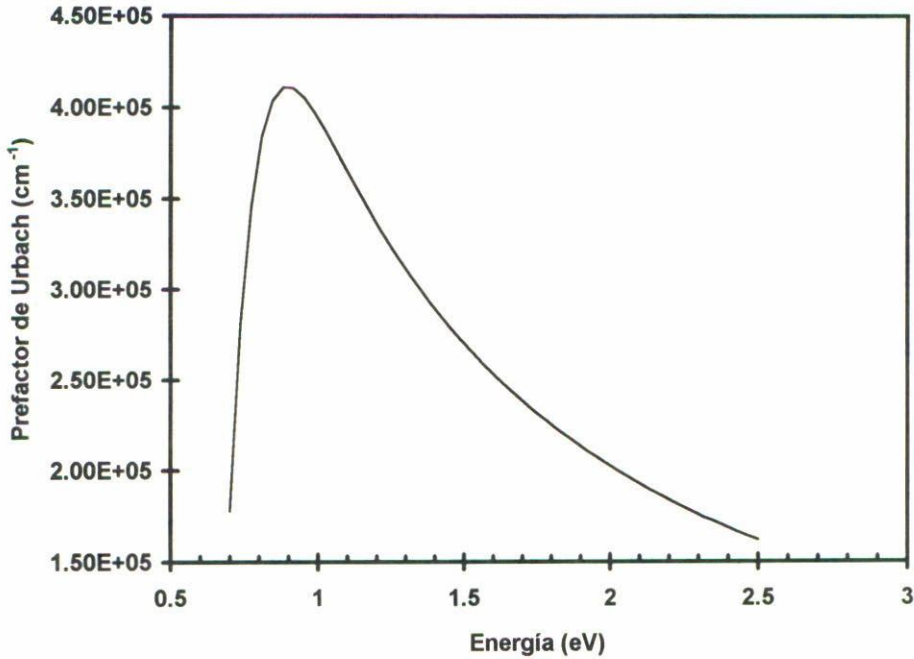


FIGURA 5. Prefactor de Urbach α_0 como función de la energía, calculado de las Ecs. (21)–(24), pero reexpresado como en la Ec. (5). Se supone $E_1 = 2.17$ eV, como en la Ref. [6].

polación de la parte recta hasta interceptar el eje de la energía proporciona el ancho de banda óptico.

El comportamiento E_0 vs. E_u ha sido caracterizado por Cody *et al.* [13] como

$$E_0 = 2 - 6.2 E_u. \tag{33}$$

Esta ecuación es graficada en la Fig. 7 junto a la correspondiente a los datos calculados en éste trabajo, los cuales se comportan de acuerdo a la relación

$$E_0 = 1.789 - 0.87 E_{uv}. \tag{34}$$

Esta última relación se encontró ajustando una recta a los valores calculados para el ancho de banda óptico E_0 y la constante del Borde de Urbach E_{uv} , partiendo de los distintos valores de N_t incluidos en la Tabla III.

Como puede verse, cualitativamente son expresiones similares. Ambas son lineales y decrecientes, pero con puntos de inicio ligeramente distintos y pendientes muy diferentes. Ésta es la mayor diferencia observada entre los resultados del modelo y los experimentales. Hemos observado que la diferencia entre las pendientes puede estar influida por el exponente en las ecuaciones de la densidad de estados extendidos. Es decir, una suposición de bandas no-parabólicas puede cambiar tal comportamiento. De hecho, Jackson ha encontrado mejor ajuste de los datos experimentales mediante bandas no-parabólicas [1]. En otros materiales, también hay evidencia de la no-parabolicidad de la banda de conducción [14]. Otra posible razón puede ser el uso de la aproximación Davis-Mott.

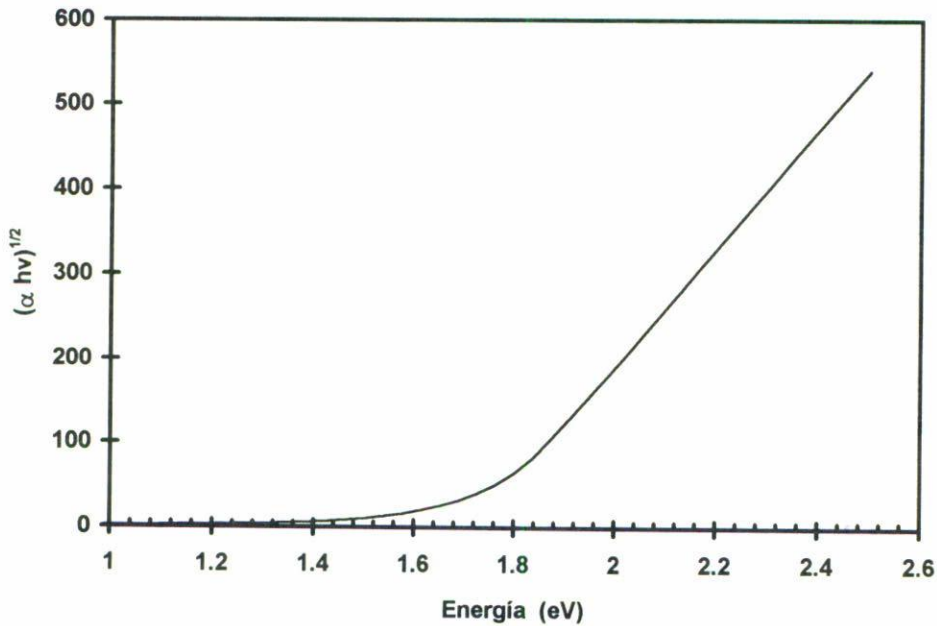


FIGURA 6. Gráfica típica para determinar el ancho de banda óptico. La pendiente de la parte recta es el valor de $R^{1/2}$. N_t es $10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ para este caso.

La fig. 8a muestra las densidades de estados calculadas. La Fig. 8b contiene los bordes de absorción resultantes y la 8c los espectros de transmitancia esperados en cada caso para una película de $1 \mu\text{m}$ de espesor depositada sobre vidrio tipo corning 7059. La transmitancia fue calculada usando las expresiones de la Ref. [8].

La Fig. 8a ilustra cómo el incremento de la densidad de enlaces sueltos N_t no sólo produce que la densidad de estados sea mayor cerca del centro de la banda de movilidad, sino que implica también un incremento en la constante de decaimiento de las colas exponenciales de las bandas, haciéndolas descender más lentamente hacia el interior de la banda prohibida. Puede notarse también que llegando a los límites E_v y E_c (0 y 1.8 eV, respectivamente), todas las densidades graficadas se unifican en una sola línea hacia el interior de las bandas, lo cual representa la unicidad requerida inicialmente para la densidad de estados extendidos y que dió origen a las regiones de transición en éste modelo. Esta condición corresponde al uso de valores fijos de $N_{c,v}$ en todos los cálculos. Esto implica a su vez una variabilidad en los valores $N_{t0c,v}$, puesto que la continuidad de la función de estados y su derivada así lo requiere. Esto es, los cambios producidos en las colas de las bandas, debido a las distintas densidades de enlaces sueltos, son absorbidos por los valores cambiantes de $N_{t0c,v}$ y las variaciones producidas en la densidad dentro de las regiones de transición. La forma de tales densidades muestra una similitud con las obtenidas experimentalmente por Cohen *et al.* [9] usando la técnica de DLTS. Cohen encuentra un mínimo colocado entre 0.4 y 0.6 eV desde E_c , para una densidad cercana a $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, lo cual concuerda bien con nuestros resultados. La diferencia en la posición del punto de mínima densidad respecto a la banda de conducción puede explicarse en términos de la concentración de enlaces sueltos. Puede verse que para densidades menores de enlaces sueltos, el mínimo de la distribución es más cercano a E_c .

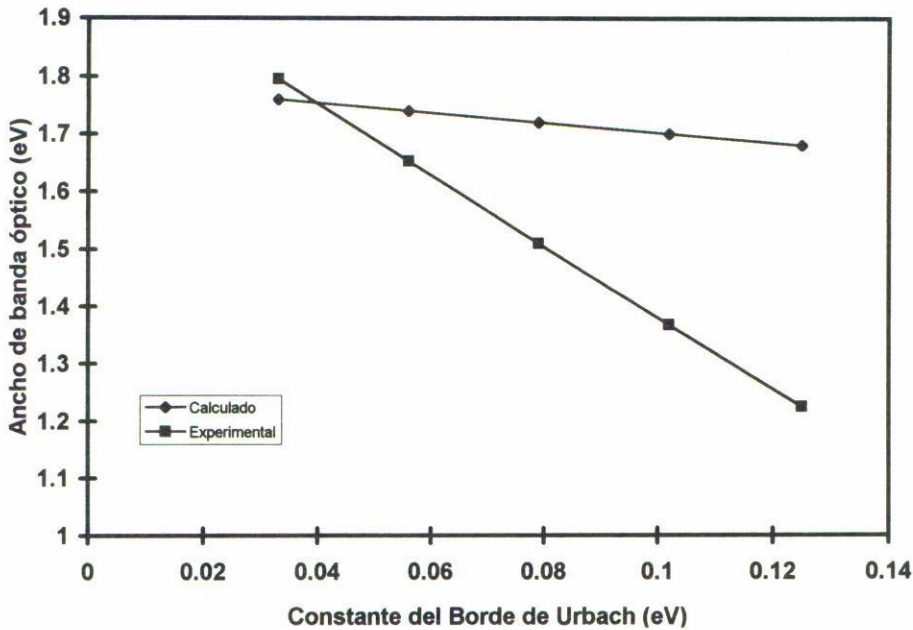


FIGURA 7. Dependencia del ancho de banda óptico E_0 con la constante de decaimiento del borde de Urbach $E_u = E_{uv}$. Puede apreciarse una diferencia notable entre la curva calculada por el modelo y la experimental.

En la Fig. 8b pueden distinguirse las regiones de absorción correspondientes a transiciones banda-banda, cola de la banda de valencia-banda de conducción y enlaces sueltos-banda de conducción. Puede notarse que la región del Borde de Urbach abarca desde 1.5 eV hasta E_c , tal y como ha sido acotado experimentalmente. Comprende valores que van desde muy pequeños (10^{-4} cm^{-1}) para energías bajas hasta $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ cerca de E_c , punto en el cual se inicia el régimen de las transiciones banda-banda. La estructura es cada vez menos visible conforme la densidad de estados de los enlaces sueltos crece. Esto es debido al incremento de la absorción para energías bajas, quedando el Borde de Urbach sumergido en ésta. Puede verse en la Fig. 2 que la absorción tiende a estabilizarse conforme la energía de los fotones aumenta. El valor de saturación se incrementa con N_t . El caso extremo ilustrado es el de $N_t = 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, en el cual el Borde de Urbach es difícilmente caracterizable, aunque se sospecha dónde se encuentra. Lo anterior sugiere que, conocido el coeficiente de absorción experimental, antes de determinar la constante del borde de Urbach es conveniente corregirlo sustrayendo el valor de la absorción debida a los enlaces sueltos en el rango de baja energía ($E \leq 1.5 \text{ eV}$). Recordando la relación entre la constante de decaimiento del Borde de Urbach y las colas de las bandas, las pendientes mayores implican necesariamente menores anchos de tales colas exponenciales, indicando un menor desorden topológico producido por los enlaces sueltos.

Las gráficas en la Fig. 8c muestran los efectos de incrementar la densidad de enlaces sueltos en una película de $1 \mu\text{m}$ de espesor depositada sobre vidrio corning 7059, sobre sus espectros de transmitancia en el espectro visible e inicio del infrarrojo cercano. Para concentraciones $N_t = 10^{16}$ y $N_t = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, consideradas bajas, la envolvente superior de la transmitancia tiende hacia el valor que produciría el sustrato solamente,

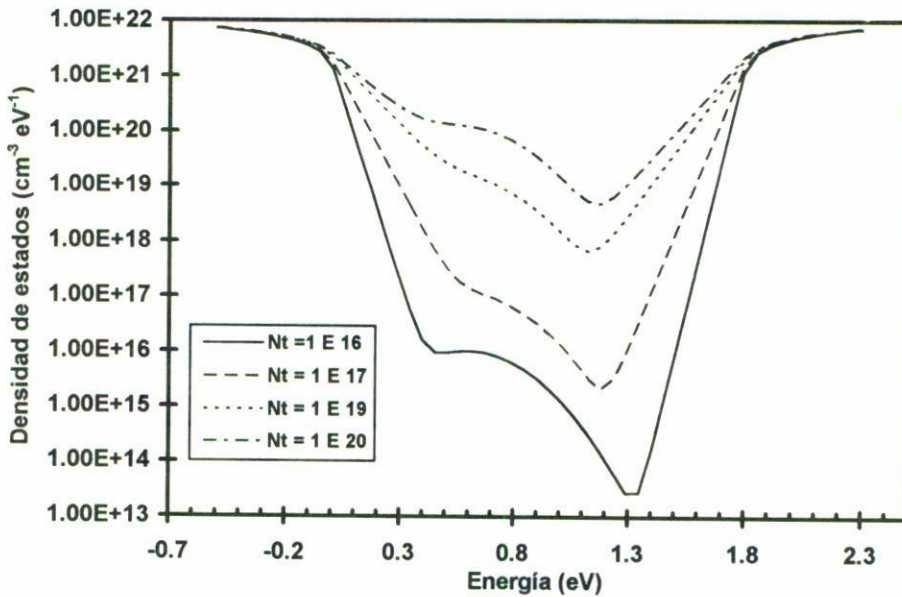


FIGURA 8. (a) Densidades de estados para distintas concentraciones de enlaces sueltos, como se indica. Los parámetros usados son los de la Tabla I y se obtienen los de la Tabla III.

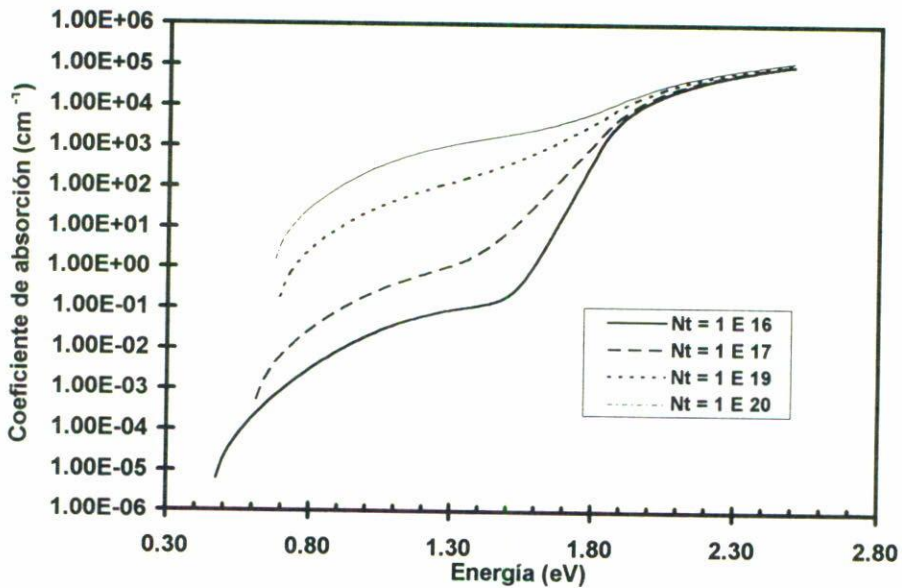


FIGURA 8. (b) Gráficas del coeficiente de absorción, resultantes de las densidades de estados de la Fig. 8a.

dato que a tales energías el semiconductor tiende a ser transparente. No ocurre lo mismo en los otros casos presentados, para los cuales la absorción es suficientemente grande para no presentar tal transparencia aun a longitudes de onda largas. Sin embargo, todos los casos presentados muestran los efectos de la interferencia resultante de un espesor pequeño

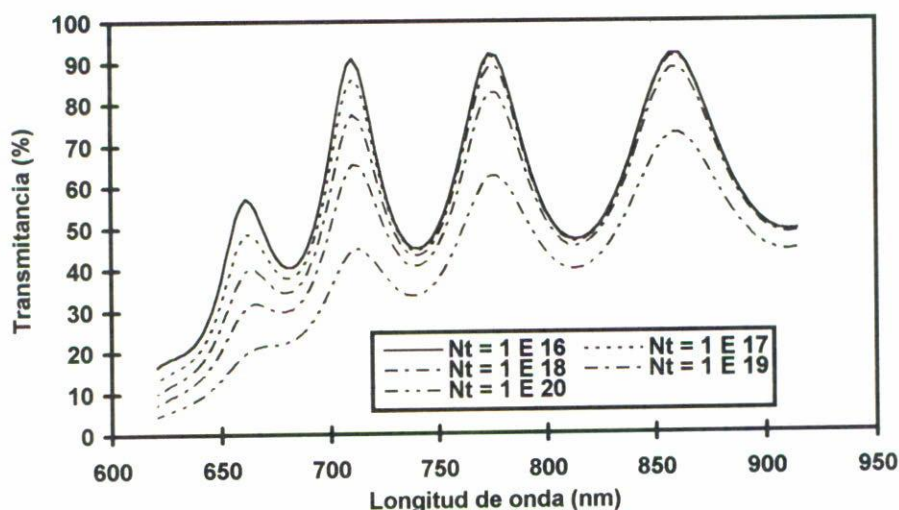


FIGURA 8. (c) Espectros de transmittancia para los casos de las Figs. 8a y 8b. El incremento de la absorción de los enlaces sueltos produce una disminución en la transmittancia en todo el rango de longitudes de onda considerado. El índice de refracción se calculó con la fórmula $n(\lambda) = 2.6 + 3 \times 10^5/\lambda^2$, como en la Ref. [8].

como el usado. De esta manera, se ha establecido una relación directa y detallada entre un parámetro medible, tal como la transmittancia de una película depositada sobre un sustrato transparente, y otro difícil de conocer, como lo es la densidad de estados, incluyendo los estados localizados en la banda del silicio amorfo intrínseco.

4. CONCLUSIONES

Hemos usado los comportamientos experimentalmente observados para la densidad de estados y el coeficiente de absorción en silicio amorfo hidrogenado, agregando la condición de continuidad de sus dependencias funcionales y las derivadas de éstas, para realizar cálculos detallados de tales densidades de estados y los coeficientes de absorción resultantes. En un paso intermedio, hemos establecido relaciones entre la concentración y ancho promedio de la densidad de enlaces sueltos en la banda de movilidad y las constantes de decaimiento de las colas exponenciales de las bandas, haciendo a éstas una función de la primera. De esta manera, se establece una relación clara y directa entre la densidad de enlaces sueltos, las constantes de decaimiento de las colas de las bandas y en consecuencia con el borde de absorción y éste, a su vez, con el espectro de transmittancia de una película sobre un sustrato casi transparente. Las constantes empleadas en la simulación han sido elegidas de tal forma que reproduzcan lo mejor posible los valores de las densidades de estados y coeficientes de absorción experimentalmente conocidos. Se encuentra que la diferencia entre el ancho de banda de movilidad y el óptico es igual a la suma de los "corrimientos" aplicados a los vértices de las parábolas representando a los estados extendidos en ambas bandas. El prefactor de Urbach calculado resulta ligeramente menor que el experimental, además se encuentra una dependencia con la energía de los fotones incidentes, la cual sería

difícil de observar a partir del coeficiente de absorción experimental. $R'^{1/2}$ también se encuentra que depende de la energía de los fotones. Tomando su valor límite para energías grandes igual al valor experimental conocido, pudo fijarse un valor para la constante A que incluye al elemento de matriz de las transiciones ópticas entre estados extendidos. Tal valor es razonablemente parecido al propuesto por Balagurov *et al.* La mayor diferencia ocurre entre el comportamiento E_0 vs. E_{uv} calculado y el experimental. Esto puede deberse a razones fundamentales, tal como la suposición de bandas parabólicas de estados extendidos o el uso de la aproximación de Davis-Mott. Lo anterior sugiere el análisis del modelo para distintos casos de bandas no-parabólicas y su posterior comparación con el experimento, asumiendo aun la aproximación de Davis-Mott. Sin embargo, las hipótesis y cálculos presentados confirman las principales características experimentales cualitativas y cuantitativas tanto de la densidad de estados como del borde de absorción y esto permite usar el modelo dentro de este contexto, por ejemplo para interpretar espectros de transmitancia obtenidos con suficiente precisión experimental, en términos de la densidad de estados. Un más amplio análisis alrededor de este trabajo se encuentra en marcha.

REFERENCIAS

1. W.B. Jackson, *Solid State Comm.* **44** (1982) 477.
2. L.A. Balagurov, E.M. Omel'yanovskii, T.N. Pinsker, M.N. Starikov, *Sov. Phys. Semicond.* **19** (1) (1985) 28.
3. A. Avila, *Reporte interno* No. 101, Serie Amarilla, CINVESTAV del I.P.N., Departamento de Ingeniería Eléctrica, (1990).
4. N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, 2nd. edition, Oxford University Press (1979).
5. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. by J. Tauc, Plenum, New York (1974).
6. A. Madan, M.P. Shaw, *The physics and applications of amorphous semiconductors*, Academic Press (1988).
7. N.M. Amer, W.B. Jackson, *Semiconductors and Semimetals*, **21B**, ed. by J. Pankove, Academic Press (1984).
8. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16** (1983) 1214.
9. J.D. Cohen, D.V. Lang, J.P. Harbison, J.C. Bean, *Solar Cells*, **2** (1980) 331.
10. S. Lee, J.K. Arch, S.J. Fonash, C.R. Wronski, *21th IEEE Photovoltaic specialists conference*, **II** (1990).
11. R.S. Crandall, H.M. Branz., *21th IEEE Photovoltaic specialists conference*, **II** (1990).
12. S. Yamasaki, H. Oheda, A. Matsuda, H. Okushi, K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) L539.
13. G. Cody, *Semiconductors and Semimetals*, **21B**, Ed by J. Pankove, Academic Press (1984).
14. S.Z. Weisz, J. Penalbert, A. Many, S. Trokman, Y. Goldstein, *J. Phys. Chem. Solids* **51** (1980) 1067.