

45 Riquier

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

SOBRE LAS PROPIEDADES
ELECTRICAS DEL SILICIO AMORFO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
PRESENTA
GUSTAVO OCTAVIO RUIZ RIQUER

México, D.F.

1981



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

Nomenclatura	vii
Introducción	viii
CAPITULO I. FISICA DE SEMICONDUCTORES	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Semiconductores	7
1.3 Semiconductores intrínsecos	8
1.3.1 Fenómenos eléctricos	13
1.3.2 Fenómenos ópticos	19
1.4 Semiconductores extrínsecos	22
1.4.1 Fenómenos eléctricos	28
1.4.2 Fenómenos ópticos	29
1.4.3 Fenómenos Procesos de difusión y deriva	30
1.5 Propiedades eléctricas del silicio cristalino	33
CAPITULO II. SISTEMAS DESORDENADOS	42
2.1 Generalidades	42
2.2 Teoría y experimentos de difracción	43
2.3 Parámetros de desorden	49
2.4 Tipos de desorden estructural	54
2.4.1 Desorden Celular	54
2.4.2 Desorden Topológico	57
2.5 Desorden y dimensionalidad	61
2.6 Modelos estructurales del silicio amorfo	62
CAPITULO III. PROPIEDADES ELECTRICAS DEL SILICIO AMORFO	69
3.1 Semejanzas y diferencias entre cristales y amorfos	69
3.2 Métodos de preparación del silicio amorfo	75
3.3 Técnicas matemáticas para estudiar las propiedades de los sólidos no cristalinos	78

3.4 Propiedades eléctricos del silicio amorfo	80
CAPITULO IV. EJEMPLO DE DESORDEN: MODELO UNIDIMENSIONAL PARA LA TRANSMITENCIA	95
4.1 Distintos modelos en una dimensión	95
4.2 Densidad de estados y brechas de energía	97
4.3 Localización de ligenfunciones	100
4.4 Modelo unidim de transmisión en un sistema desordenado	103
CONCLUSIONES	110
BIBLIOGRAFIA	120
APENDICE I. LISTADO DEL PROGRAMA COMPUTACIONAL	128

INTRODUCCION

Este mundo está lleno de sorpresas y nuevos descubrimientos.

Apenas se ha contestado una pregunta o se ha resuelto un problema - cuando ya han surgido otros, que en ocasiones son más ^{productivos} ricos e interesantes. De no haber sido porque el hombre siempre se ha planteado e intentado resolver interrogantes acerca del mundo que lo rodea, - no se habría alcanzado la evolución tecnológica de la que ahora disfrutamos. Los avances en la ciencia y la tecnología plantean nuevas incógnitas, que a su vez contribuirán, una vez respondidas, al desarrollo ulterior y así se forma un círculo que se repite constantemente.

La ciencia y la tecnología, en su constante ^{evolución} desarrollo, han
~~En particular los avances tecnológicos y científicos que han~~ -
llegado a un punto de desarrollo tal que resulta ^{necesario} conveniente y se
~~inquietado al hombre en las últimas décadas se relacionan con siste~~
mas que, en general, no son tan simples ni tan simétricos como los que
~~posee la madurez suficiente para atacar problemas de sistemas.~~
mas que, en general, no son tan simples ni tan simétricos como los que se estudian comúnmente en los libros de texto. La gran mayoría de los objetos materiales y de las situaciones físicas reales presentan características relacionadas con el desorden y la aleatoriedad. Para darse cuenta de ello basta mirar a nuestro alrededor: las turbulencias en cualquier arroyo; la madera de las sillas y mesas; las aleaciones con las que se hacen muchos utensilios de trabajo; las formaciones de rocas; las mezclas de materiales para construcción de viviendas y así se puede seguir con unalista interminable de sistemas desordenados que abarca muchos tipos de sustancias sólidas y todas las líquidas y gaseosas.

El tema ^{de sistemas desordenados} en sí es muy complejo y vasto; por eso sólo recientemente se cuenta con las herramientas y las técnicas necesarias para -

abordarlo. La clave de que se haya despertado el interés por los materiales no cristalinos se encuentra en que los experimentos y la teoría progresaron impulsados por la necesidad tecnológica industrial. Los experimentos en los amorfos dieron a conocer fenómenos cuya explicación no se podía dar con las teorías usadas ^{para cincuenta años} en los cincuenta y que por otro lado indicaban un campo muy amplio de aplicaciones potenciales. Como por ejemplo, el uso del selenio amorfo en copadoras para oficina de Xerox o de metales amorfos en las memorias de burbuja [1]. En los semiconductores, entre las propiedades más notables solamente observadas en los amorfos, se tiene el efecto reversible de switch [2] que consiste en que la corriente aumenta repentinamente cuando el potencial rebasa cierto valor -umbral- y disminuye bruscamente cuando la corriente se reduce abajo de otro valor; se observan además términos lineales grandes de las capacidades caloríficas y diamagnetismo muy pronunciado. [3]

Desde el punto de vista teórico, las descripciones sencillas de modelos de bandas rígidas y de cristales ^{virtuales} reales no eran suficientemente realistas y los métodos de teorías de grupos, que se apoyan en la simetría traslacional pierden su validez ante la falta de periodicidad. Sin embargo el desarrollo de técnicas de perturbación sofisticadas para las teorías de muchos cuerpos; la aparición y mejora de computadoras muy superiores en capacidad de cálculo al hombre y la ayuda que proporcionó la construcción de modelos físicos, ^{que simulan} así como la estructura de las redes desordenadas, han servido de base para una sólida evolución sobre el estudio teórico de sustancias no cristalinas.

Los semiconductores amorfos, y en general todos los sólidos no cristalinos, tienen estructuras aleatorias con diferentes grados de desorden, que depende fundamentalmente de la naturaleza de sus uniones interatómicas. A pesar de algunas diferencias en sus propiedades con respecto a las de los cristales, los amorfos tienen también muchas semejanzas con ellos; el estudio de estas similitudes condujo a la conclusión de que el orden estructural a corto alcance es el factor más importante en la mayoría de sus propiedades.

Entre Una de las semejanzas, ^{hay una} que pasó desapercibida muchos años; ^{ella} está expresada en las palabras de Mott en su discurso al recibir el premio Nobel [4]: "... ^{un} ~~el~~ ^{impresionante} hecho impactante en el vidrio es que es transparente, y no tiene que estar constituido por materiales particularmente puros para que eso ocurra. Pero, en términos de la Física del estado sólido moderna, ... eso significa que en el espectro de energía de los electrones en el material hay una brecha de energías prohibidas entre los estados ocupados (la banda de valencia) y los estados vacíos (la banda de conducción); el cuanto de luz correspondiente a una longitud de onda visible no tiene la energía necesaria para lograr que los electrones la atraviesen".

Sin embargo, durante mucho tiempo se pensó que la periodicidad de la red es la causa de que existan bandas de energía prohibidas y permitidas. Junto con Mott en 1977 se le otorgó a Anderson el primer premio Nobel debido a estudios en materiales desordenados. Este hecho marca la relevancia que ha adquirido este tema en los últimos años, cuyo estudio se inició formalmente por el año de 1958 con el artículo de Anderson [5] "Ausencia de difusión en ciertas re-

des aleatorias". Conforme se fue avanzando en el conocimiento de los semiconductores amorfos aparecieron conceptos y características nuevas tales como: una densidad continua de estados localizados; una energía crítica que separa los estados extendidos de los localizados, llamada borde de movilidad; la desaparición de las singularidades de Van Hove en la densidad de estados; dependencia de la conductividad como la exponencial del inverso de la cuarta potencia de la temperatura $-\exp(-B/T^{1/4})$ --; una conductividad no nula a temperatura-s muy bajas; etc.

De los semiconductores utilizados en la industria electrónica el silicio cristalino y sus compuestos son los que más aplicaciones tienen. El silicio amorfo es ^{más} fácil y ^{barato} de obtener ^{que el} ~~el~~ ^{cristalino} ~~cristalino~~; sin embargo, el silicio amorfo por sí solo no tiene buenas cualidades semiconductoras, pues no se le puede envenenar. La razón es bien simple: hay muchas ligaduras sueltas en su interior, de manera que cuando los electrones atraviesan regiones cercanas a esas ligaduras quedan atrapados en el campo ahí formado y no contribuyen al transporte de carga. El curso de las investigaciones dió un giro con el importante descubrimiento de Spear y Le Comber [6], que lograron envenenar al silicio introduciendo durante el proceso ^{de fabricación} hidrógeno, flúor o un elemento similar cuyos átomos ocupan los enlaces sueltos y así no quedarían atrapados los electrones y hoyos adicionales de las impurezas. Con el envenenamiento del silicio amorfo es factible pensar en sustituir al cristalino en algunos casos con un gran ahorro económico en la fabricación de dispositivos, tales como celdas solares (tema de interés actual por la crisis mundial de energéticos).

El presente trabajo es un intento por estudiar un poco acerca de un tema apasionante: los semiconductores y sus propiedades; en especial el silicio amorfo por ser un caso particularmente interesante.

Con la intención de no dar por conocidos muchos aspectos de la Física de semiconductores se presenta en el primer capítulo una síntesis breve y esquemática de los fundamentos básicos de las propiedades eléctricas de los semiconductores cristalinos, tanto puros como envenenados. En el mismo capítulo se muestran algunas características del silicio cristalino que ayudarán a comprender con más claridad las diferencias con el amorfo.

El capítulo II presenta una clasificación de los sistemas estructuralmente desordenados, dentro de los cuales están los amorfos. Además se mencionan las técnicas experimentales más conocidas en el estudio de la estructura atómica y los parámetros fundamentales que determinan el desorden en un material. Al final se comentan los modelos estructurales más aceptados para describir al silicio amorfo.

El capítulo III consiste en una revisión bibliográfica actualizada de las propiedades eléctricas del silicio amorfo, las técnicas para su fabricación y los métodos teóricos usados en su estudio. Sin embargo se debe ser consciente de que actualmente hay muchos investigaciones y análisis que constantemente amplían el tema y cambian los lineamientos que se siguen y las ideas y modelos aceptados. Por lo tanto en ningún momento se puede afirmar que se haya dicho todo lo más importante ni que sea algo ya acabado, sino por el contrario, está abierto el tema a discusión y posteriores cambios.

En el capítulo IV se da solución a un problema unidimensional para un sistema desordenado. El modelo consiste en una serie de barreras de potencial igualmente espaciadas, cuya altura varía aleatoriamente con una distribución gaussiana alrededor de cierto valor promedio. Este es un modelo original, aunque sí existen algunos semejantes. En vista de la gran cantidad de información que puede extraerse de un modelo tan sencillo, como por ejemplo el de Kronig y Penney [7] se pensó que este problema sería un buen comienzo hacia el conocimiento de las sustancias desordenadas. Posteriormente se planea seguir investigando conforme se complete y complique más el modelo. La transmitancia es una característica que se obtiene directamente y con relativa facilidad en una dimensión; por tal motivo fue la propiedad elegida para iniciar el estudio de la red desordenada y comparar sus resultados con los de la ordenada.

Finalmente se listan las conclusiones del trabajo realizado, de las cuales únicamente las correspondientes al capítulo IV se puede decir que son originales. Sin embargo, las demás que son producto de una revisión de la literatura existente pueden ser de utilidad para quien desee iniciarse en este interesante tema.

(poner en el párrafo)

* En la mayoría de los sistemas desordenados unidimensionales estudiados la aleatoriedad se introduce en la separación y no en la altura o magnitud de los potenciales

CAPITULO I

FISICA DE SEMICONDUCTORES

I.1

Introducción

Todas las sustancias que conforman al Universo se clasifican en tres grandes grupos: sólidos, líquidos y gases. De los tres, el primero ha sido más estudiado en los últimos años porque los avances en la ciencia y tecnología moderna usan, en su mayoría, materiales sólidos; además, el hecho de que conserven su forma, y en ocasiones también su estructura, facilita el tratamiento matemático de algunas de sus propiedades.

Los sólidos por sus propiedades eléctricas se dividen en tres clases: conductores, aislantes y semiconductores.

En un conductor eléctrico se generan fácilmente corrientes eléctricas cuando entre sus extremos existe una diferencia de potencial. Un aislante impide el paso de dichas corrientes. Un semiconductor tiene propiedades intermedias como veremos más adelante.

Una explicación física bastante simple de este fenómeno se basa en el siguiente modelo.

La solución a la ecuación de Schrödinger para un átomo

. . . #

aislado da un conjunto de niveles de energía para los electrones. Si en vez de un átomo hay dos, la interacción entre ellos provoca cambios en esos niveles de energía y divide los de cada átomo; mientras más cercanos están los átomos, más separados están los niveles. Así sucesivamente con un mayor número de átomos se observan más niveles o estados de energía, cuya diferencia energética es tan pequeña que forman conjuntos de líneas muy cercanos entre sí, que semejan bandas de energía [].

En la Física del Estado Sólido se utilizan redes periódicas para describir la estructura de los cristales. En tal caso la solución a la ecuación de Schrodinger resulta en bandas de energía de estados permitidos y bandas de estados prohibidos, -brechas de energía- como lo demostró Bloch en 1930 []. Por estados permitidos se entiende los niveles de energía que satisfacen la ecuación de Schrodinger y por prohibidos los valores para los que no existe solución real.

A la temperatura del cero absoluto el sistema se encuentra en su estado base, es decir que los electrones ocupan los niveles de energía más bajos. Conforme la temperatura aumenta, mayor número de electrones adquiere suficiente energía para pasar a niveles superiores.

Los electrones ligados de la última capa son llamados de valencia porque determinan la valencia de los átomos. El conjunto de ^{los} niveles de energía de esos electrones forman lo que se conoce como banda de valencia. Los niveles de los electrones con suficiente energía para no ^{están} ligados - electrones "libres" - conforman la banda de conducción; este nombre se debe a que los electrones no ligados son los -- que ^{transportan} generan las corrientes.

En un aislante, el número de electrones es tal que se ocupan completamente los niveles de cierto número de bandas de energía -bandas llenas- y los niveles de las demás están desocupados - bandas vacías -; además entre la última banda llena -la de valencia- y la primera vacía -la de conducción- se encuentra una brecha de energía muy ancha. En tal caso, el número de electrones excitados térmicamente o por algún campo externo es, en general, tan pequeño que puede despreciarse; por lo tanto no se detectan corrientes eléctricas.

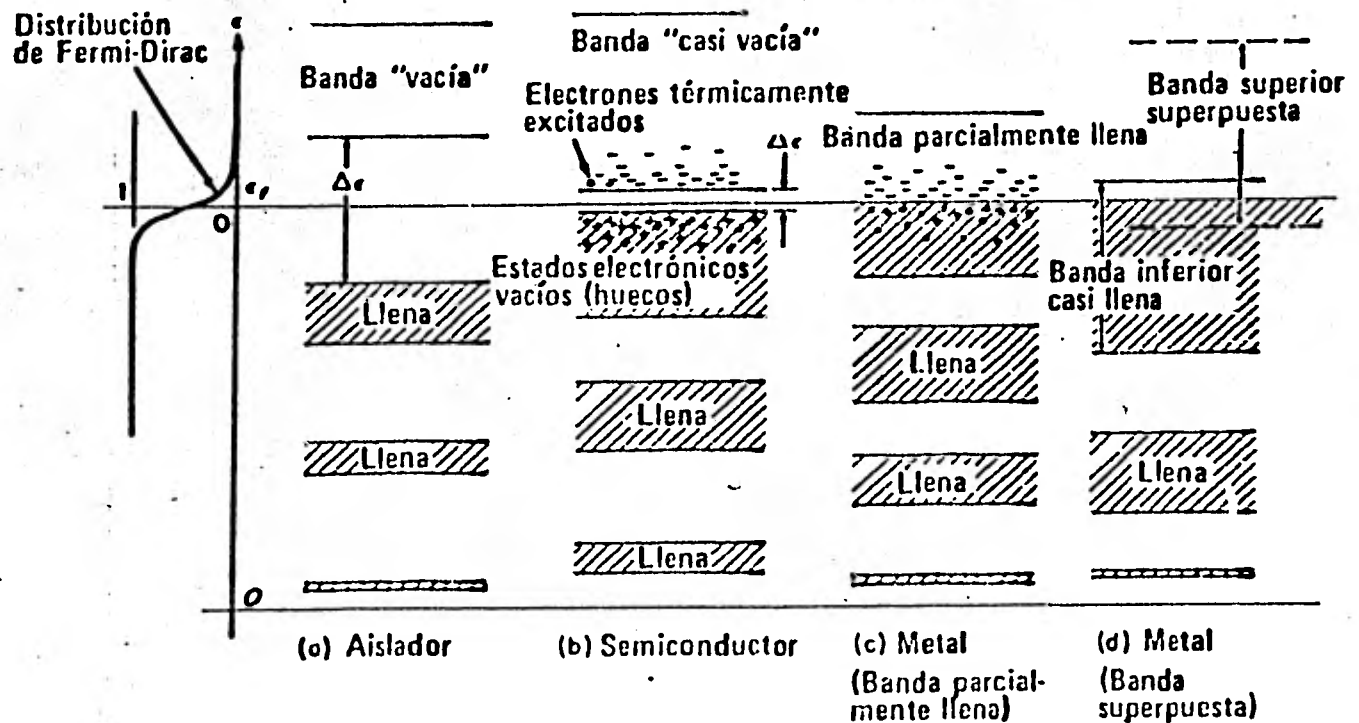
Si el número de electrones no es suficiente para llenar la última [?] banda de energía, entonces los electrones excitados pueden ocupar niveles de energía superiores y en presencia de un campo eléctrico externo se comportan como cargas libres. Si la penúltima banda está casi llena o llena - pero se superpone con la última -no hay brecha de energía--- el resultado es similar al anterior. Estas dos últimas situaciones se presentan en los conductores.

A temperatura cero los semiconductores se comportan como aislantes porque entre las bandas de valencia y de conducción hay una brecha de energía; sin embargo esta brecha es suficientemente pequeña para que, a temperaturas aún menores que la ambiental, el número de electrones excitados térmicamente sea apreciable y puedan observarse corrientes.

entre 1 eV

En los semiconductores se puede considerar que hay dos tipos de corrientes: la de los electrones no ligados en la banda de conducción y la de los hoyos o huecos - estados de electrones vacíos- en la banda de valencia.

En la figura I.1 se muestran los diagramas de bandas de los tres tipos de sólidos



OJO:
La figura
no corresponde
al pie.

Figura 8.15. Diagrama de las bandas de energía de (a) un aislador, (b) un semiconductor, (c) un conductor metálico (banda parcialmente llena) y (d) un conductor metálico (bandas superpuestas).

- | | | | | |
|-------------|----------------------------------|-------------------------------|---|--|
| a) Aislante | b) Semicon-
ductor a
T = 0 | c) Semiconduc-
tor a T ≠ 0 | d) Conductor
con banda
parcialmen-
te llena. | e) Conductor
con bandas
superpues-
tas. |
|-------------|----------------------------------|-------------------------------|---|--|

Fig.I.1 Diagrama de bandas de energía de: a) un aislante, b) un semiconductor a temperatura cero, c) el mismo semiconductor a temperatura mayor que cero, d) un conductor con la banda parcialmente llena y e) un conductor con bandas superpuestas.

La determinación del número de estados de energía posibles en una banda de energía requiere resolver la ecuación de Schrödinger con las restricciones que impone el problema particular. Dada la complicación de las ecuaciones usadas, no se ha podido obtener una solución sin hacer aproximaciones y simplificaciones. Una primera aproximación consiste en suponer que el campo de los núcleos que afecta a los electrones es un campo estático, es decir que los núcleos no se mueven; aun así es necesario simplificar más las ecuaciones, dado que hay interacciones de muchos cuerpos entre los electrones.

En los semiconductores como el silicio, el enlace entre los átomos es de tipo covalente []--los electrones de valencia comparten sus órbitas entre los átomos--, lo cual significa que están "fuertemente ligados", es decir se desprecia la interacción de los electrones compartidos por átomos distintos. En tal caso, la energía potencial del electrón representa casi toda su energía y la interacción entre átomos vecinos es relativamente débil. Esto equivale a aproximar el potencial de todo el sistema por una

suma sobre todos los potenciales atómicos ()

$$V(\vec{r}) = \sum_e v_e (\vec{r} - \vec{R}_e) \quad \text{I.1}$$

donde v_e es el potencial del e -ésimo átomo en la red.

Así pues, los niveles de energía son muy similares a los de los átomos aislados.

Esta aproximación se conoce como "de enlace fuerte", y aprovechando que las funciones de onda - que representan el movimiento de los huecos y de los electrones no ligados - son muy similares a las de los átomos aislados, se escribe la función de onda del sistema $\psi(\vec{r})$ como una combinación lineal de los orbitales atómicos $\phi(\vec{r})$ centrados en los átomos individuales

que es \vec{r} y \vec{R}_e

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_e c_e \phi(\vec{r} - \vec{R}_e) \quad \text{I.2}$$

donde c_e son coeficientes tales que

$$\sum_e |c_e|^2 = 1$$

Tipo de material	Resistividad
Metal	$1 - 50 \times 10^{-6}$
(Ejemplo: cobre)	$1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}$
Semiconductor	$10^{-7} - 10^3$
(silicio) a 300°K	$2.3 \times 10^5 \text{ } \Omega \text{ cm}$
Aislante	
(Mica)	$2 \cdot 10^{17} \text{ } \Omega \text{ cm}$

Table 1.1 comparación de las resistividades.

Experimentalmente, los conductores -metales-, semiconductores y aislantes se diferencian por su conductancia, pues en los metales el número de electrones libres es del orden del número de átomos en el cristal, en los semiconductores es algunos órdenes menor y en los aislantes mucho menor.

En la tabla I.1 () se muestran los órdenes de magnitud de la resistividad -el inverso de la conductividad- para cada tipo de sólido. Otro aspecto que distingue a un semiconductor de un conductor es que en el primero la conductancia es mayor conforme aumenta la temperatura.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta/T) \quad \text{I.3}$$

donde σ_0 y β son consideradas constantes positivas y T es la temperatura en °K. Mientras que en el segundo, disminuye la conductividad (al cambiar a temperaturas mayores), de manera aproximadamente lineal.

I.2 Semiconductores

Los dos semiconductores más estudiados son el germanio y el silicio debido a que se pueden obtener con mayor grado de pureza que casi todas las sustancias conocidas, y a que sus compuestos son ampliamente utilizados en la industria electrónica.

Otros semiconductores son los elementos: B, C, Sn, P, As, Sb, Te, I y varios de los compuestos cuyo enlace es de tipo covalente, generalmente de columnas complementarias de la tabla periódica (IV-IV, III-V, II-VI).

Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Intrínsecos son cristales puros cuyas concentraciones de electrones y hoyos son iguales, ya que se generaron por excitación térmica o algún otro tipo de perturbación energética. Se denominan extrínsecos los que tienen impurezas y defectos en la red, por lo que hay mayor concentración de uno o ambos tipos de portadores de carga -electrones y hoyos- y por lo tanto sus propiedades se alteran.

Según este parrafo se puede haber se intrínsecos y extrínsecos

I.3 Semiconductores Intrínsecos

Considérese un cristal perfectamente periódico, tal que las funciones de onda $\psi(k)$ de la ecuación L.2 son periódicas.

En las cercanías de un valor extremo --mínimo o máximo-- de una banda se puede aproximar la energía por la expresión para un electrón libre

$$E(k) = E_0 + \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2 k_i^2}{2 m_i^*} \quad \text{I.4}$$

en donde se asocia una masa efectiva m_i^* respecto al vector de onda en cada dirección con una cantidad proporcional a la curvatura de la superficie isoenergética, entendiendo por masa efectiva el valor original de la masa del portador de carga multiplicado por un factor que depende del efecto prome--dio del potencial que actúa sobre él.

El número de huecos y electrones en el intervalo de energía dE se calcula de la siguiente manera []:

$$\Delta n = f_n(E) g_n(E) dE \quad \text{I.5.a}$$

$$\Delta p = f_p(E) g_p(E) dE \quad \text{I.5.b}$$

donde las letras n y p se utilizan para referirse a los electrones y hoyos respectivamente, $g(E)$ es la densidad de estados --número de estados cuánticos por unidad de energía-- y $f(E)$ es la probabilidad de distribución de las partículas en cada uno de esos estados.

De las ecuaciones anteriores se puede calcular el número total de portadores de carga comprendidos entre las energías E_1 y E_2 como:

$$n + p = \int_{E_1}^{E_2} (f_n(E) g_n(E) + f_p(E) g_p(E)) dE \quad 1.6$$

La densidad de estados para cada uno de los tipos de -
cargas puede calcularse con ayuda de (I.4) escribiéndola en la
forma

$$\frac{K_1^2}{a_1^2} + \frac{K_2^2}{a_2^2} + \frac{K_3^2}{a_3^2} = 1 \quad 1.7$$

donde las $a_i = (2m_i |E - E_0| / h^2)^{1/2}$ son los semiejes de un
elipsoide cuyo volumen es

$$V = \frac{4\pi}{3} a_1 a_2 a_3 = \frac{8\pi}{3} (2m_1 m_2 m_3)^{1/2} \left(\frac{|E - E_0|}{h^2}\right)^{3/2} \quad 1.8$$

Se define una masa efectiva general m^* tal que

$$m^{*3} = m_1^* m_2^* m_3^* \quad 1.9$$

lo cual simplifica la expresión I.8.

Puesto que el número de estados por unidad de energía -
es igual al doble del volumen comprendido entre dos superficies
isoenergéticas --elipsoides en este caso-- de energías E y -
 $E+dE$ correspondientemente, dividido entre el volumen que ocupa
un sólo estado (este factor de dos se debe a que en cada nivel -
de energía puede haber dos estados con distinto espín), enton-
ces

$$g(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2}{h^2}\right)^{3/2} m^{*3/2} |E - E_0|^{1/2} \quad 1.10$$

donde m^* es la masa efectiva de los electrones u hoyos y --

$E - E_0$ el valor absoluto de la diferencia energética entre la
energía del portador de carga y el mínimo de la banda de con-
ducción o el máximo de la banda de valencia, según corresponda.

La densidad de probabilidad de los electrones y huecos se describe, en el equilibrio térmico, por la estadística de Fermi-Dirac porque obedecen el principio de exclusión de Pauli. Así pues, para los electrones en la banda de conducción

$$f_n^0(E) = \left[\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} \quad \text{I.11.a.}$$

y para los huecos en la banda de valencia

$$f_p^0(E) = \left[\exp\left(\frac{F - E}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} \quad \text{I.11.b.}$$

donde el superíndice ° indica que el átomo está en equilibrio termodinámico; k es la constante de Boltzmann; T es la temperatura absoluta y F la energía de Fermi.

Como puede observarse, la densidad de estados y la función de distribución son semejantes para los electrones y hoyos. Por tal motivo es posible que en alguna ocasión se omita la expresión correspondiente a los hoyos pues su desarrollo es muy similar a la de los electrones. En caso necesario se escribirá el resultado completo.

En un semiconductor en equilibrio térmico, el ancho de la brecha de energía es varias veces mayor que el producto kT y si el nivel de Fermi es tal que []

$$E - F \gg kT$$

I.12.a.

$$F - E' \gg kT$$

I.12.b.

con E y E' las energías de los electrones en la banda de conducción y de los hoyos en la de valencia respectivamente, se dice que es un semiconductor no degenerado.

En tal situación, se puede aproximar:

$$\left[\exp\left(\frac{E - F}{kT} + 1\right) \right]^{-1} \approx \exp\left[-\frac{(F - E)}{kT}\right] \quad \text{I.13.a}$$

$$\text{Y} \quad \left[\exp\left(\frac{F - E'}{kT} + 1\right) \right]^{-1} \approx \exp\left[-\frac{(E' - F)}{kT}\right] \quad \text{I.13.b}$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.10 y 1.11 en la 1.6 y aprovechando la aproximación anterior, se obtienen las concentraciones de electrones en la banda de conducción n_e y de huecos en la banda de valencia p_v

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} f_n(E) g_n(E) dE = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{(F - E_c)}{kT}\right] \quad \text{I.14.a}$$

$$p_v = \int_{-\infty}^{E_v} f_v(E) g_v(E) dE = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{(E_v - F)}{kT}\right] \quad \text{I.14.b}$$

Dividiendo la ecuación I.14.a. entre la ecuación I.14.b se puede obtener el valor de la energía de Fermi

$$F = \frac{(E_c + E_v)}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right)$$

$$n_i = \left(\frac{n_e p_v}{K}\right)^{1/2} = \frac{2 \left(\frac{2\pi k}{h^2}\right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} T^{3/2} \exp\left[-\frac{(E_c - E_v)/2}{kT}\right]}{K} \quad \text{I.15}$$

Tal expresión indica que el nivel de Fermi se encuentra muy cerca del centro de la brecha de energía porque $\ln\left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right) \ll 1$ y $(E_c + E_v)/2 \gg kT$ (figura I.2)

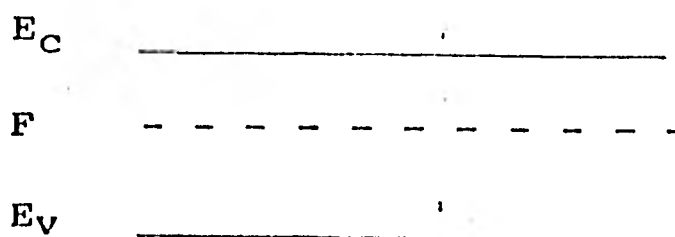


Fig. I.2 Diagrama de bandas de un semiconductor intrínseco no degenerado.

Para no tener que hablar de dos tipos de portadores de carga, es común definir la concentración de portadores intrínsecos n_i por la fórmula () :

$$n_i = (n_e p_e)^{1/2} = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{-1/4} \exp\left[-\frac{E_g}{2kT}\right] \quad \text{I.16}$$

Una vez conocida la concentración de portadores, las demás propiedades pueden obtenerse.

FENOMENOS ELECTRICOS

Las corrientes en los semiconductores se generan principalmente por tres causas:

- i) Existencia de un gradiente de potencial externo
- ii) " " " " de concentración
- iii) " " " " de temperatura

Cuando no se presenta ninguna de estas condiciones, se espera que la velocidad promedio de los huecos y electrones sea nula debido a que su movimiento es al azar.

El número de portadores de carga es tan grande -del orden del 10^{20} o más- que resulta imposible seguir el movimiento de todas las partículas para calcular el flujo neto promedio. Esta dificultad se salva haciendo uso de promedios estadísticos y aproximando la densidad de corriente del valor de -

la suma sobre partículas por el valor de la integral en el espacio K ()

$$\bar{f} = \int f(K) d^3K \tag{I.17}$$

donde d^3K es la diferencial de volumen en el espacio K y $f(K)$ es la función de distribución en desequilibrio, que se puede calcular con la ayuda de la ecuación de transporte de Boltzmann []

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f - \frac{F}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_k f + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \tag{I.18}$$

donde \hbar es $1/2\pi$ veces la constante de Planck; v es la velocidad promedio de las partículas; \vec{F} es la fuerza externa promedio que actúa sobre una partícula; $\vec{\nabla}_r$ es el gradiente respecto a la posición y $\vec{\nabla}_k$ el gradiente respecto a las velocidades.

Esta fórmula expresa que el cambio en la función de distribución en el tiempo es provocado por tres causas: difusión de las partículas en el material -- $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f$ --; variación en el flujo generado por fuerzas externas -- $\frac{F}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_k f$ -- y colisiones entre dos partículas -- $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$ --.

Después de un tiempo suficientemente largo (que varía según cada caso), se espera que el sistema llegue a un estado estacionario, i.e. $\partial f / \partial t = 0$. Ello hace pensar en introducir un tiempo t que duran las partículas fuera de equilibrio después de interrumpir la acción de los campos externos.

los parámetros del sistema?

Si la sustancia tiene la misma densidad en todas las regiones --es homogénea-- se cumple que $\nabla f = 0$; si además la desviación de la función de distribución f fuera de equilibrio, es pequeña respecto a la de equilibrio f_0 , entonces es posible suponer que la rapidez con que varía f por causa de las colisiones entre las partículas, es proporcional a la diferencia respecto al equilibrio $f_1 = f - f_0$ []

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} = - f_1 / \tau \quad \text{I. 19}$$

donde f_1 se aproxima por el primer término de un desarrollo en serie sobre el vector de onda

$$f_1(k) = f(k) - f_0 = \left(\frac{\partial f}{\partial k} \right)_{k=0} \cdot \vec{k} = \frac{\partial f}{\partial X} \cdot \vec{X} \quad \text{I. 20}$$

donde $X(E)$ es un vector que representa la variación de la energía como función del vector de onda en cada una de las direcciones.

En tal situación, la ecuación de transporte puede escribirse:

$$\vec{v} \cdot \nabla_k f + \frac{\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k f = f_1 / \tau \quad \text{I. 21}$$

Si, por ejemplo, ponemos la muestra en un campo eléctrico externo \vec{E} la aceleración que siente una carga q de masa m^* es $q \vec{E} / m^*$, de manera que su velocidad promedio es

$$\vec{v} = q \vec{E} \tau / m^* \quad \text{I. 22}$$

es decir que la velocidad de deriva v es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado \vec{E} , al tiempo de recorrido libre medio τ e inversamente proporcional a la masa efectiva.

Como

1.23

entonces obtenemos una expresión para la densidad de corriente

$$\vec{j} = \int_{-\infty}^{\infty} q \vec{v} f(\vec{v}) d^3v = nq \langle \vec{v} \rangle \quad \text{I.24}$$

El primer término de la integral debe ser nulo porque en el equilibrio la corriente neta es nula y el segundo es la corriente generada por el campo eléctrico que es similar a la fórmula

$$\vec{j} = q^2 n \vec{E} \langle \tau \rangle / m^* = q n \langle \vec{v} \rangle \quad \text{I.25}$$

donde n es la concentración de portadores de carga; v la velocidad de arrastre y $\langle \tau \rangle = \frac{1}{4\pi^3 n} \int \tau^2 \omega^2 d^3k$ es el valor promedio sobre el espacio K del tiempo de relajamiento.

Comparando la ecuación I.25 con la expresión:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \text{I.26}$$

donde σ es la conductividad eléctrica obtenemos que en la ecuación I.3 podemos sustituir $-\beta/T$ por $(F-E)/kT$.

Para tener una variable independiente del campo eléctrico, se utiliza la movilidad μ , definida como la magnitud de la velocidad de arrastre por unidad de intensidad de campo eléctrico

$$\mu = \langle \vec{v} \rangle / \vec{E} = q \langle \tau \rangle / m^* \quad \text{I.27}$$

En términos de μ podemos expresar la conductividad total como

$$\sigma = q n \mu = q^2 n \langle \tau \rangle / m^* = q n \mu \quad \text{I.28}$$

donde los subíndices n y p se refieren, como antes, a los electrones y huecos respectivamente. En conclusión, la conductividad nos permite calcular el producto de las movilidades y concentraciones medias. Por ejemplo, si las oscilaciones acústicas de la red son la única causa de dispersión, entonces el tiempo promedio de relajación está dado por ()

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{\omega} \int_0^{\infty} \tau \exp(-\tau/\omega) d\tau \quad \text{I.29}$$

que, con ayuda de la ecuación I.1 nos permite calcular la conductividad intrínseca

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\sigma(\omega)}{d\omega} d\omega \quad \text{I.30}$$

donde σ es una constante de proporcionalidad (nótese que esta expresión es semejante a la ecuación I.3).

Sin embargo es necesario hacer otras mediciones que nos permitan calcular las movilidades y concentraciones por separado; una de esas medidas es el voltaje de Hall, que se explica a continuación.

El efecto de Hall consiste en que cuando circula una corriente \vec{j} por un material inmerso en un campo magnético \vec{H} no paralelo a la corriente, aparece un voltaje en dirección perpendicular a la corriente y al campo (figura 1.3). Este fenómeno se debe a que la fuerza $\vec{F} = q \vec{v} \times \vec{H}$ provoca desplazamientos opuestos de las partículas de cargas distintas. Ese desplazamiento genera, a su vez, un campo eléctrico de tipo dipolar y por eso aparece una diferencia de potencial, que como se verá más adelante (sección I.4) depende del signo y la concentración de por-

tadores de carga predominantes.

A continuación se hace un desarrollo matemático sencillo - sobre el efecto Hall:



Fig. 1.3 El paso de una corriente en presencia de un campo magnético H provoca una diferencia de potencial perpendicular a ambos --efecto Hall--.

Considerando la ecuación I.21 y suponiendo homogeneidad en el espécimen - $\rho = \rho_0$ - podemos obtener una expresión de la ecuación

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho_0 \quad \text{I.31}$$

sustituyendo las ecuaciones I.2 y I.2 obtenemos

En el caso de que los campos sean débiles -la perturbación es pequeña- resulta la fórmula ()

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi - \mathbf{v} \times \mathbf{H} \quad \text{I.32}$$

que sustituída en I.24 da la densidad de corriente total para un tipo de carga

$$\mathbf{j} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}) \quad \text{I.33}$$

donde $(\mathbf{v} \times \mathbf{H})$ está definido igual que en la ecuación I.25; --

$$\text{y } \langle \mathbf{v} \times \mathbf{H} \rangle = \frac{1}{c} \nabla \phi \times \mathbf{H} \quad \text{I.34}$$

Entonces, cuando el sistema se encuentre en equilibrio --no hay corriente perpendicular neta porque la fuerza debida al campo magnético esté anulada por la debida al campo eléctrico interno-- y tomando en cuenta las corrientes de electrones y huecos obtenemos la densidad de corriente total

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = e(n\mu_p + p\mu_n) \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} + \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi m^2 c} (\mu_p^2 - \mu_n^2) \begin{pmatrix} -E_y \\ E_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{I.34}$$

La solución de este sistema de ecuaciones simultáneas - proporciona el valor de la componente del campo eléctrico perpendicular al magnético y a la corriente

$$E_{\perp} = \frac{r}{c} \frac{\mu_p^2 - \mu_n^2}{(\mu_p^2 + \mu_n^2)^2} \vec{j} \times \vec{H} \quad \text{I.35}$$

de donde la constante de Hall R, definida como

$$R = E_{\perp} / j H. \quad \text{I.36}$$

En el caso intrínseco se escribe:

$$R = \frac{r}{c} \frac{\mu_p^2 - \mu_n^2}{(\mu_p^2 + \mu_n^2)^2} \quad \text{I.37}$$

En resumen, se puede afirmar que la proporcionalidad entre el voltaje Hall y la corriente y campo magnético aplicados - depende del mecanismo de dispersión, a través de las movilidades y, de r, y de la concentración de portadores, siendo en este último caso inversamente proporcional a ella.

FENÓMENOS OPTICOS

Por todos es bien conocido el hecho de que la luz disminuye en intensidad al viajar a través de los objetos. Este fenómeno

no se conoce como absorción*. Además de la absorción, también se observa que una fracción de la luz incidente se refleja; al factor de proporcionalidad entre las intensidades (de la luz transmitida respecto a la luz incidente) se le conoce como reflectividad *(continua) y se define el coeficiente de absorción como el porcentaje de la energía inicial que es absorbida.

Si la cantidad de energía absorbida por unidad de longitud es proporcional a la energía incidente, entonces la intensidad transmitida es []

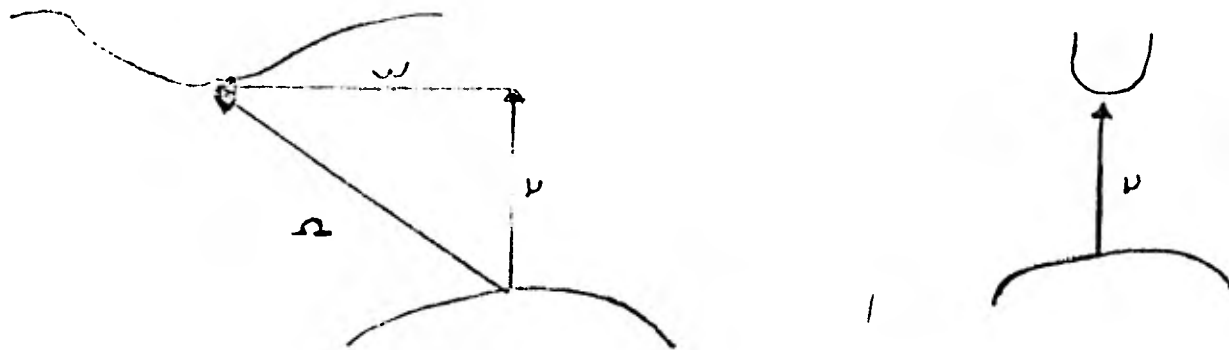
$$I = I_0 (1 - r) e^{-\mu x} \quad \text{I.38}$$

donde I_0 es la intensidad incidente; μ la constante de absorción; r la reflectancia, y x la distancia recorrida por el rayo.

La reflectancia se puede calcular indirectamente por medio del índice de refracción del material, o medir directamente con un fotómetro.

El principal proceso de absorción en un semiconductor intrínseco a temperatura ambiente es el que se observa cuando un electrón de la banda de valencia absorbe un fotón --cuanto de energía electromagnética-- y transita a la banda de conducción. Si el mínimo de la banda de conducción E_C y el máximo de la banda de valencia E_V no coinciden en el mismo vector de onda K , se dice que la transición es indirecta porque parte de la energía del fotón incidente se utiliza en la creación de un fonón --cuanto de energía acústica o de vibración de la red-- y parte la absorbe el electrón

para pasar al nivel de la banda de conducción (figura 1.4). Si para los dos valores extremos el vector de onda es igual, la transición es directa.



a) Transición indirecta

b) Transición directa

Fig.I.4 En a), se muestra el proceso de absorción indirecta donde v es la frecuencia del fotón emitido (o absorbido), w la frecuencia del fonón y w la del fotón incidente; en b) está ilustrado el proceso de absorción entre bandas directas.

En las transiciones directas, el factor de absorción es proporcional a la raíz cuadrada de la diferencia entre la energía del fotón y el ancho de la brecha. Sin embargo en la mayoría de los materiales, entre los cuales está el silicio, las transiciones son indirectas, o sea que el electrón interacciona tanto con el fotón como con las oscilaciones de la red -se emite o absorbe un fonón-. En este caso, el coeficiente de absorción es proporcional a la densidad de estados, al número de fonones con energía E_p y a la probabilidad de transición. De todo esto resulta la

expresión [13]

$$\alpha(\nu) = A \frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp(E_p/kT) + 1} + B \frac{(h\nu - E_g - E_p)^2}{-\exp(E_p/kT) + 1}$$

donde A y B son parámetros que indican la proporción de los fotones absorbidos y de los emitidos, respectivamente.

Puesto que los estados en la banda de conducción son estados excitados, es natural que los electrones tiendan a regresar a su estado base en la banda de valencia, para lo cual emiten un fotón de energía semejante al ancho de la brecha. El conjunto de fotones emitidos se observa como la emisión de luz u otro tipo de radiación y se conoce como luminiscencia.

Si la energía que absorbieron los electrones para pasar a la banda de conducción es aportada por luz incidente, se habla de fotoluminiscencia; si por campos eléctricos, de electroluminiscencia; etc.

Cuando se interrumpe la irradiación de luz sobre el material, la intensidad de luminiscencia disminuye de manera exponencial []

$$I(t, \tau) = cte \int_0^{\infty} g(\tau) [1 - \exp(-t/\tau)] \exp(-t/\tau) d\tau \quad \text{I.40}$$

donde $g(\tau)$ es la probabilidad de distribución de que un par electrón-hueco radíe en el tiempo τ , t es la duración del pulso de la radiación.

I.4 Semiconductores extrínsecos

Anteriormente se mencionó que cuando en un semiconductor existe mayor número de un tipo de cargas libres que de otro, se di

ce que es extrínseca. Esta diferencia en la concentración de las cargas se debe a las impurezas y defectos presentes en la red, donde defectos significa cualquier cambio respecto a un cristal ideal.

Para no tener demasiadas complicaciones matemáticas, se supone que el número de defectos es mucho menor que el número de átomos de la red -que es la situación física real en muchos

casos-. Esto permite tratar a la red como si fuese esencialmente periódica, salvo en ciertos puntos aislados, es decir, es cuasiperiódica.

El interés que despierta el estudio de estas imperfecciones se debe a efectos en las propiedades eléctricas y mecánicas de estos semiconductores. Toda la tecnología e industria electrónica descansa en los semiconductores impuros o extrínsecos. Se puede variar la concentración de portadores de carga en forma uniforme, casi arbitrariamente, gracias a las impurezas, creando así diferencias de potencial y de concentración locales que facilitan, obstaculizan, aumentan o disminuyen las corrientes. Un caso muy conocido es en el que al añadir 0.01% de arsénico en silicio, se aumenta hasta diez mil veces su conductividad.

Sin las propiedades eléctricas que se observan en los semiconductores, no habría sido posible el desarrollo del transistor, los diodos ni los circuitos integrados, que facilitaron la

22

por número de electrones en su última órbita. Si, por el contrario su valencia es menor, se trata de una impureza aceptora. Por ejemplo, para los elementos del grupo IV de la tabla periódica como el silicio son donadores los del grupo V (P, As, Sb) y son aceptores los del grupo III (B, Al, Ga).

Como se verá en el siguiente capítulo, los estados de energía que introduce una impureza en un semiconductor son localizados, es decir sus funciones de onda no están definidas en todo el cristal sino sólo en una región. Estos se denominan superficiales si su nivel energético es cercano al mínimo de la banda de conducción en el caso de impureza donadora y al máximo de la de valencia si la impureza es aceptora. Los niveles cercanos a la parte media de la brecha se conocen como profundos.

Si se introducen impurezas en concentraciones específicas en un semiconductor puro, se dice que está "envenenado". Cuando las impurezas son donadoras se define al semiconductor como tipo n porque tiene exceso de electrones. Pero si las impurezas son aceptoras, entonces es de tipo p y tiene exceso de hoyos.

Al igual que en los semiconductores intrínsecos, la concentración de portadores de carga es la integral sobre la densidad de estados $g(E)$ multiplicada por la distribución de probabilidad $f(E)$.

Debido a que la repulsión coulombiana de dos electrones localizados -encerrados en una región definida- aumenta mucho la energía del sistema puede considerarse que en los niveles de impurezas sólo hay una partícula - electrón u hoyo-. Esto significa que el número de estados de impureza es la mitad de los de espín. Si D es la energía promedio de nivel donador, resulta que el número

ro de electrones n_d en el nivel de la impureza donadora es ()

I.41

donde N_d es la concentración de esos átomos donadores.

Análogamente, la concentración de huecos en el nivel receptor A es:

$$p_a = N_a - n_a \quad \text{I.42}$$

con N_a la concentración de átomos aceptores.

En el equilibrio termodinámico, el número total de electrones y hoyos debe permanecer constante, lo cual implica que el número de electrones que están en los niveles de la banda de conducción más el de los donadores, debe exceder en $N_d - N_a$ el número de los niveles "vacíos" de la banda de valencia más el de los aceptores

$$n_c + n_d - p_v + p_a = N_d - N_a \quad \text{I.43}$$

Así pues, en principio se puede encontrar el nivel de Fermi como función de la temperatura y de las concentraciones, sin embargo, no siempre es posible encontrar una expresión algebraica - salvo que se hayan ciertas simplificaciones.

Las simplificaciones más comunes consisten en tratar al semiconductor como no degenerado y que los niveles son superficiales, es decir que la diferencia de energía entre las impurezas y el nivel de Fermi es mucho mayor que la energía térmica KT . Físicamente esto significa que las impurezas están casi totalmente ionizadas porque $n_d \approx N_d$ y $p_a \approx N_a$.

FENOMENOS ELECTRICOS

En la sección de los semiconductores intrínsecos se introdujo el tiempo de relajación para la dispersión por oscilaciones de la red, porque a temperatura ambiente es la que predomina en ellos. Sin embargo, centros de impurezas ionizadas también dispersan a los electrones y huecos; inclusive puede ser más importante este tipo de dispersión en los semiconductores muy envenenados. La expresión para el tiempo de relajación en este último caso es

$$\tau = \frac{\epsilon}{N_i Z v} \quad I.46$$



donde ϵ es la constante dieléctrica; N_i la concentración de impurezas, Z el número de electrones adicionales que introduce la sustitución de un átomo de la red por una impureza, v la velocidad media de los portadores de carga, e la carga del electrón.

En un intervalo pequeño de temperatura, el término logarítmico es prácticamente constante y usando la ecuación I.28 para electrones u hoyos únicamente obtenemos la dependencia de la movilidad por impurezas como función de la temperatura

$$\mu_i(T) = \left(\frac{e^2 \tau}{m^*} \right) \propto T^{3/2} \quad I.47$$

que, comparada con el resultado de sustituir la ecuación I.29 en la I.27, nos indica que la conductividad causada por oscilaciones disminuye con la temperatura, mientras que la originada por impurezas aumenta (al menos en una pequeña región en que la temperatura no es muy alta (menor que 1000°K), i.e. en la que el factor exponencial de $1/T$ no predomina).

La constante de Hall en los semiconductores extrínsecos es muy similar a la que se obtiene de I.37; la única diferencia se introduce con la movilidad de Hall definida para electrones y/o huecos por:

$$\mu_H = r\mu \quad \text{I.48}$$

ya que $r = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$ es distinto para cada uno de ellos y donde las movilidades tienen un término para la dispersión por oscilaciones de la red y otro para las movilidades

$$R = (p\mu_{pH}\mu_p - n\mu_{nH}\mu_n) / e(p\mu_p + n\mu_n)^2 \quad \text{I.49}$$

Así pues se tiene [22]

$$\mu = aT^{3/2} + bT^{-3/2} \quad \text{I.50}$$

Si el semiconductor es fuertemente extrínseco, es decir si la concentración de electrones es mucho mayor que la de huecos o viceversa, entonces la ecuación I.50⁴⁹ puede aproximarse por $-\frac{r}{en}$ o $\frac{r}{ep}$ respectivamente. Este último resultado significa que cuando predomina un tipo de portadores, a los que se les llama mayoritarios, entonces podemos saber cuál es y qué concentración relativa tiene simplemente midiendo el voltaje Hall.

otra vez

FENOMENOS OPTICOS

Además de los procesos ya mencionados en el caso intrínseco, la absorción de radiación en los semiconductores extrínsecos se realiza por la ionización o excitación de un centro de impureza, o sea cuando un electrón en un nivel energético de una impureza absorbe un fotón y pasa a un nivel superior.

Conjuntamente con la absorción, se puede observar la lumi-

niscencia, puesto que los electrones excitados tienen una vida media y tienden a regresar a su estado base, emitiendo un fotón. Cuando hay estados de impurezas, un electrón puede pasar a su estado base a través de varios procesos en los que pasa por niveles intermedios. Como la probabilidad de transición en este último caso es comúnmente mayor que aquélla en la que la transición es directa, se observa un aumento en la luminosidad de los semiconductores impuros.

El efecto fotoeléctrico es un proceso de ionización de átomos del semiconductor bajo la acción de la luz, que genera portadores de carga adicionales en desequilibrio. La conductividad adicional obtenida por este medio es la fotoconductividad σ_f y está dada por []
$$\sigma_f = e (\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad 1.51$$

donde Δn y Δp son las concentraciones de portadores en exceso generados por la luz. En general estas concentraciones son directamente proporcionales a la intensidad luminosa y al coeficiente de absorción; la constante de proporcionalidad se conoce como eficiencia cuántica.

PROCESOS DE DIFUSION Y DERIVA

En todos los cristales semiconductores, continuamente se están generando y recombinando pares electrón-hoyo; en el equilibrio, el número de pares generados es igual que el de recombinados.

Por generación de pares se entiende cualquier mecanismo por el cual algunos electrones de la banda de valencia o de los niveles de impureza son transferidos a la banda de conducción dejando un hoyo en su lugar; en otras palabras es la creación de -- electrones y huecos. Si el origen de estas partículas excedentes es externo al semiconductor -luz, rayos X, choques con partículas de alta energía, campos electromagnéticos- entonces se habla de densidades de electrones y huecos en exceso.

Procesos de recombinación son los que disminuyen las concentraciones de los portadores de carga formando pares electrón-hoyo y son de tres tipos básicamente:

- i) Recombinación entre bandas cuando el electrón pasa de la banda de conducción a la de valencia y se asocia con un hoyo.
- ii) Recombinación en la superficie del material por la variación del potencial.
- iii) Recombinación por centros locales de captura o tram--pas -niveles de impurezas o defectos en los que que--dan momentáneamente atrapados los electrones u hoyos-.

Cuando la intensidad de la radiación o de los campos externos no es muy grande, la rapidez de recombinación es igual al - producto de las concentraciones adicionales divididos entre el - tiempo de vida media de los portadores en desequilibrio.

En los semiconductores, la concentración de las cargas -- en los estados de impureza tienen expresiones semejantes a las dadas por las ecuaciones I.14; simplemente se substituyen - las energías E_c y E_v por las de los niveles de las trampas res- pectivas E_t .

En la práctica, las densidades de electrones y hoyos son usualmente funciones de la posición debido a la inhomogeneidad de las perturbaciones o del semiconductor mismo; esto provoca a su vez un campo eléctrico.

Es necesario tomar este hecho en cuenta para formular apropiadamente las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de los portadores en estas condiciones.

Así pues, la corriente total es la suma de la causada por el campo eléctrico y la corriente de difusión de las regiones de alta hacia las de baja concentración. Esta última se propone directamente proporcional al gradiente de la concentración

[22]

$$\vec{J} = q (\mu_p p^* + \mu_n n^*) \vec{E} + q (D_n \vec{\nabla} n^* - D_p \vec{\nabla} p^*) \quad \text{I.52}$$

donde D_n y D_p son las constantes de difusión y n^* y p^* las concentraciones dependientes de la posición de los electrones y hoyos, respectivamente.

La ecuación de continuidad implica la conservación de carga y de masa^y aplicada a los semiconductores es de la forma [23]

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_e + p_e) = g - \frac{n_e + p_e}{\tau} + (\mu_n n^* - \mu_p p^*) \vec{\nabla} \cdot \vec{E} + D \nabla^2 (n_e + p_e) + \mu_n \vec{\nabla} n_e - \mu_p \vec{\nabla} p_e \cdot \vec{E} \quad \text{I.53}$$

De donde g es la rapidez de generación de pares y τ es el tiempo de vida media de los portadores, de manera que en un semiconductor homogéneo, la concentración en exceso para condiciones de estado estacionario es [24]

$$n_e + p_e = A e^{-x/L} + B e^{x/L} + C \quad \text{I.54}$$

donde A y B son constantes ($A \gg B$) que dependen de las condi-

ciones de frontera; $L = \dots$ es la longitud de difusión y deriva combinadas y $f(g)$ es una función dada por la forma particular de g en cada caso.

I.5 PROPIEDADES ELECTRICAS DEL SILICIO

De entre todas las sustancias que presentan características asociadas a los semiconductores, los elementos covalentes silicio y germanio son los más conocidos, los que se comprenden más a fondo y los más usados en la fabricación de dispositivos electrónicos.

Las causas principales de este hecho radica en el alto grado de pureza en el que se puede obtener, casi libres de dislocaciones, vacancias y otras imperfecciones estructurales. A su vez, esto permite controlar las propiedades por medio de la introducción adecuada de impurezas.

La cantidad de información que existe acerca del silicio es suficiente para completar varios volúmenes. Como no es fácil hacer un tratado exhaustivo, sólo se presenta aquí un pequeño esquema de las características que consideramos relevantes a nuestro estudio.

El silicio, después del oxígeno, ocupa el segundo lugar como el elemento más abundante sobre la superficie de la Tierra, lo cual permite suponer que puede ser ampliamente utilizado sin peligro de que escasee. Por otra parte, su punto de fusión

(1420°C) y su calor latente muy alto. Ello unido a sus buenas cualidades semiconductoras lo presentan como un buen material en la conversión de energía solar en calorífica y/o eléctrica, pues en el primer caso puede usarse en la fabricación de colectores solares y en el segundo se aprovecha tanto en la generación de electrones por medio del efecto fotovoltaico, como en la recolección de éstos.

El efecto fotovoltaico se observa cuando incide luz en la unión de dos semiconductores, uno tipo n y otro tipo p y crea pares electrón-hueco en ambos lados, pero en un semiconductor, los electrones se difunden en el sentido opuesto a la unión y en el otro los huecos también se alejan de la unión, creando así en conjunto una diferencia de potencial en los extremos e internamente el voltaje resultante se manifiesta por una disminución aparente de la energía necesaria para "sacar" a los electrones de la red.

La minimización de energía para un material con coordinación tetraédrica como el silicio, obliga a que la disposición de los átomos sea tal que semejen los vértices de tetraedros perfectos, como se muestra en la figura I.7. En la misma figura se nota que a esta red se le asocian dos redes centradas en las caras interpenetradas entre sí y desplazadas por el vector $\frac{a}{4} \hat{i} + \frac{a}{4} \hat{j} + \frac{a}{4} \hat{k}$, donde a es la constante de la red.

El mínimo de energía de la banda de conducción está en la dirección (100); por simetría, las superficies de energía constantes en esta banda son elipsoides de revolución cuyo eje de simetría coincide con la dirección -- cristalográfica (100). En base a los resultados experimentales () y usando la ecuación 1.3, las masas efectivas valen $m_1 = m_2 = m_{\perp} = 0.19 m_e$; $m_3 = m_{\parallel} = 0.98 m_e$; lo cual implica -- que la razón de anisotropía es $\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} = 5.16$.

Las figuras I.10 y I.11 ilustran la estructura de bandas y las superficies isoenergéticas de la banda de conducción del silicio.

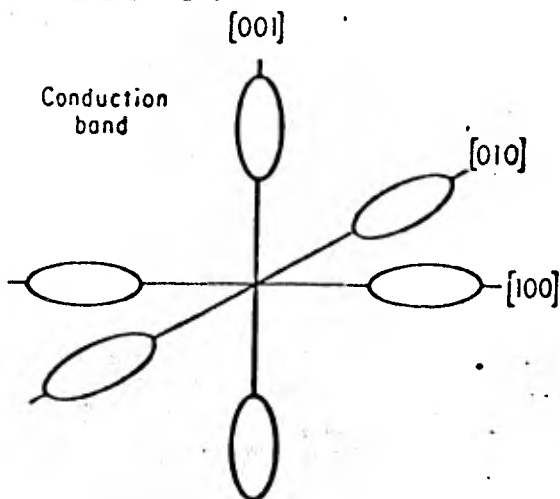


Fig. I.10 Superficies isoenergéticas de la banda de conducción del Si.

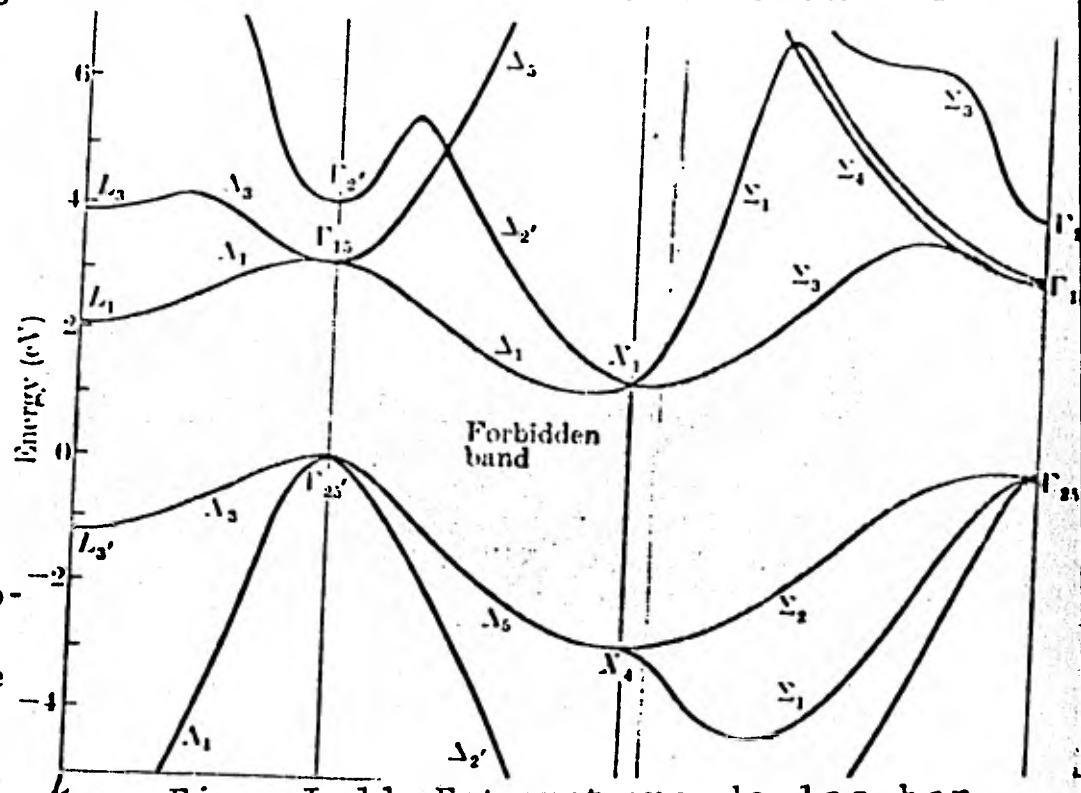
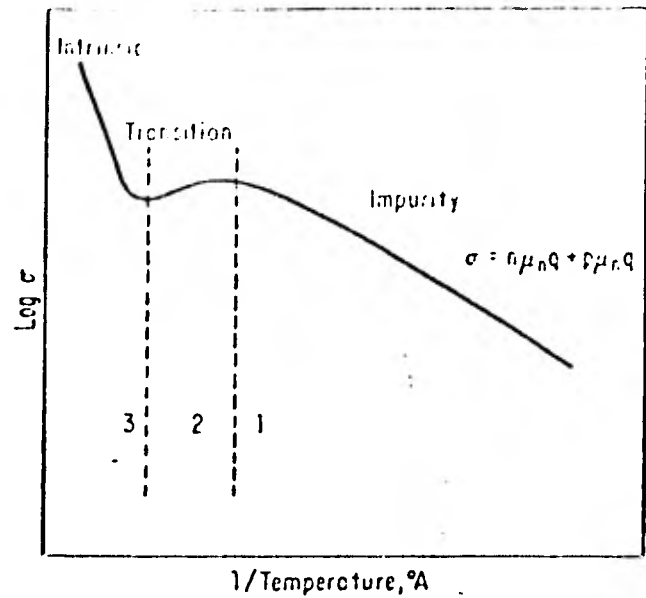


Fig. I.11 Estructura de las bandas de energía del Si (según F. Herman y J.P. Van Dyke ()).

El hecho de que haya seis mínimos en la primera zona de Brillouin y que las superficies de energía constante sean elipsoides, implica que la densidad de estados electrónica sea el séxtuplo de la densidad dada por la ecuación I.10, que es equivalente a considerar una masa efectiva de densidad de estados -- electrónicos m_{dn}^*

Fig. I.12 Dependencia del logaritmo de la conductividad respecto al inverso de la temperatura. Se observan las tres regiones mencionadas: intrínseca, de impurezas ionizadas y de impurezas neutras.



Para distintas concentraciones de impurezas, la curva en las regiones (2) y (3) se desplaza de acuerdo con la ecuación I.45, como se muestra en la figura I.13 para distintas concentraciones de boro en silicio (que actúa como impureza superficial según la tabla I.3).

Fig. I.13 Dependencia de la densidad de huecos en el silicio envenenado con boro a distintas concentraciones respecto de la temperatura. La curva (1) representa la concentración intrínseca, la (2) el silicio sin envenenar (pero con otras impurezas no eliminadas); (3) tiene 6.7×10^{17} , (4) 1.3×10^{18} , (5) 2.7×10^{18} , (6) 6.7×10^{18} . En esta última se observa un comportamiento distinto por-

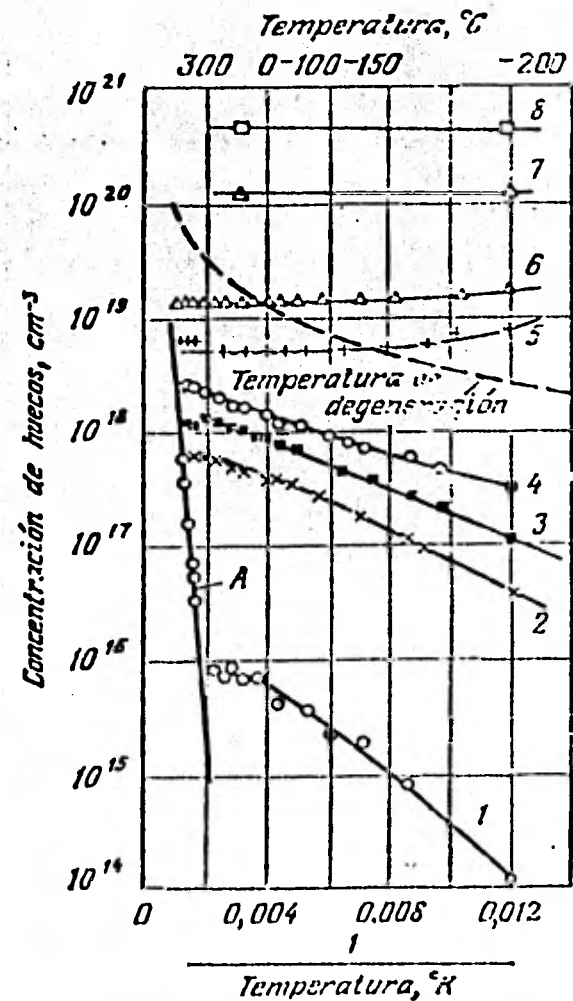


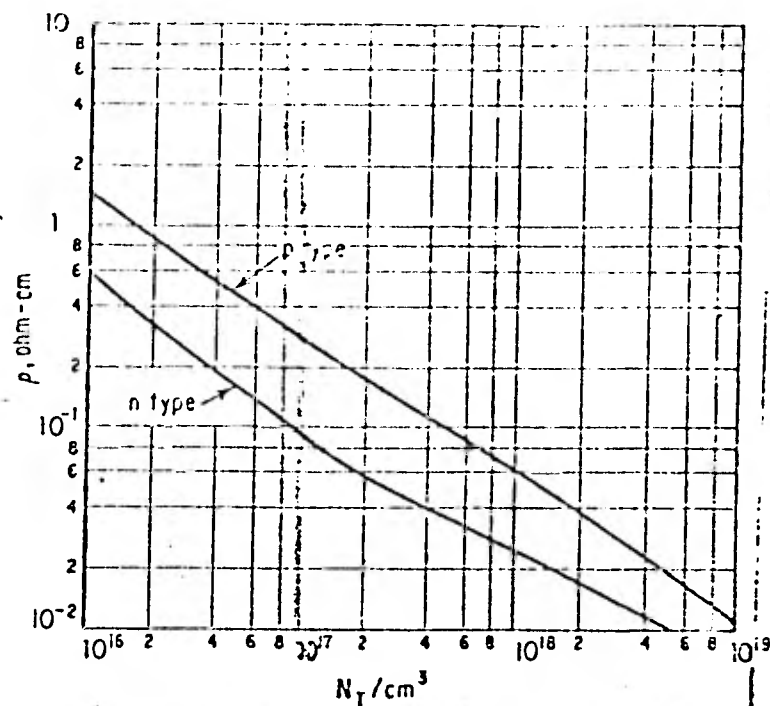
Fig. 3-4. Dependencia de temperatura respecto de la concentración de huecos en el silicio aleado con boro. A — Concentración propia. La concentración de átomos de boro para las diferentes curvas es igual a (cm^{-3}): 1 — no aleado; 2— $6,7 \cdot 10^{17}$; 3— $1,3 \cdot 10^{18}$; 4— $2,7 \cdot 10^{18}$; 5— $6,7 \cdot 10^{18}$; 6— $1,3 \cdot 10^{19}$; 7— $1,3 \cdot 10^{20}$; 8— $1,3 \cdot 10^{21}$. La curva de trazos indica el vínculo de la concentración de huecos con la temperatura, para la cual comienza la degeneración.

que la temperatura y concentración son tales que el semiconductor se convierte en uno degenerado.

La figura I.14 es una gráfica de la resistividad del silicio contra la concentración de impurezas, N_T , y en ella se observa que al aumentar la concentración de impurezas, disminuye la resistividad, lo que equivale a que aumente la conductividad.

La figura I.15 muestra la dependencia del coeficiente Hall respecto a la concentración relativa de electrones por impurezas. Se supone que ésta es mucho mayor que la concentración intrínseca y por ello se puede despreciar esta última. La concordancia con la ecuación I.50 se aprecia directamente de la gráfica.

En las gráficas se aprecia que la temperatura y la concentración de impurezas son parámetros fundamentales para de--



terminar las propiedades eléctricas del silicio. En particular a temperatura ambiente ($\approx 300^\circ\text{K}$) el número de cargas libres y su movilidad pueden ser afectados drásticamente por la densidad de impurezas.

De los resultados anteriores surge la pregunta: si un número comparativamente pequeño de impurezas -del orden de 0.01%- altera las propiedades eléctricas inclusive por varios órdenes de magnitud, ¿Qué se puede esperar que ocurra en el amorfo en el que toda la red está constituida de defectos? Esta pregunta tratará de contestarse al menos parcialmente, en los siguientes capítulos.

cio. En particu-
ero de cargas li-
sticamente por la

pregunta: si un
-del orden de
clusive por varios
ue ocurra en el
a de defectos?
s parcialmente,

SISTEMAS DESORDENADOS

II. I GENERALIDADES

Hace varios años, cuando un físico hablaba de estado sólido, lo más probable era que tuviese en mente un cristal. Por cristal se entiende un material cuyos átomos (o moléculas) están dispuestos en una estructura periódica semejante a una malla o red; otra forma de decir esto es que aún cuando haya distintas clases de átomos, éstos siguen una cierta secuencia u ordenamiento. Por ejemplo, si hay tres tipos de átomos: A, B y C, una secuencia posible sería ABCABCABC...ABC.

Sin embargo, lo que abunda en la naturaleza son los sistemas que no son propiamente cristales perfectos, es decir los desordenados, donde desorden se utiliza en un sentido generalizado como falta de armonía o simetría en el estado magnético, electrónico, químico o configuracional del sistema.

La razón principal por la cual no se estudiaron desde un principio los sistemas desordenados es muy sencilla. En los cristales, la periodicidad de la red permite calcular las propiedades del material a partir de las propiedades de una sola región poliédrica regular (llamada celda), cuyo apotema es igual a la mitad del período de la red. Esta característica tan singular se conoce como simetría de traslación y simplifica tanto el desarrollo matemático de las propiedades de un cristal, que inclusive se pensó durante algún tiempo, que en su ausencia no sería posible obtener ninguna propiedad concreta.

En un principio se aplicó teoría de perturbaciones a los cristales puros para describir -al menos cualitativamente--

las propiedades de los impuros, y aunque en muchos casos la concordancia era buena, en la mayoría de los materiales desordenados no se observaban características similares. Ello provocó que se revisara la teoría desarrollada para poder entender el por qué de las diferencias entre cristales y no cristales. Por ejemplo; como se vió en el capítulo anterior, la introducción de un número relativamente pequeño de impurezas en un semiconductor puede alterar notablemente sus propiedades, por lo tanto es natural pensar que la estructura atómica local juega un papel importante en las características del espécimen en estudio.

Cabe aclarar que en el presente capítulo se hará uso indistintamente del cristal periódico, ideal o puro y de red perfecta o ideal para referirse a un cristal y se usará el término partícula ^{para referirse a las variables} ~~en su~~ substitución ~~de las variables que interesa describirse~~ en una red, ya sean átomos, moléculas, espines u otras.

II.2 TEORIA Y EXPERIMENTOS DE DIFRACCION

La forma más común de observar directamente los detalles de la estructura atómica, se basa en analizar los resultados de los experimentos de difracción.

La difracción es un fenómeno que se observa cuando un

En esta ecuación se ve la dependencia de introducir una función $h(r)$, tal que

$$h(r) = g(r) - 1 \quad 2.7$$

que es una medida del grado de correlación espacial, pues expresa funcionalmente la variación local de la densidad de partículas respecto al valor de la densidad promedio.

La ecuación 2.6 indica que si se conoce el potencial atómico local $V(r)$ --el cual puede obtenerse por otros medios o hacerse hipótesis acerca de su forma --, entonces puede calcularse la distribución atómica por pares, dada la intensidad de difracción de una muestra. Analíticamente esto es posible gracias a que la integral de esa ecuación es una transformada de Fourier y podemos considerar la transformada inversa para obtener $g(r)$; específicamente si hay simetría radial se tiene:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{r} \int_0^\infty [S(q) - 1] \frac{\sin(qr)}{q} dq \quad 2.8$$

donde $S(q)$ está dado por la ecuación 2.4. Sin embargo, esa expresión para $g(r)$ muestra que se trata de una cantidad promediada en el espacio, por lo que no dice nada acerca de la homogeneidad de

la sustancia. Debido a que indica cuántos átomos pueden haber en promedio a una distancia r de cualquier átomo, también se le llama función de distribución radial.

En la figura 2.1 se aprecia que las oscilaciones térmicas de la red ensancha las funciones delta en $S(q)$ e inclusive hace que sea difícil distinguirlas debido a la superposición. Lo mismo ocurre con la función de distribución radial, al grado de que si una muestra

cristalina se calienta mucho no es posible distinguirla de la que se obtiene en el caso desordenado.

En las gráficas de las funciones de distribución radial de distintos materiales se observan picos -máximos en el lenguaje matemático- en las distancias correspondientes a la separación entre un átomo y sus primeros, segundos y posteriores vecinos. En un sistema desordenado estos picos se ensanchan debido a fluctuaciones de las distancias interatómicas y/o a la variación del ángulo de unión. El área debajo de cada pico corresponde al número promedio de átomos en un "cascarón" a la distancia del pico, por lo que el desorden también disminuye la altura de los picos en función de la distribución de las posiciones de los átomos, de manera que para un sólido amorfo no es fácil distinguir más de dos o tres picos.

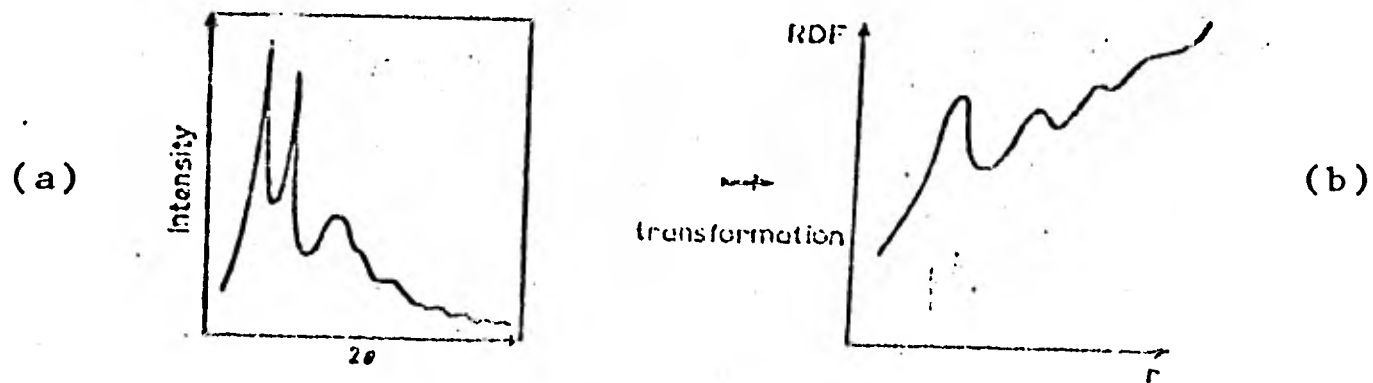


Figura 2.2 Del espectro de intensidades de un sólido (a) se obtiene la función de distribución radial transformada de Fourier (b).

Antes de continuar con el desarrollo de la teoría, se presenta un breve esquema de las técnicas experimentales utilizadas en el estudio de las propiedades estructurales de la materia.

i) Dispersión de neutrones -- se aceleran neutrones neutros y éstos generan un espectro resultante de su interacción con los núcleos. Es muy útil en muestras con diferentes isótopos, pero tiene el inconveniente de que se observa también dispersión inelástica debido a las vibraciones de la red y dispersión incoherente si los neutrones interaccionan con núcleos distintos

ii) Difracción de rayos X -- los rayos X (que son bastante energéticos) interactúan con los electrones de las primeras capas atómicas y con los núcleos en forma elástica y producen un espectro de difracción. Sin embargo, el espectro está restringido a longitudes de onda pequeñas (altas energías) del orden de la distancia interatómica de la red.

iii) Dispersión de electrones - se aceleran electrones libres poco energéticos y se hacen incidir sobre la muestra; los electrones interactúan en este caso tanto con los electrones y como son menos energéticos que los rayos X, se dispersan más. Tiene la desventaja que aparecen tanto dispersión elástica como inelástica. Generalmente se le usa junto con la difracción de rayos X cuando existe más de un tipo de átomos, pues ambas técnicas dependen en forma distinta del número atómico.

iv) Determinación de la estructura fina por absorción de rayos X extendida (EXAFS) -- se estudia la dependencia del coeficiente de absorción respecto a la energía fuera del borde de absorción de rayos X. Es particularmente útil para estudiar aleaciones porque cada tipo de átomo tiene borde de absorción y estructura fina diferentes.

v) Espectroscopía Raman e infrarroja -- muestran los modos vibracionales en las frecuencias en que las masas atómicas, las constantes de fuerza y el arreglo de los átomos son importantes.

Espectroscopía

vi) Otros métodos que proporcionan información sobre la estructura de los materiales amorfos son: resonancia magnética nuclear, microscopía electrónica de alta resolución, mediciones de viscosidad y densidad, etc.

II.3 PARAMETROS DE ORDEN

Puesto que el arreglo de átomos en cualquier sustancia real no es totalmente aleatorio debido a que siempre existe interacción entre ellos, resulta natural el uso de un parámetro que mida la desviación estructural respecto a una configuración conocida -ya sea de orden o desorden completo-. El parámetro al que se recurre más a menudo en la descripción de los sistemas desordenados es el llamado parámetro de orden a corto alcance, que se define como el grado de correlación -dependencia- entre las partículas vecinas

También se define como la probabilidad de que dada una partícula en un punto exista otra a una cierta distancia menos la probabilidad de que esas dos partículas estuviesen en esos lugares si su movimiento fuese independiente.

Para entender mejor la definición anterior, considérese una aleación binaria cuyos átomos son de tipo A y B, de manera que la red cristalina estaría formada únicamente por uniones A-B, pero si no es una estructura perfecta sino también puede haber uniones A-A y B-B, entonces la probabilidad P_{ab} de que haya un enlace tipo A-B P_{ab} es

$$P_{ab} = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_{ab} / 1/2 ZN)$$

donde Z_{AB} es el número total de ligaduras A-B, Z es el número de coordinación y N el número total de sitios, por lo que $1/2 Z N$ es el número total de enlaces. De acuerdo con la teoría de probabilidades, cuando las posiciones de las partículas son independientes, N_{ab} se calcula como []

$$N_{ab} = 1/2 P_a P_b Z N \quad 2.10$$

donde P_a y P_b son las probabilidades de que un sitio esté ocupado por una partícula de tipo A y B, respectivamente.

Así pues, el parámetro que mide la correlación entre primeros vecinos AB está dado por []:

$$r_{ab} = P_{ab} - P_a P_b \quad 2.11.a$$

donde P_{AB} representa la probabilidad de que haya una unión A-B si no hubiese orden en lo absoluto. Este parámetro de orden a corto alcance adquirió relevancia en el estudio de las propiedades en los materiales cuando se observó que son precisamente factores tales como la distancia interatómica, el ángulo de enlace y el número de primeros vecinos o número de coordinación los que determinan muchas de las propiedades macroscópicas. Como se verá en los próximos capítulos, aún en ausencia de orden se observan bandas de energía y la conductividad no varía mucho entre las fases sólida y líquida de un metal. El esquema de bandas se consideraba exclusivo de los cristales y su aplicación al caso desordenado causó conmoción en el medio científico.

Es conveniente ampliar la definición del parámetro de orden a corto alcance para poder considerar distancias mayores que las de los primeros vecinos, con este motivo se permitió que la probabilidad de distribución fuera función de la posición $P_{ab}(r)$ y por lo tanto también el parámetro de correla--

ción $AB(r)$

$$a(r) = P_{ab}(r) - P_a P_b \quad 2.11.b$$

que debe ser tal, que tienda a cero rápidamente para sistemas desordenados pero que tiende a un valor constante para los cristales perfectos. De esa manera resulta natural definir el parámetro de orden a largo alcance como

$$\bar{a} = \lim_{r \rightarrow \infty} a(r) \quad 2.12$$

tal que si no es nulo, entonces hay orden a largo alcance, es decir se trata de una estructura periódica.

Es clara la similitud entre el parámetro de orden a corto alcance y la función de correlación por pares $h(r)$ definida en la sección anterior, pues ambos expresan el grado de desviación del estado del sistema respecto a un estado de desorden total y también los dos consideran esa desviación en términos de probabilidades (la densidad que se menciona en la función de correlación es en sí una densidad de probabilidad desde el punto de vista cuántico y de la mecánica estadística). En sí no hay diferencia real entre ellos, - salvo que el parámetro de orden es la correlación obtenida para un modelo teórico y la función de correlación se usa indistintamente para describir la relación (entre las partículas) - en un modelo teórico como en los resultados experimentales; diferenciando a lo más en este último caso por un factor de normalización.

Para distancias bastante mayores que la de los primeros vecinos pero finitas, varias teorías proponen funciones para el parámetro de orden de la forma

$$\bar{a}(r) = r^{-n} \exp(-r/\lambda) \quad 2.13$$

de $\rho(r)$ es un exponente que depende de la dimensionalidad de la red y de la naturaleza de las interacciones y ξ es la longitud de correlación, que se define como la máxima distancia en la que los efectos de la correlación entre las partículas son diferenciables de los efectos del campo promedio en que se encuentra. Esta longitud de correlación es infinita para un cristal ideal, el parámetro de correlación de decrece exponencialmente. En cambio ξ es cero para un material totalmente desordenado -como en un gas ideal-, es decir no hay correlación entre las partículas y por eso $\rho(r)=0$ para cualquier r . Este parámetro se obtiene directamente de los resultados de las técnicas de difracción empleadas y puede proveer información útil sobre la naturaleza de las interacciones a corto alcance.

El hecho de que tanto el parámetro de orden como la función de distribución por pares estén relacionados con promedios estadísticos, sugiere preguntar: ¿Es suficiente la información que proporcionan para determinar la distribución atómica y para definir el estado de orden local exactamente? La respuesta a esta pregunta no siempre es afirmativa. Por ejemplo, en un sistema clásico de vectores de espín en tres dimensiones no es suficiente conocer la función de correlación escalar que únicamente indica cuál es el promedio de la orientación relativa entre los espines; en tal situación, es necesario conocer la función de distribución de sitio a sitio, que no se refiere solamente a la función de distribución entre pares de espines, sino a las funciones de distribución entre varios de ellos a la vez. En otras palabras, se necesitan funciones de distribución atómicas de orden superior, pero eso significa medir interacciones

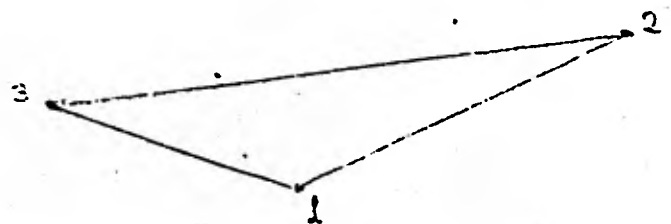
entre varios cuerpos al mismo tiempo, esto es imposible hacerlo directamente mediante fenómenos de difracción.

Lo que se hace en tales casos es suponer que la muestra es homogénea y que puede hacerse uso del principio de superposición ya que las funciones de distribución dependen únicamente de las coordenadas relativas, i.e. la función de distribución de tres cuerpos es:

$$g(r_1, r_2, r_3) \approx g(r_1, r_2) g(r_2, r_3) g(r_3, r_1) \quad 2.13$$

Como se puede observar en la figura 2.3, esta hipótesis no es necesariamente válida.

Además de la función de distribución para tres cuerpos, hay para cuatro y más. Todas las cuales se obtienen por generalizaciones de 2.13, e.g.



$$g(1,2,3,4) = \frac{g(1,2,3)g(1,2,4)g(1,3,4)g(2,3,4)}{g(1,2)g(1,3)g(1,4)g(2,3)g(2,4)g(3,4)} \quad 2.14$$

En general es suficiente conocer la función de distribución de cuatro cuerpos para poder describir analíticamente cualquier configuración.

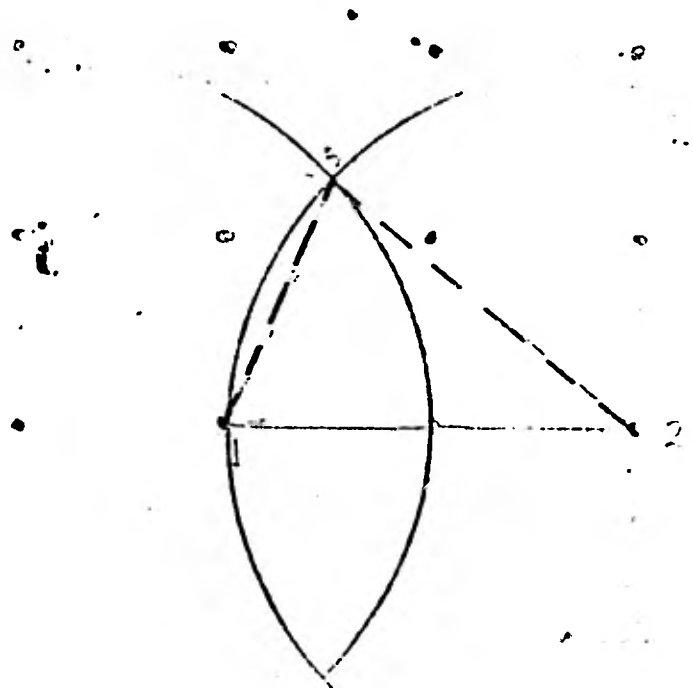


Fig. 2.3 El triángulo (1,2,3) generado por superposición no pertenece a la red.

11.4

TIPOS DE DESORDEN ESTRUCTURAL

Ahora que ya han sido bosquejadas las técnicas experimentales y los conceptos básicos de la teoría usados para estudiar el desorden, ya es posible hablar de una clasificación con base en las diferencias estructurales observadas en distintos materiales. Cabe aclarar que aún no hay una unificación de criterios en la clasificación del desorden estructural. En la tabla se muestra la clasificación según Ziman

TIPOS DE DESORDEN ESTRUCTURAL	
DESORDEN CELULAR	DESORDEN TOPOLOGICO
Desorden sustitucional e intersticial	Desorden por dislocaciones
" magnético	" microcristalino
" tipo hielo	" en las ligaduras de la red
	" tipo líquido
	" tipo gas

Tabla 2.1 Clasificación del desorden estructural según Ziman.

Hay dos grupos de desorden: aquél en el que aún se conserva la simetría traslacional de la red salvo en un conjunto numerable de puntos aislados -desorden celular- y aquél en el que no hay periodicidad.

DESORDEN CELULAR

Es aquél en el que aún se puede hablar de periodicidad en la red, aún cuando ésta ya no es perfecta; en otras palabras es posible -

considerar un sistema que se parece a la cristalinidad, pero con las deformaciones. Ejemplos de este tipo de desorden son los sólidos amorfos que se conservan en promedio el número de coordinación, la distancia interatómica y la orientación de los átomos. También son aquéllos que están constituidos por células distorsionadas, unidas entre sí y que semejan cierta simetría traslacional -- poliedros de Voronoi -- como se ilustra en la fig. 2.6

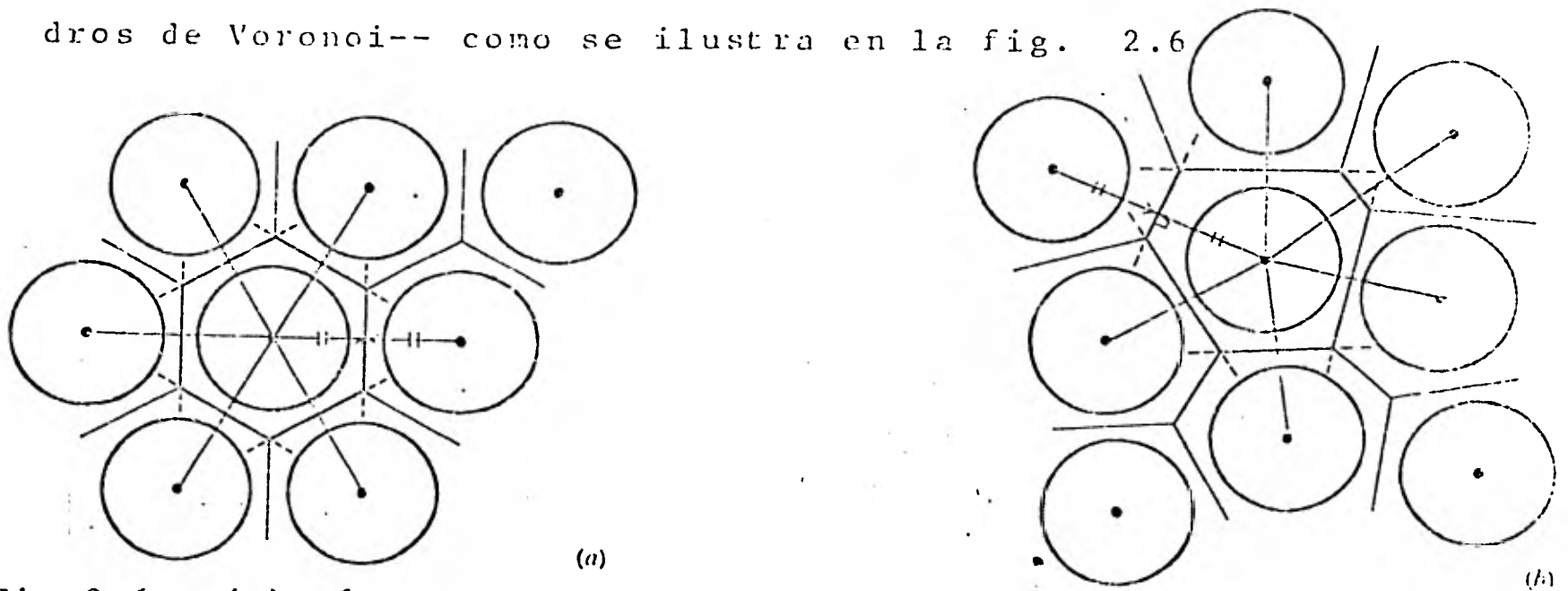


Fig.2.6 (a) célula Wigner-Seitz de una estructura regular.
 (b) poliedro de Voronoi de un sistema desordenado.

Las propiedades de sistemas con desorden celular pueden calcularse, en principio, usando métodos de teoría de perturbaciones sobre una estructura ideal.

En ocasiones se dice que desorden celular y desorden sustitucional son lo mismo, pero en realidad el último queda comprendido dentro del primero. El desorden sustitucional es el tipo de desorden que puede considerarse "menos desordenado", porque es en el que únicamente se sustituye en la red una partícula por otra distinta (figura 1.).

El desorden magnético se observa cuando el momento magnético de las partículas varía aleatoriamente de sitio a sitio como se muestra en la figura 2.4. Se distingue entre desorden paramagnético y ferromagnético si las interacciones entre los espines es tan débil que son prácticamente independientes o no lo son respectivamente, es decir si la suma vectorial de los espines es nula se trata de desorden paramagnético y si los espines están orientados en direcciones que varían poco alrededor de un valor promedio, entonces es un ferromagneto.

Se denomina desorden tipo hielo aquél en el que la red y la constitución de las moléculas es igual que en el cristal, lo que cambia es la dirección de los enlaces atómicos en cada sitio, sin seguir un patrón definido. Este nombre se le dió porque este fenómeno se observa en el hielo, sin embargo es de notar que no hay desorden completo porque dadas todas menos una de las ligaduras en cualquier región cerrada, la última está plenamente determinada (fig. 2.5)

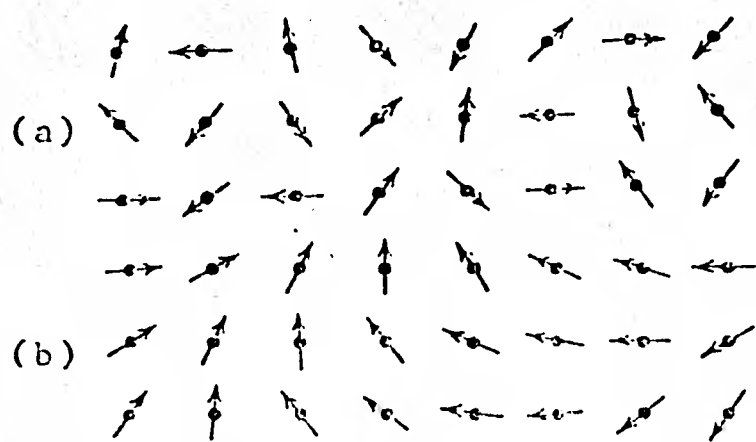


Fig. 2.4 Desorden magnético en
 a) un paramagneto
 b) un ferromagneto

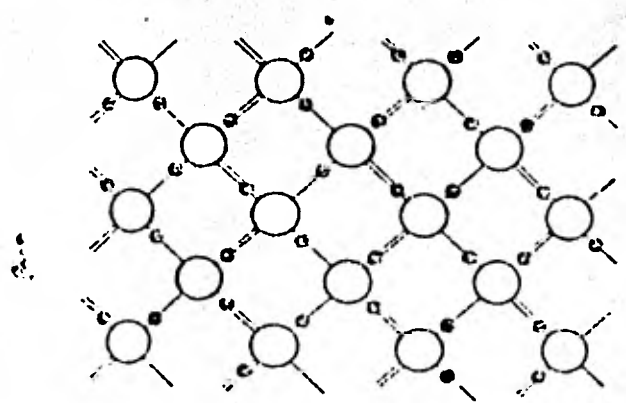


Fig. 2.5 Esquema del desorden tipo hielo en 2 dimensiones. Por ejemplo las bolitas negras pueden ser átomos de hidrógeno y las blancas de oxígeno.

En el desorden topológico ya no existe simetría traslacional porque se ha perdido toda traza de periodicidad. Dentro de esta clasificación se encuentra el desorden observado en los sólidos no cristalinos, también llamados amorfos.

A pesar de la falta de periodicidad en un material amorfo, se espera que se conserven algunos de los aspectos característicos de su estado cristalino correspondiente; por ejemplo, el número de coordinación o la densidad volumétrica. Además si los átomos son iguales, aunque estén distribuidos de diferente manera, es posible que la variación de la distribución de carga electrónica sea similar.

En sustancias con este tipo de desorden, es evidente la necesidad de usar el parámetro de orden a corto alcance para analizar

las posibles relaciones entre partículas adyacentes. Aquí ya no existen las simplificaciones teóricas que se hacen en el caso cristalino. Además hay un problema presente en todos los amorfos: experimentalmente no es posible reproducir una muestra amorfa. Resultados ^{en las propiedades físicas de} ~~obtenidos~~ para dos muestras distintas producidas siguiendo los mismos procedimientos, difieren apreciablemente. Si a esto se añaden otras causas que impiden caracterizar adecuadamente a los materiales sólidos, tales como las vibraciones térmicas y las limitaciones instrumentales, entonces se comprende la existencia de muchos modelos teóricos que intentan describir a los sistemas ordenados topológicamente.

En la tabla 2.1 el primer desorden topológico que se menciona es el causado por las dislocaciones o imperfecciones lineales-conjuntos de defectos adyacentes que forman una curva-. Estas se

produce el desplazamiento por el desplazamiento de una región en la estructura respecto a otra, manteniendo paralelos los demás planos. Si el desplazamiento de los planos es perpendicular a dicha curva, se dice que la dislocación es de borde (fig.2.6) y si la dirección del desplazamiento es a lo largo de la línea, hay una dislocación tipo tornillo.

Puesto que una dislocación en un cristal es equivalente a la desaparición de algunos de los sitios de la red periódica, entonces cualquier trayectoria que atraviesa una o más dislocaciones ve alterado el número de átomos que encuentra en su camino, por lo que también cambia la dispersión de cualquier partícula. En una muestra real es común encontrar que las dislocaciones están orientadas, en promedio, con una dirección privilegiada -por ejemplo, los planos de corte de las piedras preciosas son agrupaciones de esas dislocaciones-, lo cual da lugar a una marcada dispersión direccional (anisotrópica).

Fig.2.6 Dislocación de borde en un cristal.

El desorden microcristalino es aquél que considera que el sistema está formado por muchos cristalitas perfectos, cuyo diámetro promedio es mayor que la trayectoria libre media de los portadores de carga, por lo cual se puede tratar cada cristalito por separado. El desorden en este caso se debe principalmente a dos causas: la orientación aleatoria de los cristalitas cuando éstos

con las hipótesis, el arreglo de los átomos en los frentes de contacto entre los cristallitos. Sin embargo existen otras variables, tales como la forma; el tamaño y la distribución estadística de los ejes cristalinicos, que obligan a hacer hipótesis adicionales que simplifiquen o reduzcan las ecuaciones a resolver para encontrar las propiedades.

Los sólidos amorfos de coordinación triédrica o tetraédrica se consideran clasificados dentro del desorden en los enlaces de la red. También incluye otros casos en los que el enlace es de tipo covalente y en los que se preservan las distancias interatómicas y la orientación local en promedio, pero se pierde la periodicidad y no siguen un patrón definido. Aún cuando todavía no hay unificación de criterios respecto a cual el modelo más adecuado para los amorfos tetraédricos, los resultados experimentales parecen indicar que el modelo de enlaces aleatorios, que se comenta posteriormente, es el que mejor concuerda con los aspectos cuantitativos.

Otro tipo de desorden topológico es el presentado por los líquidos. Estos son casi incompresibles y su volumen atómico es similar al del sólido. El modelo que representa esas características, llamado modelo de Bernal, consiste en unir lo más cerca posible esferas duras impenetrables, pero teniendo cuidado de que no formen configuraciones ordenadas y satisfagan el número de primeros vecinos correspondiente a cada caso.

En ciertos casos se ha tratado de generalizar el modelo

anterior proponiendo que las partículas no sean esféricas, lo cual reflejaría la anisotropía del espécimen e introduciría correlaciones en sus orientaciones relativas, pero con ellos solamente se han podido explicar algunos fenómenos observados en los cristales líquidos.

El grado más extremo de desorden topológico se encuentra en los gases ideales, donde los átomos y moléculas están distribuidos independientemente. En los gases reales densos sabemos que existen fuerzas interatómicas, pero se desconoce una expresión que las describa por lo que no se puede hacer un tratamiento matemático preciso.

En su afán por encontrar la manera más fácil y sencilla para resolver los problemas, científicos teóricos tienden a simplificar modelos matemáticos en una dimensión antes de intentar hacerlo en dos o tres dimensiones.

El desorden en una cadena lineal sólo se puede introducir haciendo que las distancias interatómicas y/o las masas efectivas sean variables aleatorias, pero debido a que en una cadena lineal cada átomo tiene sólo un vecino a cada lado, entonces se puede construir un arreglo regular de tipo sustitucionalmente desordenado equivalente. En otras palabras, un sistema unidimensional no puede ser desordenado topológicamente.

Para que la idea física quede más clara, considérese el caso de una cadena en la que los potenciales tienen un valor fijo y las separaciones atómicas relativas son aleatorias, aunque están restringidas a variar entre un mínimo y un máximo (fig. 2.7), tal que los átomos no pueden intercambiar lugares; entonces es posible construir otra

cadena lineal periódica en la que únicamente cambian las distintas masas efectivas correspondientes a cada átomo, e inclusive se puede suponer que las masas efectivas son perturbaciones respecto a una masa efectiva promedio.

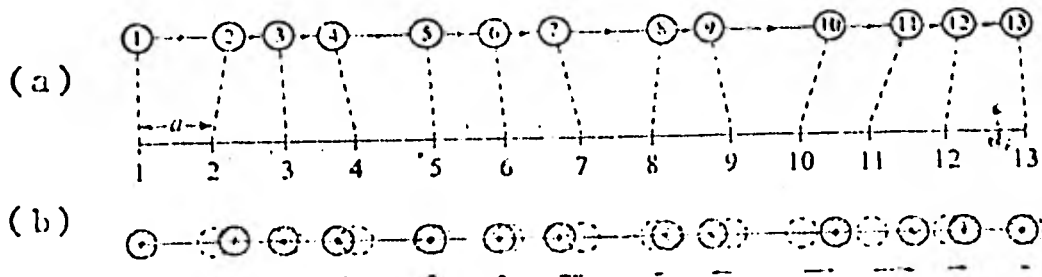


Fig. 2.7 (a) Cadena lineal desordenada

(b) red ordenada equivalente de período a .

En las sustancias reales sí es posible encontrar desorden topológico

irreducible, por lo cual se sigue que una cadena unidimensional no puede reflejar todas las propiedades características del desorden. Sin embargo, sí puede servir como modelo en los casos en que la dimensión no es un factor determinante sobre la o las propiedades investigadas.

Diferencias como la anterior, en la que la dimensión de la red considerada juega parte importante en el resultado obtenido, condujo a investigar el efecto de la dimensión en el desorden ().

Uno de los aspectos más importantes de la dimensión de la red es que limita el número de primeros vecinos y éste es fundamental en las teorías de orden y desorden espacial, pues es a final de cuentas, el que restringe el número posible de arreglos diferentes.

II.6 MODELOS ESTRUCTURALES DEL SILICIO AMORFO (a-Si)

Casi todos los datos experimentales que se pueden obtener directamente para un material amorfo por difracción y espectroscopía, permiten calcular únicamente la función de distribución radial (RDF) y la densidad del espécimen en estudio. Pero esta información no es suficiente para determinar la exactitud de un tratamiento teórico, pues existen varios modelos distintos, cuya RDF concuerda con la observada. Es

reducción { en base a las propiedades eléctricas y térmicas que describe dicho modelo si se acepta o rechaza dicho modelo.

Uno de los primeros intentos para describir las propiedades del a-Si fue el modelo microcristalino (), en el que se simula la estructura

27.

torfa tomando un conjunto de átomos que formaban cristalitas de entre 10 y 20Å, orientados al azar. Con esta última condición, se dejan muchos enlaces sueltos, más de los necesarios para describir el estado amorfo; además algunos datos experimentales termodinámicos están en desacuerdo con este modelo, por lo que ya está siendo descartado.

Otro modelo es el de cristal perturbado (), en el que los átomos se arreglan en sitios cuyas posiciones se asignan por el método de Monte Carlo; en él se obtiene que la densidad de estados electrónicos no difiere de la del cristal, lo que se interpreta como una característica del orden a corto alcance, o sea del hecho que la coordinación es tetraédrica.

El modelo de las ligaduras al azar ideado por Zachariasen () es el que reproduce mejor los aspectos esenciales de los sólidos amorfos de enlace covalente pues toma en cuenta las siguientes características presentes en muchos de ellos:

- i) las fuerzas de unión entre los átomos son fuertemente direccionales y muy semejantes a las del cristal.
- ii) salvo por oscilaciones normales, las posiciones de equilibrio son fijas.
- iii) no hay periodicidad ni simetría
- iv) la distancia a primeros vecinos se preserva y por lo tanto también la correlación.
- v) no existen enlaces sueltos en el interior de la estructura.

De todas esas restricciones al modelo, se concluye que la aleatoriedad se genera de las desviaciones en los ángulos de unión de los átomos respecto al valor ideal, que en el caso de un tetraedro es

109°. Posteriormente se impuso una condición adicional; que la estructura pueda continuarse indefinidamente sin romper ligadura ni aumentar la desviación de los ángulos de unión.

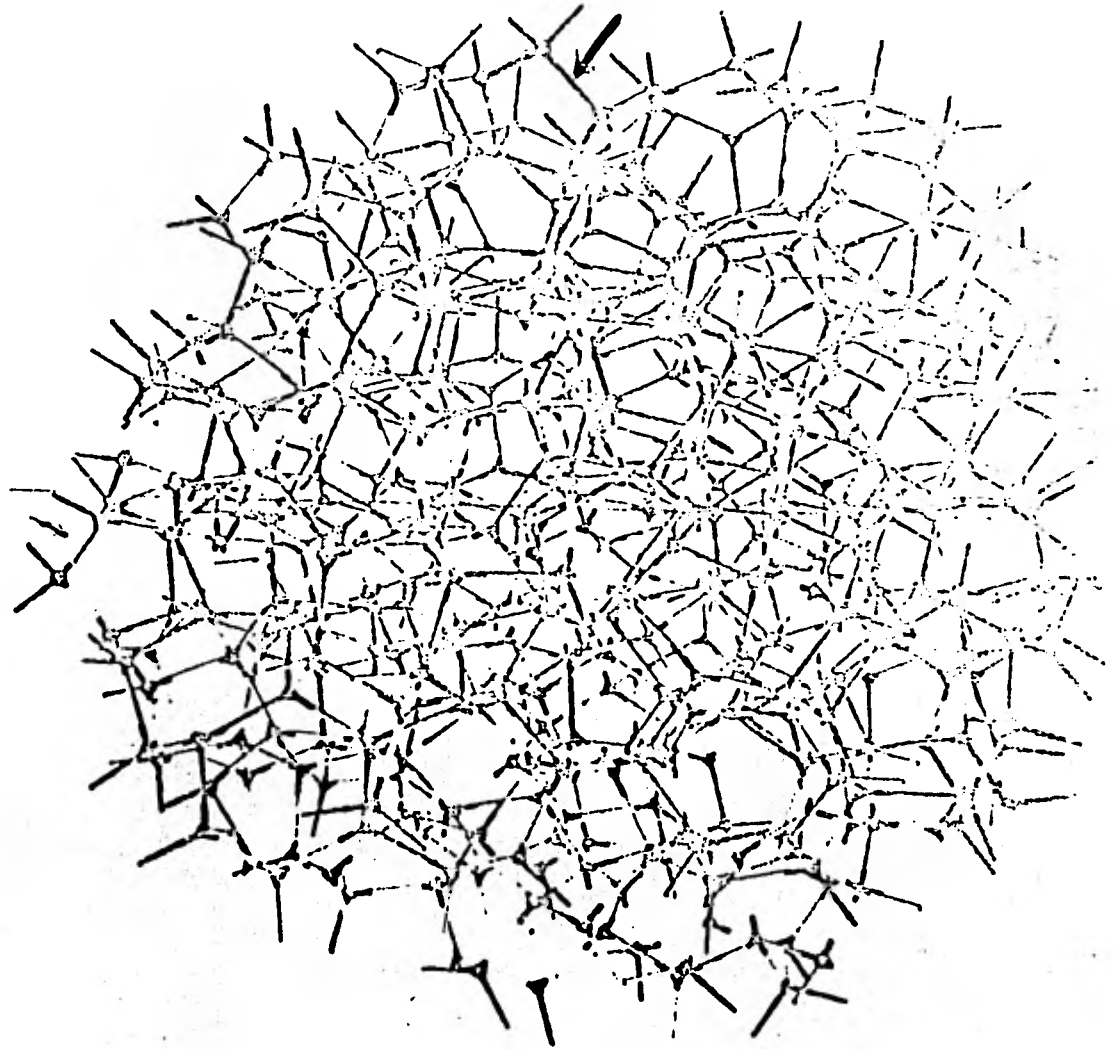
De experimentos de difracción de rayos X (Moss y Grazyck) realizados en el silicio amorfo se sabe que los ángulos se desvían su valor ideal alrededor de un 10% y de las distancias interatómicas aproximadamente 1% o menos.

El primer modelo de este tipo aplicado al silicio que tuvo un impacto enorme en el entendimiento de ciertas propiedades fue el creado por Polk [], que es una extensión del modelo anteriormente aplicado a estructuras tetraédricas, y que reúne las siguientes características:

- i) El número de primeros vecinos es cuatro y la separación entre ellos varía muy poco con respecto al caso cristalino (menos del 1%).
- ii) El ángulo de enlace (azimutal) puede tomar cualquier valor menor que $20^\circ \pm$ respecto al ideal 109° .
- iii) La densidad en las uniones superficiales del sólido se mantiene constante, lo cual es equivalente a minimizar la tensión en los enlaces atómicos.
- iv) Las uniones forman anillos de 5, 6 ó 7 miembros en razón de 1 a 4 diferencia de la red periódica en que los anillos son de 6 miembros.
- v) No se dejan ligaduras sueltas en el interior del modelo.
- vi) El modelo consistía de 440 átomos.
- vii) La densidad resultante era 0.93 ± 0.02 la del cristal.

Posteriormente Polk y Baudreaux extendieron el número de átomos de la red a 519 átomos y ajustaron las coordenadas atómicas por computadora para reducir la desviación de los espaciamentos interatómicos a menos de 0.2% y la desviación máxima del ángulo de unión a 10° . Un esquema de la estructura se muestra en la figura 2.8.

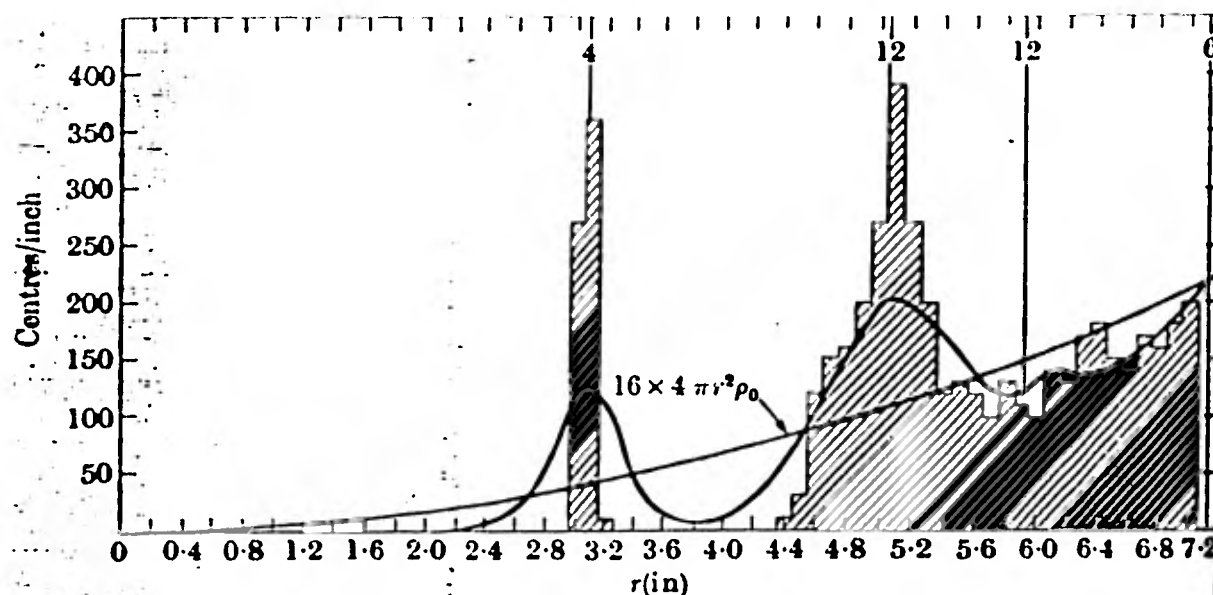
Fig. 2.8 Modelo de una red tetraédrica con enlaces orientados aleatoriamente, alrededor del ángulo $109^\circ 28'$ y cuya desviación máxima es de 10° .



En este dibujo se observa que además de las formaciones (anillos) de seis elementos que se observan en el cristal (fig.2.7) aparecen anillos de cinco (se indican con flechas) y siete elementos como consecuencia de las deformaciones de los ángulos. En el próximo capítulo se verá que la concentración relativa de éstos anillos "nones" respecto a los de seis miembros (pares) afecta la densidad de estados de energía y por lo tanto también las propiedades eléctricas de la muestra.

En la figura 2.9 se comparan la función de distribución radial del modelo de Polk con la experimental. La concordancia del número de coordinación y la distancia de los dos primeros vecinos es bastante buena; la diferencia de distancias en el tercer pico puede explicarse en términos de la variación máxima en el ángulo del modelo de Polk.

Fig. 2.9 Comparación de las funciones de distribución radial del modelo de Polk (histograma y la experimental.



De las diferencias entre las funciones de distribución radial del silicio amorfo y del cristalino se obtiene la siguiente información: la distancia interatómica y el número de primeros vecinos es prácticamente el mismo en ambos casos; el ensanchamiento del segundo pico indica que la desviación en el ángulo de unión del amorfo es del 10% aproximadamente; el tercer pico no se distingue mucho de la densidad promedio en el amorfo -
 *(ver pág. II-26).

En el silicio amorfo real se ha observado que existen ligaduras sueltas y debido a ellas, en parte, éste no tiene

buenas cualidades semiconductoras, pues muchos electrones u hoyos libres quedan atrapados en los campos de esos enlaces sueltos y ello ocasiona una disminución considerable en el transporte de cargas. Para eliminar esos enlaces no unidos, es común introducir átomos de hidrógeno o flúor, lo cual aumenta notablemente las propiedades de transporte, como se verá en el siguiente capítulo. Por tal motivo Weaire y colaboradores realizaron un modelo con los mismos lineamientos que Polk, pero incluyeron átomos de hidrógeno. Para que en ese modelo no quedaran ligaduras sueltas la proporción de hidrógeno-silicio fue de 1 a 5 aproximadamente. Este dato concuerda razonablemente con la concentración en algunas muestras y ratifica que el modelo de enlace al azar es un buen modelo.

Al modelo de Polk-Boudreaux, Steindhardt y varias personas más lo han refinado (Steindhardt-Duffy 1974), ajustando las posiciones atómicas de manera que se minimiza la energía elástica disminuyendo las tensiones y "torceduras" en los enlaces. La diferencia con aquél es pequeña y también concuerdan muy bien con el experimento.

Connel y Temkin [] desarrollaron un modelo de coordinación tetraédrica del tipo de una red de enlaces al azar, pero en el que todos los anillos constan de 6 miembros y que sólo tenía 238 átomos. Lógicamente la topología de este modelo difiere bastante del de Polk y similares y sus resultados sirvieron para interesar a Beeman y Bobb []

densidad de estados en la banda de valencia de los semiconductores calcógenos --los que pertenecen a la familia del oxígeno en la tabla periódica-- son extraordinariamente similares en las dos fases: cristalina y amorfa []. Sin embargo, el desorden estructural tiene como una consecuencia la desaparición de ciertos picos que se conocen como singularidades de Van Hove []

Una diferencia fundamental entre los materiales ordenados y los desordenados está en los estados electrónicos. En los primeros existen únicamente estados extendidos, donde estado extendido se refiere a aquéllas cuyas funciones de onda se extienden por todo el espacio y por lo tanto las partículas cuyo movimiento es descrito por esas funciones de onda siempre tienen una probabilidad no nula de encontrarse en cualquier región del espacio. Mientras que en los desordenados aparecen ^{además} estados localizados, donde por estado localizado se entiende aquél cuya función de onda está confinada únicamente a una pequeña región del espacio y tal que su amplitud disminuye exponencialmente en los extremos. Una expresión posible para estas funciones de onda localizadas en el caso en que las extendidas son de forma sinusoidal es []

$$\psi(\vec{r}) = A \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(-\vec{\lambda} \cdot \vec{r}) \quad 3.1$$

donde A es una constante, \vec{k} es el vector de propagación de la onda y $\vec{\lambda}$ el vector de dos constantes de decaimiento exponencial en cada dirección. Esos estados localizados generalmente se visualizan como si formasen "colas" de concentración decreciente en los bordes de la densidad de estados (fig. 3.1)

Requiere mayor explicación

Figura 3.1 Densidad de estados de forma parabólica - en la que los estados localizados están sombreados y forman colas.

El primero que escribió sobre el problema de la localización en amorfos de algunos estados de energía fue Anderson en 1958 impulsado por el hecho de que en ciertos materiales no se observaba el fenómeno de difusión --propagación de las partículas en el interior de un sólido-- cuando su estructura es desordenada.

Una discusión formal del problema de localización está fuera del alcance de este trabajo, por lo que únicamente se intenta dar un breve esquema de la idea central en este problema. Para llevar a cabo esa tarea se ejemplifica el modelo de Anderson, que es el más utilizado por su simplicidad.

El modelo de Anderson es esencialmente del tipo de una aleación, cuyos átomos vecinos interactúan fuertemente: un arreglo de pozos de potencial V_e , cuya variación alrededor de un valor promedio satisface una función de distribución uniforme y tiene un valor máximo ΔV . En este modelo se define un parámetro f :

$$f = \Delta V / B \quad 3.2$$

donde B es el ancho de la brecha de energías. Este parámetro es una medida del grado de localización o "fuerza del desorden" en un sistema y depende del número de coordinación. El valor de f es tal

que para un cristal es cero, para un sistema muy desordenado es del orden de la unidad o mayor y para cantidades intermedias de significa la existencia de cierto desorden. En la figura 3.2 se muestra una representación esquemática del modelo de Anderson, donde se observa que los estados en el centro de lo que era la brecha $E_c - E_v$ son localizados cuando la variación de la energía ΔV de los estados atómicos individuales es mayor que el ancho de la banda producida entre orbitales atómicos adyacentes.

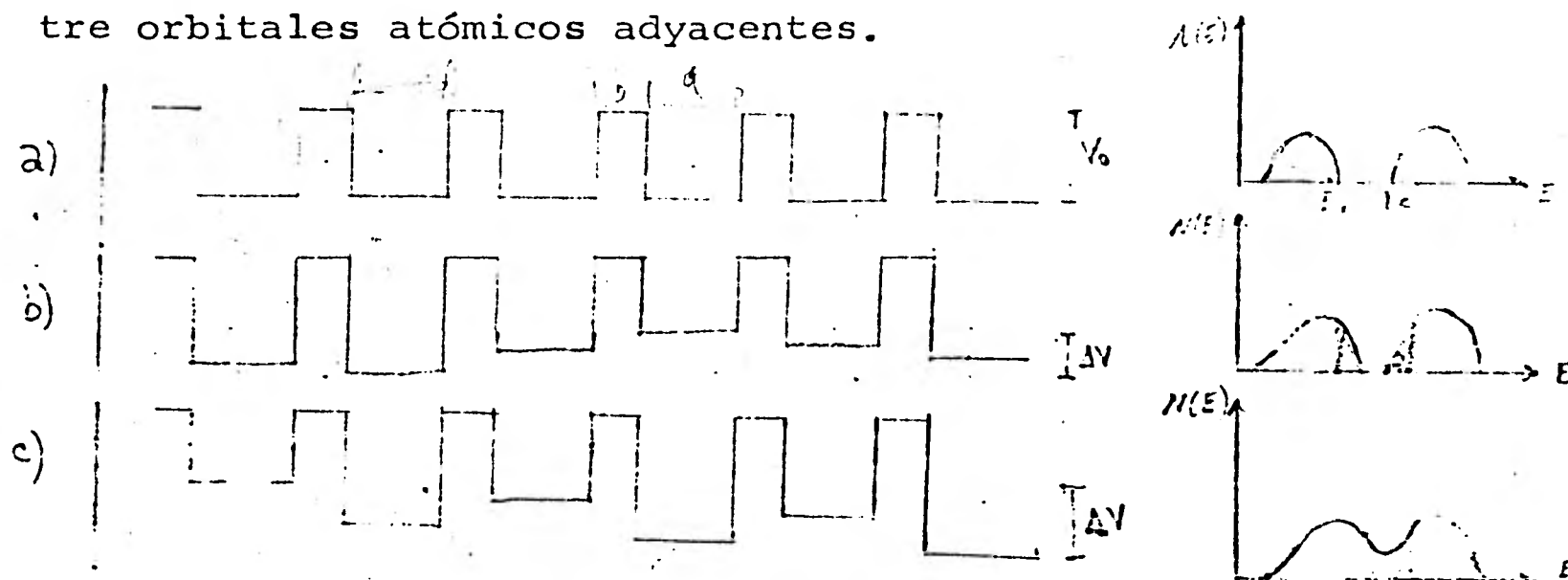


Figura 3.2 Representación de los pozos de potencial V_e y densidad de estados para (a) una red cristalina; (b) una red desordenada con $\delta=0.1$ y (c) una red muy desordenada $\delta > 1$.

Anteriormente al modelo de Anderson ya se había observado que las impurezas o defectos en la red generaban la aparición de estados localizados aislados. Lo nuevo de él es que muestra la posibilidad en los sólidos no cristalinos de tener una densidad de estados localizados continua y finita. Sin embargo, cabe hacer notar que en varios materiales amorfos como los vidrios o silicatos se observan brechas de energía (lo cual implica una densidad casi nula o nula en el centro); esto podría significar que los sólidos amorfos el desorden no es muy grande.

El que las funciones de onda puedan ser localizadas en un modelo aleatorio de enlace fuerte, no implica que se pueda generalizar a todos los sistemas desordenados por lo que en sí el problema de la localización es un tema abierto a discusión y con una gran cantidad de respuestas por encontrar.. Existen varios criterios para definir cuándo son localizados los eigenestados de un sistema en una energía dada (o un intervalo de energías); Thoules hace una revisión de ellos [], pero aquí no se presenta porque rebasa los propósitos del presente trabajo.

Resumen

Sin embargo, como es necesario manejar algún criterio, se acepta el criterio utilizado por Mott de que la conductividad es cero a temperatura cero para los estados localizados [], que intuitivamente es fácil de entender, los electrones están confinados a una cierta región, no es fácil observar transporte de carga electrónica y por lo tanto no hay corriente.

Uno de los aspectos en los que los experimentos parecen confirmar la localización de estados es la observación de bordes de movilidad, que son energías que separan a los estados localizados de los extendidos y que suponen la no coexistencia de unos y otros en una misma energía []. Desafortunadamente hasta la fecha no se ha demostrado teóricamente y en forma rigurosa la existencia de estos bordes.

Como consecuencia directa de la localización, en los semiconductores amorfos se observa otro tipo de transporte de cargas electrónica denominado "por saltos" (hopping). Este nombre se le dió debido a que pareciera como si un electrón en un sitio dado saltara de su nivel de energía a otro sitio con un nivel de energía dis-

tinto.

En lo que se refiere al material de interés de este estudio, en la tabla 3.1 se presenta una comparación de las propiedades del silicio envenenado en estado cristalino y en estado amorfo preparado por evaporación y por descarga gaseosa (sección III.2)

PROPIEDAD	UNIDADES	SILICIO		
		CRISTALINO (envenenado)	SILICIO AMORFO EVAPORADO DESCARGA GASEOSA	
Densidad en la brecha	$\text{cm}^{-3} \text{ ev}^{-1}$	~ 0	$10^{18} - 10^{20}$	$10^{16} - 10^{17}$
Brecha óptica de energía	ev	1.12	1.55	1.5-1.7
Movilidad (electrones)	$\text{cm}^2/\text{Seg.volt}$	-200-1400		1 - 20
Movilidad (Hoyos)	" "	200 - 500		$5 - 6 \times 10^{-4}$
Conductividad y dependencia respecto a T alrededor de 300° K	mho-cm^{-1}	$10^{-4} - 10^2$ $\text{exp.}(-a/T)$	$10^{-10} - 10^{-4}$ $\text{exp.}(-T_0/T)$	$10^{-12} - 10^{-2}$ $\text{exp.}(-b/T)$
Vida media de recombinación	seg.	10^{-3}	$10^{-5} - 10^{-11}$	10^{-15}
Absortividad ($T=300^\circ \text{ K}$)	cm^{-1}	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^3 - 10^6$	$10^3 - 10^5$
Temperatura de transición de los estados localizados	$^\circ \text{K}$	- -	200 - 400	- 250

Tabla 3.1 Tabla comparativa de las propiedades del silicio cristalino y del amorfo.

$$a \approx 6 \times 10^3 \text{ } ^\circ \text{K}$$

$$b \approx 2 \times 10^3 \text{ } ^\circ \text{K}$$

En ella se aprecia que cuando se prepara al silicio amorfo por distintos métodos se obtienen características distintas*. Por ejemplo: la conductividad a temperatura ambiente puede ser mayor - en un cristal envenenado que en un amorfo envenenado también preparado por descarga gaseosa y, a su vez, ésta es mayor que uno preparado por evaporación; la vida de recombinación promedio es mayor en una película obtenida por evaporación que en una fabricada por descarga gaseosa y que una cristalina y así sucesivamente se pueden listar las diferencias entre unas y otras películas hechas por distintos procedimientos. Por supuesto esa diferencia en las propiedades permite pensar en una gama más amplia de aplicaciones de los semiconductores; así es que para fabricar celdas solares las películas amorfas obtenidas por descarga gaseosa son las más convenientes después de las cristalinas, con la ventaja adicional de que su costo es mucho menor, o para formar un "switch" electrónico es más factible pensar en usar las películas preparadas por evaporación. Actualmente existe mayor interés en desarrollar tecnología para la obtención y transformación de energía; como es el aprovechamiento de la energía solar; por tal motivo, se ha desarrollado más la investigación en películas fabricadas por descarga gaseosa.

III. 2 METODOS DE PREPARACION DEL SILICIO AMORFO (a-Si)

Es lógico pensar que se puede fabricar silicio amorfo sólido simplemente por condensación (enfriamiento rápido de silicio en estado líquido; sin embargo, este proceso no es una tarea simple de realizar si se desea que la coordinación del sólido sea tetraédrica, porque cada átomo en el silicio líquido tiene seis primeros

* (Estos métodos se enumeran en la próxima sección).

vecinos y el cambio del número de coordinación significa un gasto de energía considerable (además de que el sólido con enlace seaédrico es inestable por las grandes "tensiones" entre sus elementos).

Las técnicas de fabricación más comunes son:

a) La evaporación en vacío. Consiste en evaporar una muestra de silicio en las cercanías de un substrato relativamente frío, en donde se forma una película delgada (de hasta $20 \mu\text{m}$ de grueso) de silicio. En este proceso hay muchos parámetros involucrados -temperatura del substrato, presión de vacío, grosor de la muestra, etc.- que varían las propiedades dentro de un intervalo de incertidumbre bastante grande. Durante la evaporación se observa una marcada --tendencia a "absorber" átomos de oxígeno e hidrógeno para llenar -- los enlaces sueltos en la red y se observa que la presencia de un gas rico en hidrógeno permite "envenenar" al silicio amorfo introduciendo gases de las impurezas donadoras o aceptoras deseadas durante el proceso.

b) Pulverización catódica (sputtering).- En esta técnica se bombardea el ^(compuesto de silicio)espaldón con un gas inerte, por ejemplo argón. Los átomos liberados se depositan en substratos colocados en las cercanías, pero no es posible evitar una concentración aunque en pequeñas cantidades de los átomos del gas inerte. Las propiedades de dichas películas son similares a las preparadas por evaporación

c) Depósito del vapor (chemical vapor deposition).

Es un proceso en el que se emplean ondas con frecuencias de radio

para descomponer un gas halogenado de silicio y crecer una película en un sustrato cuya temperatura es cercana a la temperatura de -- transición al estado cristalino (680°C). Las películas obtenidas -- por este método no son de silicio en sí, sino de silicio hidrogenado por lo que si en el proceso se encuentra un gas con impurezas, se obtiene una película envenenada con dichas impurezas.

d) De-composición por descarga gaseosa a radio frecuencia (r.f. glow discharge decomposition). Esta técnica es similar a la anterior; consiste en descomponer al gas silano $-\text{SiH}_3-$ de manera que se depositen átomos de silicio en un sustrato, cuya temperatura está entre 0° y 600°C . Las ondas tienen frecuencias entre 1 y 100 MHz y se generan por bobinas de inducción o placas capacitivas de poca potencia (10-20 watts). Lo mismo que en el caso anterior también se obtiene silicio hidrogenado y es, por lo tanto, un método usado para envenenar al silicio amorfo (aunque se puede obtener silicio amorfo con muy poco). Como en todos los demás métodos, las características de las muestras dependen de la rapidez y temperatura de depósito, la presión de la cámara y la proporción de contaminantes. Las diferencias entre esta técnica y la anterior son que en ésta el sustrato está en el interior de un tubo de pyrex o cuarzo que se mantiene a temperatura constante (menor de 600°C), mientras que en la otra el sustrato es un cátodo en el que se electrodepositan los átomos a alta temperatura (650°C).

En la tabla 3.1 se observa que las películas obtenidas por este método tienen, en promedio mejores características para generar corrientes eléctricas y por ese motivo es la técnica más -- utilizada. En la misma tabla se observa que no es posible hablar de una sustancia con características siempre homogéneas, pues inclusive muestras obtenidas por el mismo procedimiento difieren bastante en algunas de sus propiedades. Este hecho, como se verá más

adelante, dificulta la unificación de criterios respecto a de un sólo modelo estructural.

. III.3 TECNICAS MATEMATICAS PARA ESTUDIAR LAS PROPIEDADES DE LOS SOLIDOS NO CRISTALINOS.

Ante la evidencia experimental de que el vector de onda K no es una cantidad útil en la descripción de la estructura irregular de un material amorfo, aún a pesar de que muchas propiedades sean semejantes a las del cristal, se vió la necesidad de utilizar matemáticas más complejas para explicar y aún predecir las propiedades dichas sustancias.

El primer paso consistió en buscar un formalismo que considere la posibilidad de expandir los términos más importantes hasta infinito por teoría de perturbaciones. Las funciones de Green

resultaron adecuadas en este caso y presentan la ventaja de que se pueden obtener directamente cantidades observables como: i) la densidad de estados excitados del sistema;

información necesaria para calcular las funciones de correlación tanto, la dispersión y características de respuesta.

Un tratamiento detallado de las propiedades de las mismas se puede encontrar en la bibliografía []

Las aproximaciones que tienen que hacerse

para que puedan interpretarse, se utilizan

técnicas según la propiedad que se desea analizar.

Las técnicas de aproximación se resumen en

de Weaire [] y se presentan esquemáticamente

TECNICA	CARACTERISTICAS
Método de la Ecuación de movimiento	Utiliza la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo. Suponiendo que un vector con fases aleatorias contiene; en promedio, igual número de componentes de todo el espectro de fases obtiene los coeficientes de una expansión por sitios en la red. Este método no dice nada directamente acerca de la localización.
Método de recursión	Es similar al anterior, pues expande el término de perturbación de la función de Green en una serie sobre los momentos de la densidad de estados, que puede representarse como una expansión en -- fracciones continuadas. La idea de estas fracciones es transformar el conjunto base en uno tal - que el hamiltoniano del sistema puede tratarse co mo si fuera el de una cadena lineal seminfinita - en el plano complejo.
Diagonaliza- ción numérica	Para matrices no muy grandes (de 30 x 30 por ejem plo) se determinan, por computadora, los eigenvec tores y eigenvalores de un hamiltoniano tipo enla ce fuerte para el sistema en estudio.
Escalamiento	Es la diagonalización repetida de pequeñas matri ces, las cuales dan las interacciones a diferen-- tes escalas.
Simulación por computadora	Usando métodos de dinámica molecular de Monte Car lo, se calcula la densidad y otras propiedades.

Tabla 3.2

Técnicas de aproximación usadas para obtener las propiedades de los materiales desordenados.

III.4 PROPIEDADES ELECTRICAS DEL SILICIO AMORFO

En la sección III.2 se dijo que las características de distintos especímenes de un mismo material pueden diferir en gran medida dependiendo de las condiciones de fabricación. Si en una sola sustancia hay tanta disparidad en las propiedades es de esperar que las diferencias sean mucho mayores si se comparan distintas sustancias no cristalinas. Ante un problema tan complejo como es el que presentan las notables diferencias de los amorfos, es evidente que se debe hacer una selección de los materiales en base a sus propiedades y características particulares y a los modelos que describen sus características estructurales --unidades poliméricas, microcristales, empaquetamiento de esferas y red con enlaces al azar entre otros--. Las propiedades más comunes usadas en la clasificación son la conductividad, la constante Hall, la termopotencia y el coeficiente de absorción y las características consideradas son el tipo de enlace químico --covalente, iónico-- y el número de coordinación --tetraédrico, triédrico, pentagonal, etc.-- El Tema de los sólidos amorfos es tan amplio que no es posible resumirlo en unas cuantas páginas; por tal motivo solamente se mencionarán los modelos y características indispensables para el estudio del silicio amorfo y los materiales semejantes.

El primer aspecto que se debe considerar sobre las propiedades eléctricas de cualquier material es la densidad de estados, porque sin ella no es posible calcular las demás propiedades.

Antes de que se entendieran bien los fenómenos --como la localización-- que introduce el desorden, ya se investigaban experimentalmente al silicio amorfo y se hacían conjeturas sobre las causas posibles de las propiedades observadas. Así, por --

ejemplo, se sabía que en el silicio amorfo hay muchas ligaduras sueltas (no todos los átomos de silicio están rodeados por cuatro átomos), varias de las cuales van desapareciendo conforme se recalienta la muestra a temperaturas mayores (aumenta el número de átomos con coordinación tetraédrica); también se conocía que la brecha medida ópticamente es diferente a la medida por métodos eléctricos --esta diferencia se debe a^{que} los procesos fonónicos son distintos en ambos-- y que ambas son mayores que la del cristal; asimismo se sabía que el tiempo de recombinación depende del vector de onda K . Todos esos datos y muchos otros sirvieron de base para averiguar si un modelo describía adecuadamente las propiedades del silicio amorfo.

En el capítulo II se mostró que el modelo más aceptado para describir un amorfo de enlace tetraédrico es del tipo de red con enlaces al azar y todos los demás modelos han sido descartados por tener inconsistencias con algunas características observadas.

En las sustancias cuyo enlace es tetraédrico el hamiltoniano no más usado es el de tipo enlace fuerte, porque es el más simple que describe adecuadamente sus características.

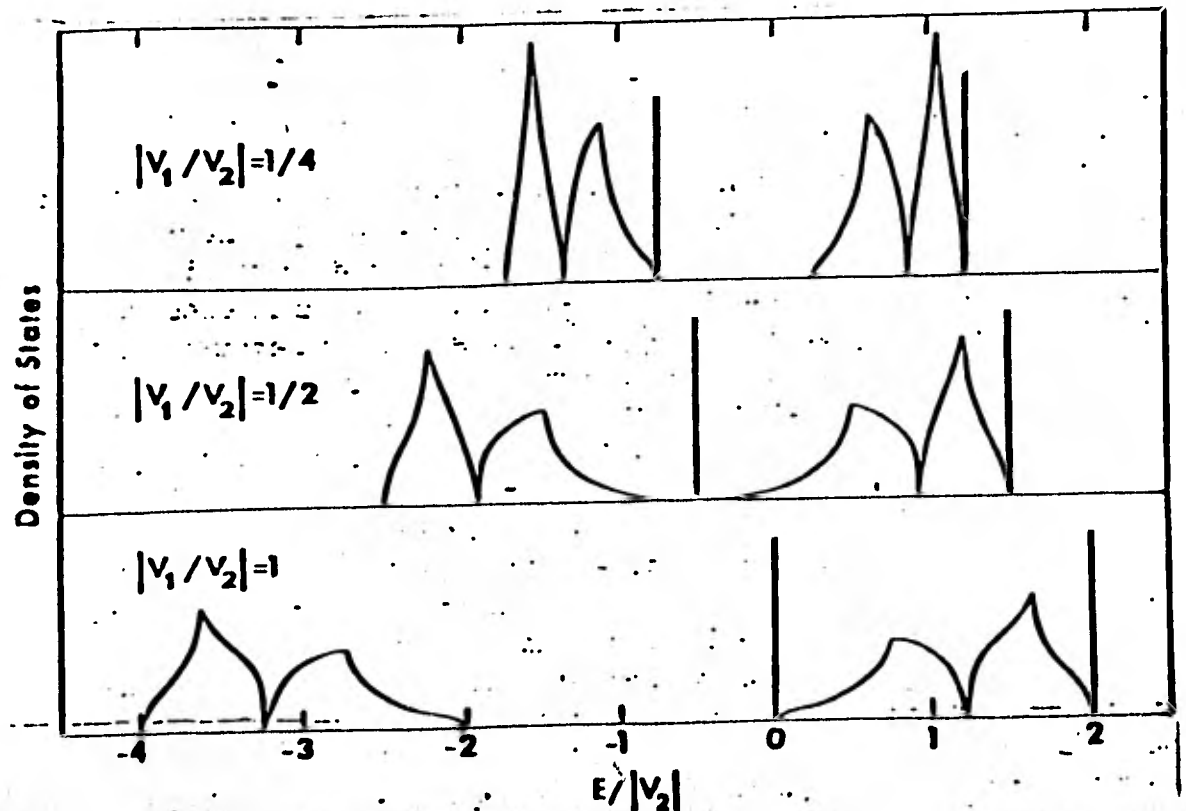
En 1971 Weaire y Thorpe usaron un hamiltoniano de ese tipo para calcular la densidad de estados de un material de enlace covalente como el silicio y encontraron que sí hay una brecha de energía entre los estados vacíos (banda de conducción) y los ocupados (banda de valencia). La hipótesis más importante que utilizaron es la conservación del número de primeros vecinos (cuatro en el caso considerado). El hamiltoniano H utilizado es de la forma:

$$H = \sum_i \sum_{j \neq i} V_1 |\phi_{ij}\rangle \langle \phi_{ij}| + \sum_{ij} \sum_j V_2 |\phi_{ij}\rangle \langle \phi_{ij}| \quad 3.3$$

donde ϕ_{ij} son las funciones de onda de los orbitales atómicos, V_1 es la energía de interacción entre los orbitales de enlaces distintos de un mismo átomo, V_2 es la energía de interacción del mismo enlace entre dos átomos diferentes (generalmente V_2 es mayor que V_1). Ellos los llamaron parámetro de bandas a V_1 porque está relacionado con el ancho de las bandas y parámetro de enlace a V_2 porque se asocia con la separación entre las bandas. Entre sus resultados vieron la importancia que el valor V_1/V_2 tiene, - pues determina cualitativamente la estructura de bandas de su modelo; también observaron que en el amorfo ideal --los enlaces son al azar, pero no hay ligaduras sueltas-- la brecha es mayor que la del cristal. Sin embargo, ellos habían considerado a V_1 y V_2 constantes y como ambos son diferentes en distintas regiones del espacio, es de esperar que la estructura de bandas varíe según el vector de onda. En la figura 3.3 se ilustra la densidad de estados obtenida para distintos valores de V_1 y V_2 en este modelo. Las funciones delta se interpretaron como bandas "planas" que se ensancharían si se incluyesen estados atómicos d. Posteriormente se observó que un efecto del desorden topológico es eliminar los picos de la densidad de estados que aparecen en la red perfecta

[. . .]

Figura 3.3 Densidad de estados para distintos valores de V_1/V_2 en el modelo de Weaire y Thorpe.



Quizás la conclusión más importante del trabajo de Weaire y Thorpe es que los aspectos cualitativos esenciales de la densidad de estados no dependen del orden a largo alcance sino del de corto alcance.

Trabajos posteriores de Joannopoulos y Cohen [] confirmaron que el orden a corto alcance explica adecuadamente la densidad de estados y las propiedades ópticas de los amorfos tetraédricos, y hacen notar que las desviaciones en los ángulos de unión interatómicos producen un aumento del número de estados en la brecha y desplaza el máximo de la banda de valencia hacia energías mayores. Agregan que la presencia de anillos de cinco y siete miembros tiene efectos importantes en la densidad de estados. Kelly y Bullett [] analizan el efecto de la estadística de los anillos (sección 2.6) para explicar las diferencias más notables entre las densidades de niveles de energía en la banda de valencia del silicio en sus fases amorfa y cristalina, e hicieron ver la importancia que tienen las concentraciones relativas de anillos con distinto número de elementos. Lo que hicieron fue calcular la densidad de estados en la banda de valencia para cuatro redes distintas: una cristalina tipo diamante, otra tipo wurzita también cristalina; - una más para el modelo de Polk-Bourdreaux ^(sección 2.6) y la última para el de Connell-Temkin. En la figura 3.4 se muestran las densidades que obtuvieron y en las cuales se aprecia en las dos redes cristalinas y el modelo de Connell-Temkin una "depresión" o zona de baja densidad, mientras que en el modelo de Polk-Bourdreaux no se observa esa depresión. La densidad de estados experimental del silicio amorfo no muestra esa depresión por lo cual se interpreta como que la presencia de anillos no es la causa de esta diferencia; posteriormente esta hipótesis fue confirmada.

mas claridad

Figura 3.4 Densidad de estados en la banda de valencia obtenida para los siguientes modelos:

a) red cristalina tipo - diamante.

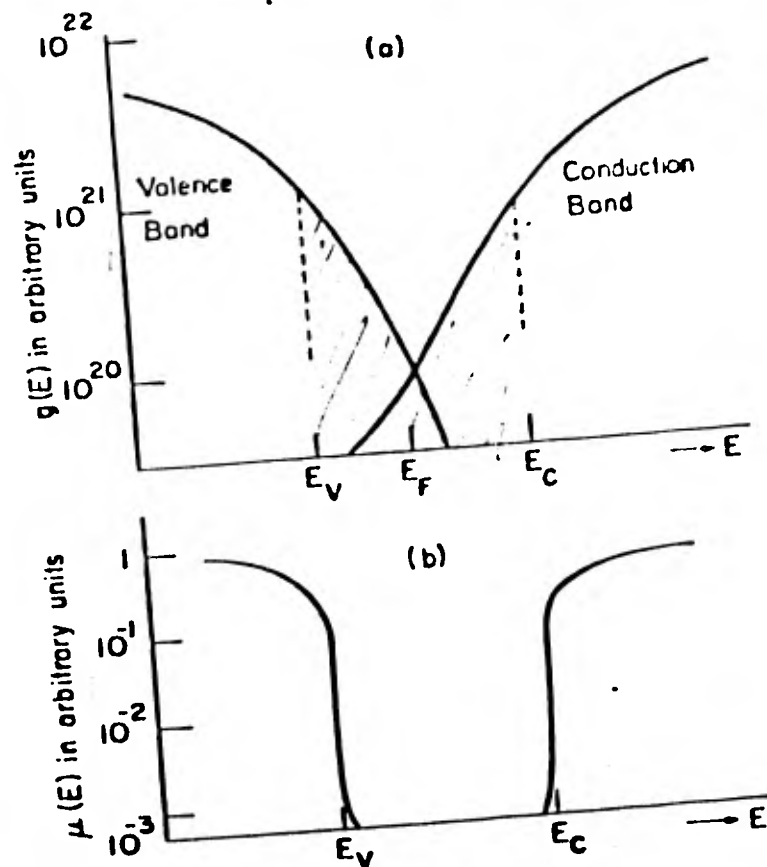
b) red cristalina tipo - wurzita

c) red del modelo de Polk-Boudreaux

d) red del modelo Connell-Temkin.

La observación de una densidad de estados continua en la "brecha" de algunos semiconductores amorfos interesó a muchas personas y por ello aparecieron diversos modelos tratando de explicar ese hecho. En 1969 Cohen, Fritzsche y Ovshinsky propusieron un modelo en el que las colas de estados localizados en las bandas de valencia y conducción se superponen y la energía de Fermi queda fija aproximadamente en el centro de lo que en el cristal sería la brecha y que algunos llaman pseudobrecha []. Mott añadió a este modelo la existencia de bordes de movilidad - E_c y E_v (fig. 3.5)

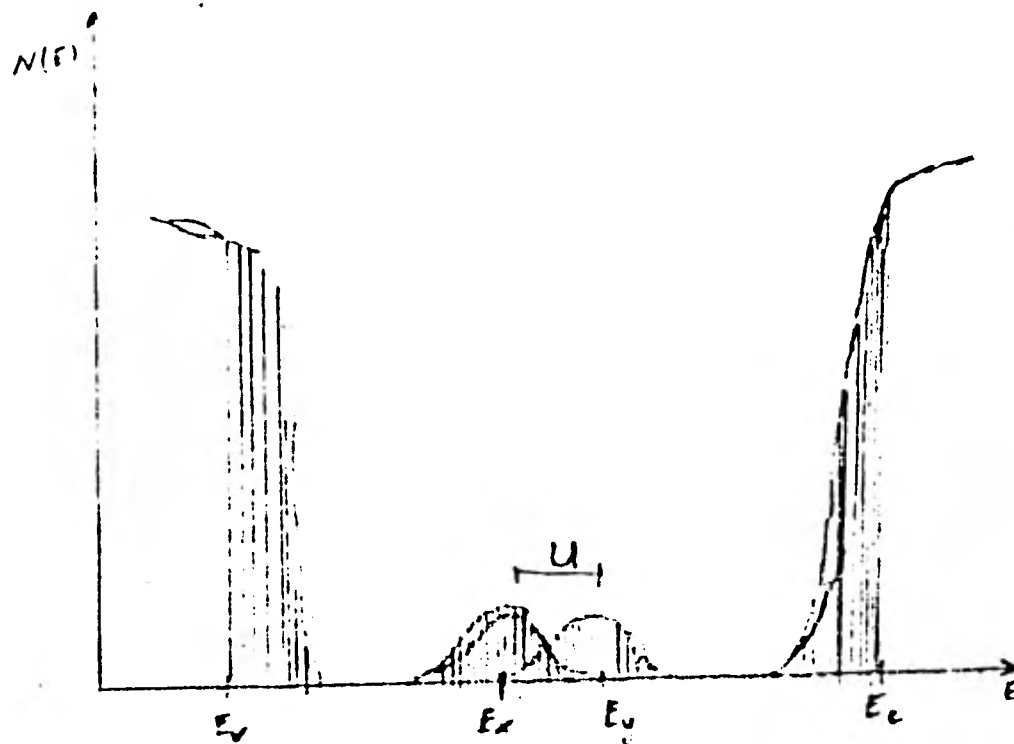
Figura 3.5 Esquemas de ;
 a) densidad de estados y
 b) la movilidad en el modelo Mott-C.F.O.



Actualmente se sabe que este modelo no es aplicable a los amorfos tetraédricos porque considera que la densidad de estados en la brecha aparece por desviaciones en la distancia interatómica y en el número de coordinación. *(suerte y suerte)* Además otros semiconductores amorfos sí tienen brecha, por ejemplo los que son transparentes a algún intervalo de longitudes de onda. La importancia del modelo consiste en que ayudó a aclarar por qué la energía de Fermi permanece fija en el centro de la brecha debido a que los estados localizados están repartidos por igual a uno y otro lado de la brecha.

Un modelo más refinado y realista aceptado para el silicio fue propuesto por Mott []. En él sugiere que los estados de algunos enlaces sueltos semejan niveles donadores y otros aceptores, junto con las impurezas forman dos bandas separadas una energía de correlación de tipo de Coulomb -conocida como energía de Hubbard U -. Estas bandas se encuentran en el interior de la brecha y también mantienen fija la energía de Fermi en el centro de la brecha (fig. 3.6); como la densidad es muy pequeña en algunas regiones de energía, es posible que el material sea transparente a longitudes correspondientes a esas energías.

Figura 3.6 Diagrama de la densidad de estados en el modelo de Mott en la brecha de energías $E_c - E_v$. E_x y E_y son niveles aceptores y donadores profundos respectivamente. Los estados localizados aparecen sombreados.

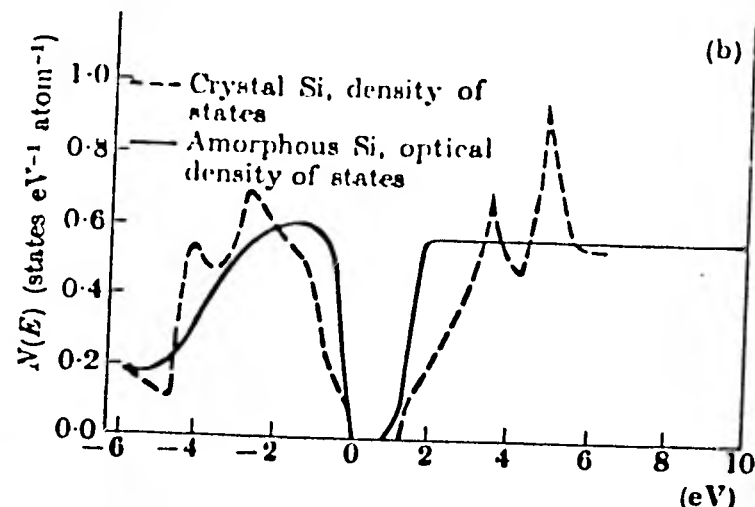


Sin embargo, este modelo no es aplicable a cualquier muestra de silicio amorfo, pues como ya se mencionó, las características de las sustancias amorfas dependen del proceso de preparación. Así pues, mientras en especímenes obtenidos por evaporación y pulverización parece ser éste un buen modelo, en los obtenidos por descarga gaseosa el nivel de Fermi puede desplazarse si se les envenena mucho. Sin embargo, hay pruebas experimentales contradictorias respecto a si el nivel de Fermi está en un mínimo o un máximo de la densidad de estados.

Los resultados obtenidos resultan ser...
 Resultados experimentales de la densidad de estados del silicio fueron obtenidos por espectroscopía de fotoemisión de rayos ultravioleta [] se muestran en la figura 3.7. En ella se compara con la densidad calculada para la estructura cristalina del diamante y se observa que las "jorobas" o picos en la banda de conducción se pierden y en la banda de valencia se suaviza la curva que la describe. La densidad de estados del germanio amorfo obtenida por este método es muy similar a la del silicio; sin embargo si se obtiene por espectroscopía de fotoemisión de rayos X, se observa un pequeño pico cerca del borde de

la banda de conducción, lo cual sugiere que también en el silicio puede haber esta joroba,

Figura 3.7 Densidad de estados electrónicos en una muestra de silicio amorfo evaporado (línea continua) comparado con la densidad calculada teóricamente del silicio cristalino. La curva continua se obtuvo por espectroscopía de fotoemisión ultravioleta.



201 → Aceptando el concepto de bordes de movilidad (ver sección 3.1) es posible explicar varios procesos por lo que se realiza la conducción. Sin embargo, antes de enunciarlos es necesario recordar que las propiedades del silicio amorfo obtenidas por evaporación o por pulverización suelen diferir y puede ser que un modelo se ajuste a unos pero no a otros.

Bajo la suposición de que los semiconductores no son degenerados los procesos de transporte son los siguientes:

Si la energía de Fermi está en una región en la que los estados son localizados puede ocurrir:

- i) Que los electrones se exciten y pasen de un estado localizado, cercano al nivel de Fermi F a uno extendido arriba del borde de movilidad E_{cr} . Entonces la conductividad se puede expresar por

$$\sigma = \sigma_{min} \exp [-(E_{cr} - F)/kT]$$

3.4

donde $E_{cr}-F$ es la energía de activación y

$$\sigma_{\min} = \pi e^2 z a^6 I^2 [N(F)]^2 \quad 3.5$$

es la conductividad metálica mínima, definida como la conductividad que tiene un semiconductor amorfo a temperatura cero en el borde de movilidad. En la ecuación 3,5 z es el número de coordinación a la constante de la red, I el valor de la integral de interacción entre dos electrones y $N(F)$ la densidad de estados en el nivel de Fermi. Este proceso se observa a altas temperaturas o cuando la energía de activación es pequeña.

- ii) Que un electrón salte de un estado localizado a otro de un sitio diferente, ambos en las cercanías del nivel de Fermi.

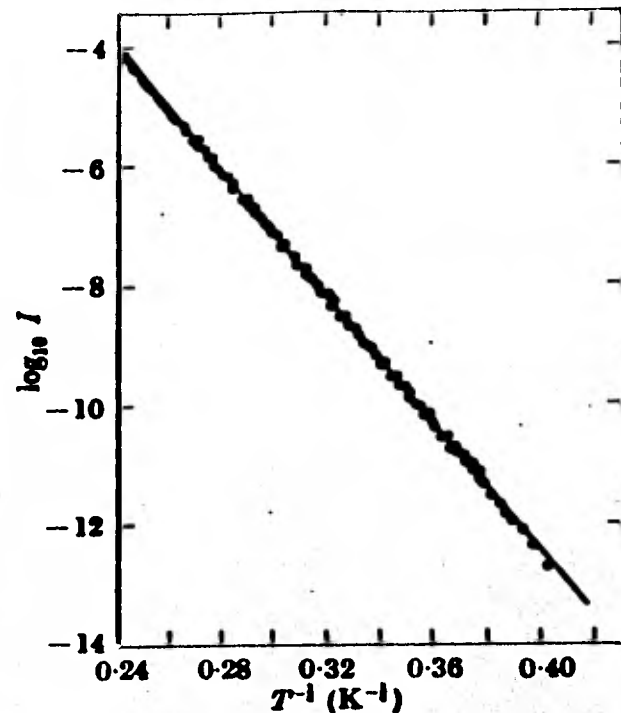
En este caso se dice que hay conducción "por saltos" (Hopping), distinguiéndose dos situaciones distintas: una cuando el salto es entre vecinos cercanos y otra en que los sitios son más lejanos y tales que su cercanía depende de la temperatura. La primera se observa cuando hay mucho desorden -la localización es muy fuerte- porque el factor de decaimiento exponencial α es grande; la contribución a la conductividad es de la forma [

$$\sigma = 2 e^2 R^2 \nu_f N(F) \exp(-2\alpha R - W/RT) \quad 3.6$$

donde R es la distancia del salto, W la diferencia de energía de los dos estados, ν_f un factor que depende del espectro de fonones. La segunda situación --en que los sitios son lejanos-- también se conoce como conducción "por saltos de alcance variable" (variable range hopping) y se observa a temperaturas no muy altas (menores que 300°K generalmente); al maximizar la distancia del salto R respecto a la temperatura se encuentra que ésta es proporcional a $T^{-1/4}$, que es la famosa dependencia de la conductividad propuesta por Mott [$B/T^{1/4}$].

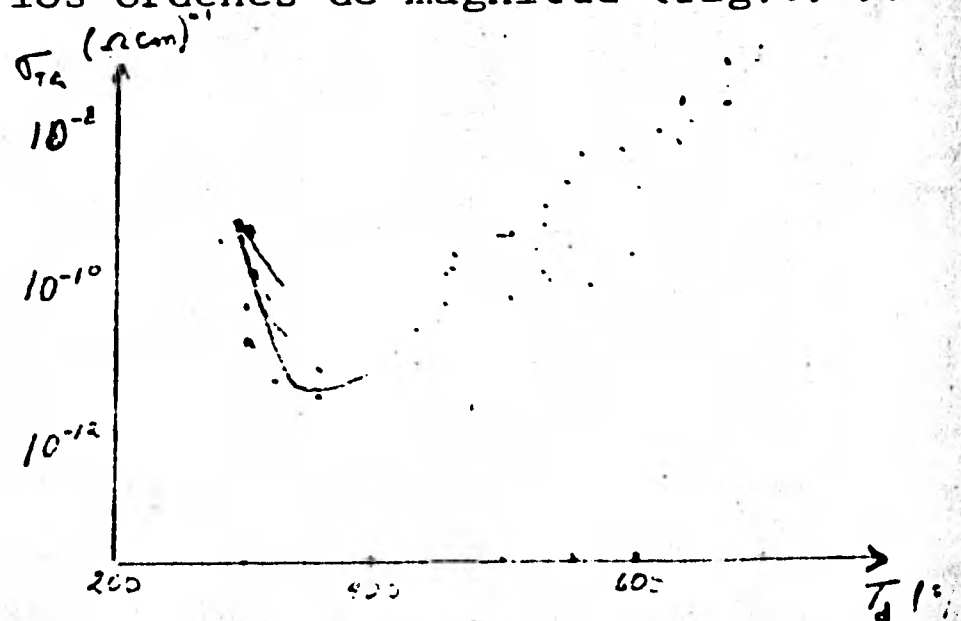
donde A y B son constantes respecto a la temperatura y que concuerda con los experimentos para películas no muy delgadas del silicio y muchos otros semiconductores. En la figura 3.6 se grafica el log. de la corriente contra $T^{-1/4}$ en el intervalo de temperaturas (30°K, 300°K) para una película de silicio amorfo de grueso 500Å preparada por evaporación.

Figura 3.6 Gráfica del log. de la corriente contra la temperatura elevada a la potencia $-1/4$.



Sin embargo, en las películas evaporadas se observa una marcada tendencia ^a ~~de~~ adquirir oxígeno durante la evaporación, que depende de la rapidez de formación y la temperatura del sustrato, lo cual es indeseable porque a mayor concentración de oxígeno, la brecha es mayor y la conductividad disminuye []. También en las películas preparadas por el método de descarga gaseosa se observa que la conductividad varía con la temperatura de depositación, inclusive por varios órdenes de magnitud (fig.3.7).

Fig. 3.7 Variación de la conductividad a temperatura ambiente σ_{TA} para distintas temperaturas de depositación ^(ver mat) _(ver mat) de muestras preparadas por el método de descarga gaseosa.



Depende más de la concentración de O_2

Una de las posibles pruebas sobre la existencia de los bordes de movilidad es el cambio en la pendiente de la movilidad de arrastre y de la conductividad. Ese cambio se interpreta en el sentido de que a temperaturas superiores a la temperatura crítica T_c (-240°K) los estados son extendidos y para temperaturas inferiores los estados son localizados. En los primeros la energía de activación es 0.19 ev mientras que para los segundos se calculó en 0.09ev (fig. 3.8).

Una expresión común para la movilidad de desplazamiento se obtiene de sumar las contribuciones de la movilidad de las trampas intrínsecas (debidas a los estados localizados), en la que el transporte es por saltos y de la movilidad de trampas extrínsecas (causada por las impurezas de niveles profundos). En el equilibrio térmico esta movilidad se expresa:

$$\mu_0 = \mu_{\text{ext}} (\Delta E/kT)^n \exp(-\Delta E/kT) + \mu_{\text{saltos}} \exp(-W/kT) \quad 3.8$$

donde ΔE es la diferencia de energías de la impureza; la banda de conducción y W es la energía de salto; μ_{ext} es la movilidad en el borde de movilidad y μ_{saltos} la movilidad para estados localizados (región 3).

Nótese en la figura 3.8.b que en la dependencia de $T^{-1/4}$ para las películas preparadas por descarga gaseosa (fig. 3.6) se observa sólo a temperaturas inferiores (menores de 240°K) para las obtenidas por evaporación que se observa inclusive a temperatura ambiente.

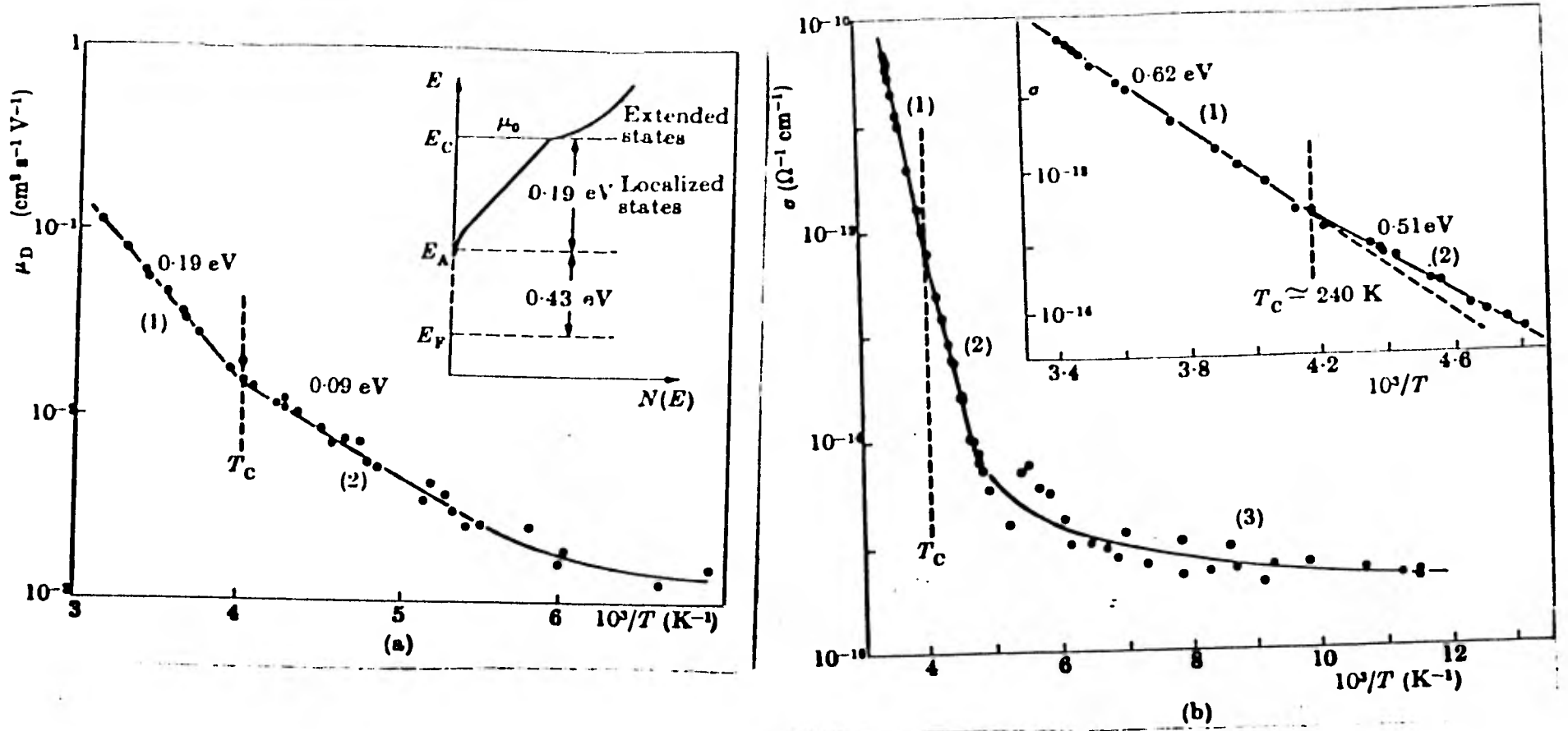


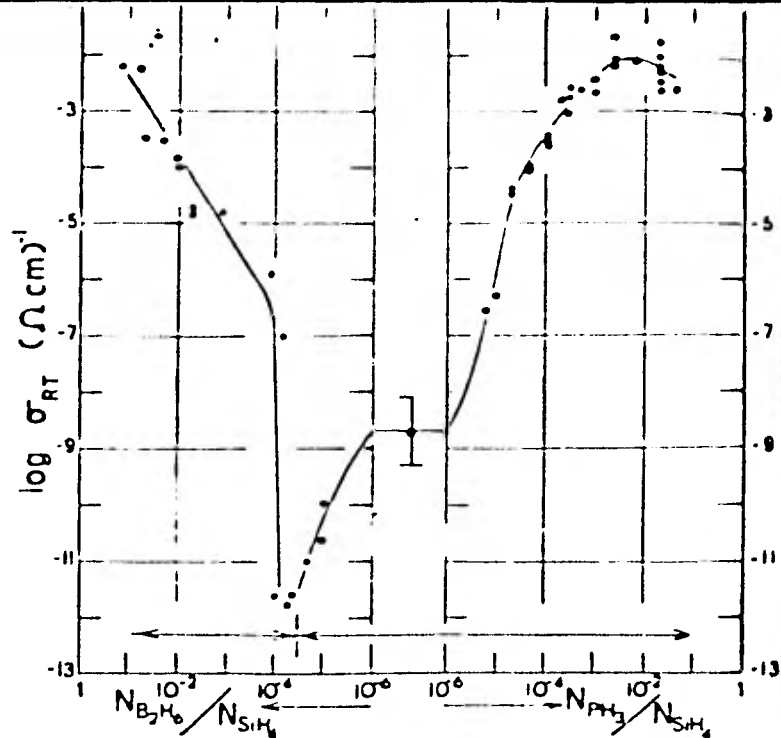
Figura 3.8 Dependencia de la temperatura de (a) la movilidad de desplazamiento μ_D y (b) la conductividad σ en una película de silicio obtenida por descarga gaseosa.

Los experimentos realizados con la introducción
 Inicialmente se pensaba que casi no era posible "envenenar" a los semiconductores amorfos, porque la gran cantidad de enlaces sueltos presentes ^{actúan} como trampas. En 1975 Spear y LeComber ^{publicaron un artículo en el que lograron ese objetivo mezclando fosfina (PH₃) con silano (SiH₄), obteniendo las películas por descarga gaseosa. La explicación que se da es que los átomos de hidrógeno eliminan las ligaduras libres formando enlaces con los silicios y permiten que los electrones adicionales del fósforo contribuyan a aumentar la conductividad. Posteriormente se vió que también se pueden introducir impurezas de boro y arsénico mezclando diborano (B₂H₆) o arsina (AsH₃) con silano. En la fig. 3.9 se ilustra la dependencia de la conductividad a temperatura ambiente para distintas proporciones de gases.}

Control de la película anterior

de impurezas en "nar" a los semiconductores amorfos, porque la gran cantidad de enlaces sueltos presentes actúan como trampas. En 1975 Spear y LeComber publicaron un artículo en el que lograron ese objetivo mezclando fosfina (PH₃) con silano (SiH₄), obteniendo las películas por descarga gaseosa. La explicación que se da es que los átomos de hidrógeno eliminan las ligaduras libres formando enlaces con los silicios y permiten que los electrones adicionales del fósforo contribuyan a aumentar la conductividad. Posteriormente se vió que también se pueden introducir impurezas de boro y arsénico mezclando diborano (B₂H₆) o arsina (AsH₃) con silano. En la fig. 3.9 se ilustra la dependencia de la conductividad a temperatura ambiente para distintas proporciones de gases.

Figura 3,9 Conductividad a temperatura ambiente del silicio amorfo tipo n y p como función de la composición con fosfina (PH_3) y diborano (B_2H_6) de muestras de descarga gaseosa.



La fórmula clásica para el coeficiente Hall $R = 1/nec$ se desvía mucho de los resultados experimentales que se observan en los materiales amorfos en los siguientes casos:

i) Cuando la densidad de estados en el nivel de Fermi es menor en el caso desordenado que en el cristalino, pero los estados no son localizados o cuando los electrones "localizados" se excitan y saltan arriba de un borde de movilidad Friedman encontró que la movilidad Hall se puede expresar por []

$$\mu_H = \text{cte.} \cdot B N(E_{cr}) \quad . \quad 9$$

donde B es el ancho de la banda cristalina, y $N(E_{cr})$ la densidad de estados en el borde de movilidad. Según Friedman, el coeficiente Hall siempre debía ser negativo. En ocasiones se observan coeficientes positivos, que Emin explicó [] suponiendo que los electrones transitan entre estados de orbitales no ligados (antibonding) en anillos nones.

ii) Cuando la conducción es por "saltos" de electrones de energías cercanas al nivel de Fermi a los bordes de las bandas de valencia y conducción, la interferencia entre las funciones de onda y la interacción con los fonones dan la siguiente relación

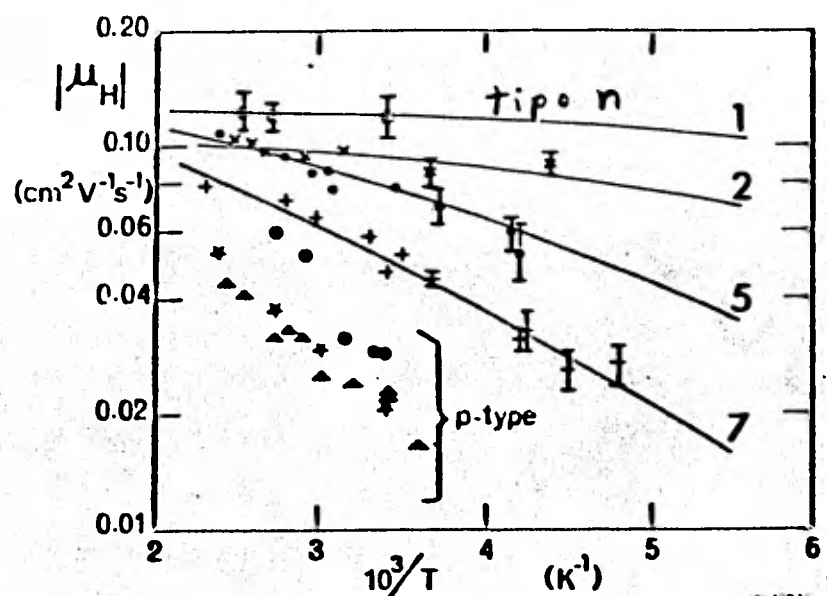
¿que es un polarón?
 μ_H para polarones

$$\mu_H = \text{cte.} \cdot T^{-3/2} \exp(-\frac{1}{3} W_H/kT)$$

donde W_H es la energía de activación. Si los saltos se realizan entre dos estados localizados, no existe aún una fórmula, solamente se sabe que la movilidad es extremadamente pequeña.

En la figura 3.10 se muestra la ^{grupos de la} movilidad de Hall contra el inverso de la temperatura para distintas muestras envenenadas de silicio amorfo. Las curvas se obtuvieron ajustando expresiones teóricas semejantes a 3.9 y 3.10, suponiendo que a altas temperaturas los estados son extendidos cerca del borde de movilidad y a bajas temperaturas la conducción es entre estados localizados en una banda donadora.

Figura 3.10 Dependencia respecto a la temperatura de la movilidad de Hall en muestras de silicio amorfo. Las curvas corresponden a silicio tipo n y las de abajo al tipo p.



En las ecuaciones 3.3 y 3.4 se introduce una conductividad metálica mínima que lleva implícita una de las características eléctricas más impactantes de los semiconductores amorfos: que si la energía de Fermi F y el borde de movilidad E_{cr} cambian, de tal manera que $E_{cr} - F$ invierte su signo, entonces la conductividad tiende a un valor no nulo cuando la temperatura tiende a cero. Esto es equivalente a considerar que a bajas temperaturas un semiconductor amorfo se comporta como un metal! A este fenómeno se le conoce como transición de Anderson de tipo I. Si la conductividad a $T=0$ no es cero porque los estados, localizados inicialmente, se vuelven extendidos

En resumen, se ha visto que el desorden genera entre otras cosas, estados localizados, de manera que un amorfo forma una densidad - de estados continúa. El transporte de carga entre esos estados - es muy diferente del que se observa en un cristal, por lo que las propiedades eléctricas también difieren bastante -varios órdenes de magnitud- respecto al caso cristalino (al menos a bajas temperaturas). Ante las nuevas propiedades que tiene el silicio amorfo, cabe la posibilidad de encontrar aplicaciones que en el cristalino jamás se lograrían, por lo cual es necesario estudiar con mucho cuidado todas las propiedades que tiene y desarrollar teorías más completas y que den una descripción más detallada y real de los fenómenos observados. Con el fin de ver si es factible - usar un modelo simple que determine algunas propiedades del amorfo, en el próximo capítulo se trabaja un modelo unidimensional.

CAPITULO IV

EJEMPLO DE DESORDEN:

MODELO UNIDIMENSIONAL PARA LA TRANSMITANCIA

IV.1 DISTINTOS MODELOS EN UNA DIMENSION

En el capítulo I se habló de la importancia que tiene la dimensión de la red considerada sobre los resultados que se obtienen. Es natural que al empezar a trabajar en algún tema específico se busquen los modelos más simples que permitan formarse una idea cualitativa de algunas propiedades y características generales de interés. Comúnmente se recurre a modelos unidimensionales (cuando es posible) porque son fáciles de entender y manejar matemáticamente. La justificación de este hecho es que muchos de los aspectos "gruesos" ^{burdos} característicos de materiales poco desordenados se obtienen con modelos simples y que, a menudo, los problemas en una dimensión son más sencillos de resolver y tienen solución exacta; mientras que en dos [#] otras dimensiones la complejidad matemática aumenta y es raro encontrar soluciones exactas a los problemas.

Sin embargo, cuando se trabaja en una dimensión hay que tener presente que muchos fenómenos y detalles finos no pueden reproducirse, como por ejemplo que en un modelo unidimensional no ocurren transiciones de fase a temperatura finita no nula: un líquido no se puede enfriar, no existe la superconductividad, los ferromagnetos no se magnetizan. Esto sugiere que se deben analizar las propiedades que se desean estudiar para observar si dependen de las características estructurales del modelo considerado. Si eso ocurre se puede decir, en términos generales, que un modelo en una dimensión no describiría adecuadamente esas propiedades. En todos los demás casos, es decir cuando la estructura no es un parámetro importante, existe un modelo unidimensional que proporciona, al menos en forma burda, las características más generales.

En el problema específico que se tratará aquí, es conveniente

tener presente que no se puede distinguir matemáticamente entre el desorden substitucional de una aleación en una dimensión y los efectos que produce el espaciamiento aleatorio de los sitios en un líquido o vidrio unidimensional. Por eso, aún cuando no se espera que un modelo unidimensional proporcione datos cuantitativos reales, sirve de prueba para desechar modelos cuyos resultados vayan en contra del experimento.

No obstante las simplificaciones que se hacen, generalmente el problema unidimensional no es por demás sencillo, como se puede ver resolviendo el modelo de Ising en una dimensión para un ferromagneto, pero tampoco es intratable.

En el estudio teórico de los sistemas desordenados unidimensionales, se hace un promedio estadístico sobre el conjunto de posibilidades de distintas estructuras aleatorias, que se denomina ensemble. Esencialmente hay dos tipos de procedimientos que se utilizan para trabajar el ensemble. Un procedimiento consiste en investigar al ensemble analíticamente, como por ejemplo estableciendo ecuaciones integrales para las funciones de probabilidad de distribución de las variables aleatorias presentes en el sistema y resolviéndolas. El otro procedimiento es más bien de tipo computacional, se trata de estudiar uno o varios ejemplos tipo del sistema de interés considerando éste tan grande como lo permitan las limitaciones de la computadora usada; por supuesto no se obtiene ninguna expresión analítica por este método, pero se pueden calcular algunas propiedades con el grado de precisión deseado.

Para resolver un problema unidimensional en general lo más importante es encontrar los eigenvalores y los eigenvectores del sistema independientemente de que sea ordenado o no lo sea.

Puesto que una ecuación de Schrodinger en una dimensión es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden con una sola variable, entonces sólo puede haber dos soluciones linealmente independientes en cualquier punto dentro o fuera de la red. Por tal motivo se puede pensar en relacionar las dos posibles soluciones en un punto o región con las de otro punto por medio de una matriz de dos por dos. Por conveniencia se escoge un punto por celda primitiva y a la matriz que relaciona las funciones de onda entre dos de esos puntos cercanos

se le llama matriz de transferencia, cuyo determinante es unitario su traza vale dos.

En un sistema desordenado, la matriz de transferencia entre celda y celda varía casi aleatoriamente porque los elementos de matriz dependen de variables aleatorias. La única restricción que se impone es que las funciones de onda y sus derivados sean continuas, lo cual implica que las fases de las funciones de onda en los extremos de dos celdas contiguas coincidan. El producto de todas las matrices describe la propagación de las excitaciones a través de la cadena desordenada.

IV.2 DENSIDAD DE ESTADOS Y BRECHAS DE ENERGIA

En el año de 1930 salió a la luz un artículo de Kronig-Penney [] según el cual aparecen bandas de energías "prohibidas" y "permitidas" debido a la presencia de un potencial periódico. Este artículo abrió el paso de numerosas investigaciones sobre redes periódicas. El siguiente paso después de que ya se conocía el comportamiento de las ondas en una red periódica fue observar los efectos de ligeras desviaciones respecto a la periodicidad, como por ejemplo la presencia de una impureza. Los resultados mostraron que además de cambios en la amplitud y fase de las eigenfunciones, aparecen estados localizados.

El estudio formal de modelos matemáticos de aleaciones lo iniciaron Saxon y Hutner, con un modelo en el que se considera el acoplamiento entre impurezas y [#]de sus resultados conjeturan que los niveles de energía que están "prohibidos" en dos sustancias A y B también son prohibidos en todas las aleaciones de A y B. Posteriormente Luttinger ^{lo confirmó esa conjetura} [] ^{para ese modelo} pero se observó que no para todas las cadenas binarias es válida esa conjetura sino que depende del tipo de potenciales escogidos. Este último detalle es importante porque si fuese cierto se podría saber cuándo una aleación de aislantes va a ser aislante y cuando metálica.

Para cadenas en las que el desorden es entre todos los potenciales hay tres casos a considerar; que el espaciamiento entre los potenciales no sea constante y los potenciales sean iguales; que el espaciamiento sea el mismo pero los potenciales distintos o que ambos varíen al azar.

El primero corresponde al caso de un líquido o gas monoatómico el segundo es una generalización del modelo de Anderson y el tercero es la posibilidad más general en una cadena desordenada. Los dos primeros son los más estudiados por ser más simples.

Con un modelo tipo líquido con funciones delta, Borland mostró que si los potenciales atómicos son suficientemente fuertes, el desorden únicamente angosta las brechas respecto a la cadena regular. Posteriormente Dean [82] y Agacy [83] mostraron que cuando las constantes de acoplamiento entre átomos adyacentes difiere mucho, desaparece la brecha de energías entre las bandas de valencia y conducción.

Aprovechando la propiedad de la ecuación de Schrodinger de que la energía aumenta conforme mayor es el número de "nodos" de la función de onda se pueden numerar los estados de un sistema y por lo tanto se puede calcular la densidad de estados

$$D(E) = dN(E)/dE \quad 4.1$$

donde

$$N(E) = \lim_{N \rightarrow \infty} n(E)/N \quad 4.2$$

$n(E)$ = núm. de estados con energía menor que E

N = número de átomos

es la función de densidad de estados integrada.

En realidad, esta última es más utilizada porque es continua mientras que $D(E)$ puede no serlo. Usando la hipótesis de ergodicidad (en un estado estacionario el promedio temporal es igual al promedio sobre el ensemble) se puede evaluar como la integral sobre las variables aleatorias (dígase por ejemplo, separación de los sitios y fases de las funciones en cada celda) introduciendo una probabilidad de distribución sobre los sitios $P(\xi)$ y otra sobre la diferencia de fases $W(\varphi)$ tal que [33]

$$N(E) \propto \iint P(\xi) W(\varphi, E) \langle \theta_{11}(E) - \theta_2(E) \rangle d\xi d\theta \quad 4.3$$

satisfaciendo una condición de autosuficiencia

$$W(\varphi, E) = \int P(\xi) W(\theta - \langle \theta_{11} - \theta_2 \rangle) d\xi \quad 4.4$$

autosuficiencia

Este método fue creado por Dyson [34] y simplificado por Schmidt [35] y sirve como prueba para cualquier fórmula analítica o resultado de un cálculo de Monte Carlo efectuado.

Cuando la función de distribución del parámetro ξ es una función continua no es necesario estrictamente resolver la ecuación 4.4, es posible aproximar la densidad local por [33]

$$N(E_i) = \int P(\bar{\xi}_L) D_0(E, \bar{\xi}_L) d\bar{\xi}_L \quad 4.5$$

donde $\bar{\xi}_L$ es el espaciamento promedio en el intervalo L y D_0 es la densidad espectral de una cadena perfecta de separación $\bar{\xi}_L$.

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran el espectro de una cadena unidimensional de osciladores armónicos obtenida por métodos y, autores distintos y la densidad espectral integrada de una cadena desordenada cuyas constantes de fuerza tienen una función de distribución exponencial.

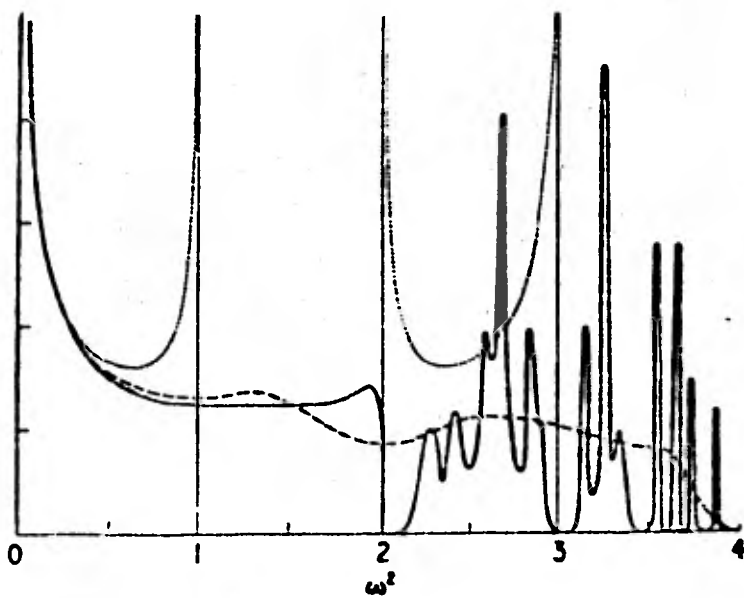


Fig. 4.1 Densidad de los eigenvalores obtenida por i) el método de Dean-Schmidt (línea continua); ii) aproximación de momentos (línea a trazos); iii) cadena diatómica ordenada (línea punteada). [33]

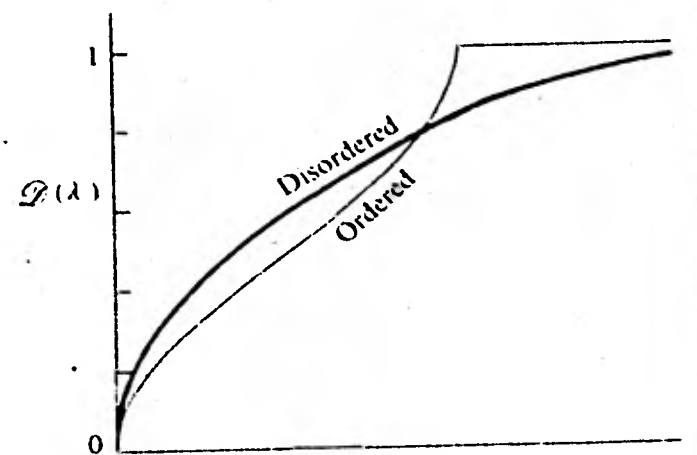


Fig. 4.2 Densidad espectral integrada de una cadena desordenada con distribución exponencial en sus constantes de fuerza (línea gruesa) y de una cadena ordenada (línea delgada)

[33]

Nótese en la fig. 4.2 que la cadena desordenada muestra un borde que es una singularidad de Van Hove, mientras que en la desordenada no se observa.

IV.3 LOCALIZACION DE EIGENFUNCIONES

Como ya se ha dicho en capítulos anteriores, la localización es un fenómeno característico de los sistemas desordenados. Mott y Twose en 1961 [86] mostraron en su modelo que prácticamente todos los modos normales de vibración y eigenfunciones de una cadena unidimensional tipo líquido son localizados. Este hecho ^{se había mencionado} fue confirmado computacionalmente por Dean [82] . Sin embargo (ver fig. 4.3). Sin embargo, se ha demostrado que se puede hablar de localización estrictamente sólo cuando la cadena es infinita y aún no se ha demostrado que en cualquier cadena unidimensional todos los modos son localizados [87]

Fig. 4.3 Envolventes de las amplitudes de eigenfunciones típicos en una red unidimensional desordenada de osciladores armónicos.

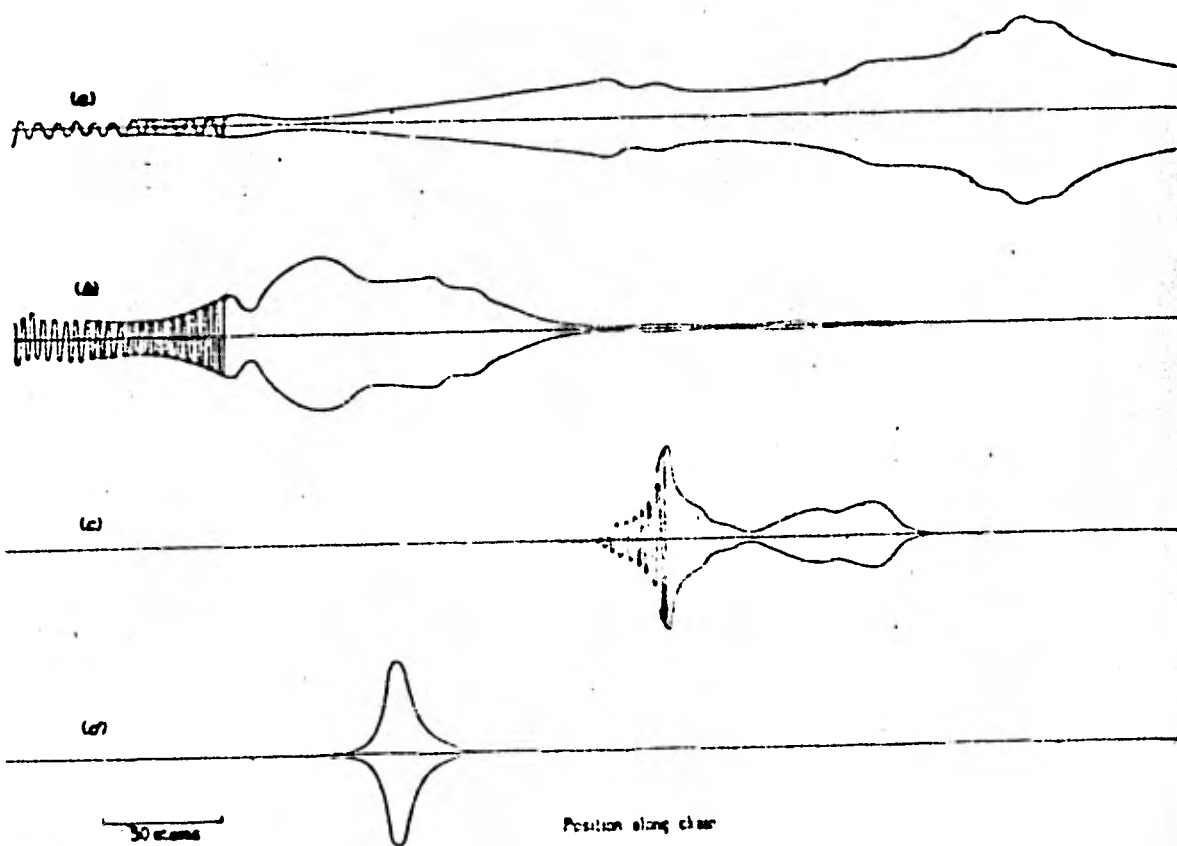


Figure 2. Envelopes of atomic amplitudes for typical eigenvectors ((a) 128th, (b) 224th, (c) 288th, (d) 368th in order of increasing frequency) for a chain of 512 atoms in which the distribution of force constants is of the form (30), with $\gamma_a = 1$, $\gamma_b = 1\frac{1}{2}$. The fluctuations of individual atomic displacements are indicated to the left of the envelopes in (a), (b) and (c).

La idea básica de la localización es fácil de entender en el modelo de Mott y Twose. Se aprovecha la ocasión para hacer notar algunos

detalles por los que aún existen dudas sobre la localización.

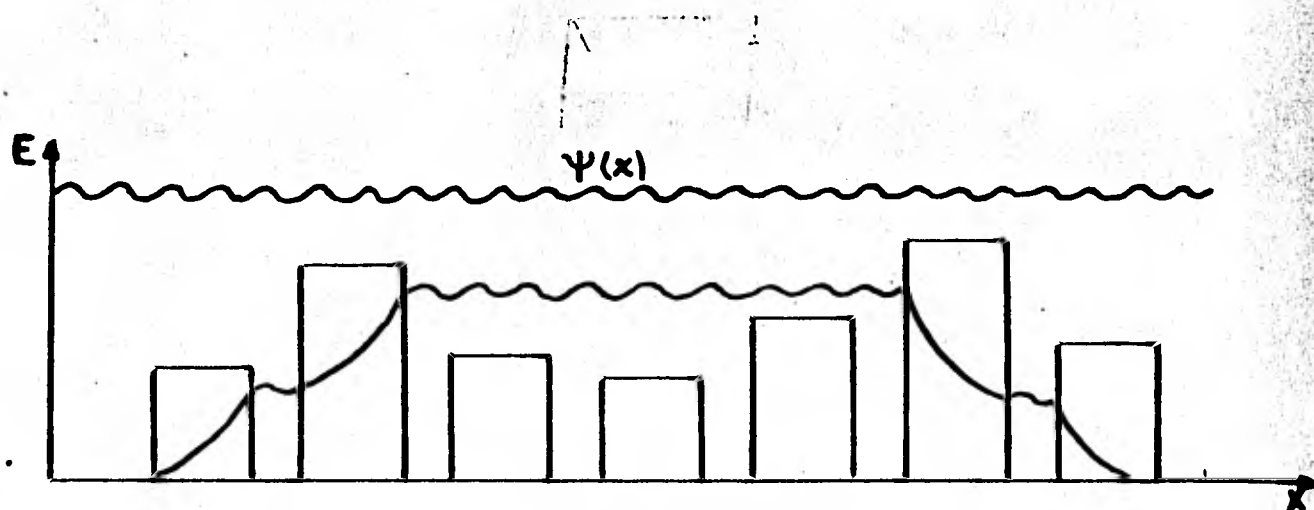
La función de onda de un electrón que incide en una barrera, es de la forma (en el interior de la barrera)

$$\psi(x) = A e^{kx} + B e^{-kx}$$

4.6

Para una solución física de un sólo potencial A es cero, pero cuando hay muchos de ellos puede ser diferente de cero y en realidad para muchos valores de la fase [86] la solución crece exponencialmente; como la fase cambia independientemente de celda a celda entonces se puede conjeturar que en la mayoría de las barreras habrá un crecimiento exponencial. Pero en el otro extremo la amplitud de la función de onda de una cadena infinita debe tender a cero, por lo que debe haber un sitio en el que la función decrece exponencialmente. Esto es equivalente a considerar dos ondas, una incidente por la izquierda y otra por la derecha que crecen exponencialmente hacia el interior de la cadena y se encuentran en algún punto intermedio con una fase tal que forman una sola función de onda [88] . Como se puede ver, de ese modelo y de varios otros que estudiaron Matsuda e Ishii [89] se presupone que la cadena es infinita, lo cual significa que sea válido en una cadena finita y además se consideran únicamente energías menores que los potenciales, pues es de esperar que si la energía de una onda incidente es mayor que el más grande de los potenciales (fig. 4.4) habrá valores para los cuales sea extendida (viaje por toda la cadena).

Figura 4.4 Onda incidente con energía mayor que la más grande de las barreras de potencial y una onda "atrapada" entre 2 potenciales.



La figura anterior puede servir para entender mejor la localización sin usar el modelo de Mott y Twose, pues si se considera una cadena infinita para cualquier energía menor que el potencial más grande V_{\max} , se observará que la onda decrece exponencialmente y queda confinada en una región del espacio, de manera que para una energía dada si una función es localizada, todas lo son o análogamente si son

extendidas.

Igualmente de ese dibujo se puede ver la relación directa entre el coeficiente de transmisión y el factor de decaimiento exponencial α pues mientras mayor es α , menor es el porcentaje de ondas -- transmitidas en esa región.

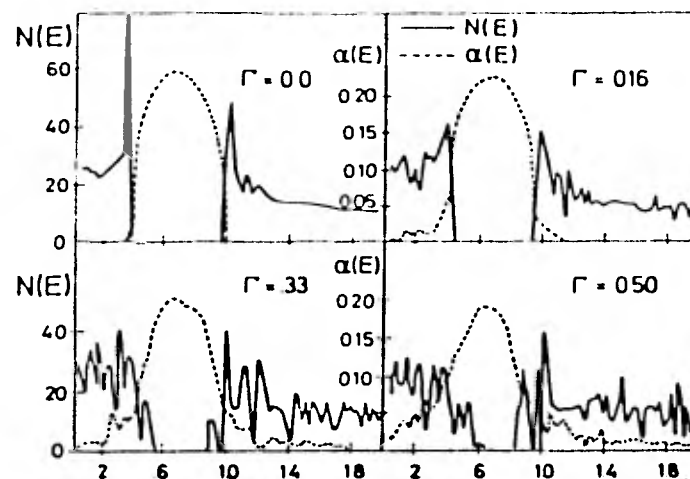
Un parámetro que mide el grado de localización de las eigenfunciones es la longitud de localización $L(E)$ que es proporcional al inverso del coeficiente de decaimiento exponencial. Desarrollos analí-
 ticos de $L(E)$ para varios modelos y en casi todo el intervalo de ener-
 gías y de frecuencias hechos por Hirota [90] confirman que los es-
 tados son localizados ($L(E) > 0$), y que la longitud de localización es
 proporcional a la varianza de las variables aleatorias del sistema en
 particular. Además las expresiones para $L(E)$ sugieren que los eigen-
 estados están más localizados en las cercanías de los bordes de las
 bandas de energías (dentro de la brecha) que en el centro.

Regresando a la cuestión sobre la localización de cadenas unidi-
 mensionales Leipold y Feuchtwang [91] obtuvieron que en las cadenas
 desordenadas la transmitancia es menor que en las ordenadas y las bre-
 chas son mayores, lo cual interpretan como que el porcentaje de esta-
 dos localizados es mayor en los sistemas desordenados, entendiendo por
 estado localizado aquél cuya ^{2"}transmisibilidad es casi nula, sin embar-
 go hay que estar conscientes de que su cadena es finita y no está de-
 finido un estado localizado, también encuentran que los estados exten-
 didos no se "mezclan" con los localizados, sino que unos y otros están
 separados y ocupan regiones distintas.

Shevick estudió el comportamiento dinámico de la densidad de -
 carga de paquetes de onda. [92] Sus resultados (fig. 4.5) muestran que -
 aún cuando persiste la brecha aparecen estados localizados formando
 "colas" en la brecha y que el grado de localización es mayor a mitad
 de la brecha.

Figura 4.5

Densidad de estados $N(E)$ (línea continua) y grado de localización $\alpha(E)$ (línea punteada) de una cadena desordenada.



De los párrafos anteriores se puede concluir que aun cuando los cálculos teóricos parecen indicar que todos los eigenestados están localizados, al menos para energías menores que los potenciales, no se puede dar por hecho que eso sea cierto, sino que es más lógico pensar que la localización dependa del grado de desorden presente en cada red específica.

IV.4 MODELO UNIDIMENSIONAL DE TRANSMISION EN UN SISTEMA DESORDENADO

A continuación se presentará un modelo muy simple de barreras de potencial cuya altura es varia aleatoriamente con una distribución gaussiana alrededor de cierto valor V_0 constante; la distancia entre dos potenciales contiguos ^{se} mantiene constante con el propósito de simular el hecho de que en el silicio amorfo la distancia interatómica prácticamente no varía. La desviación estándar de la distribución gaussiana corresponde a un octavo la altura del potencial promedio V_0 ; esta desviación se escogió así teniendo en mente el modelo de Anderson, en el que la existencia de la brecha depende de que la variación en el potencial local no sea muy grande y que, según se sabe en materiales amorfos como los silicatos se observan brechas de energía, es decir el desorden no es muy grande.

En el conocido artículo de Kronig y Penney hay un resultado no tan conocido sobre la reflexión en una cadena de potenciales: el coeficiente de reflexión es unitario -hay reflexión total- en los valores de energía correspondientes aproximadamente a las regiones de las brechas espectrales y es menor que la unidad en las demás regiones.

Posteriormente Pschenichnov [93] publicó un tratamiento más detallado referente a la transmisión de barreras de potencial --

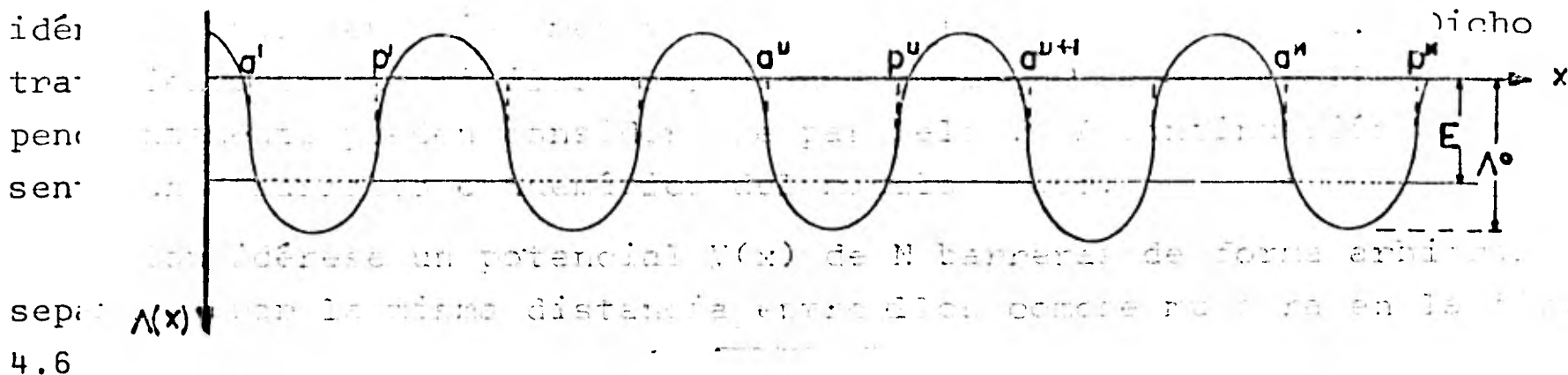


Fig. 4.6 Campo de potencial $V(x)$ con N barreras separadas por distancias idénticas.

Para energías # menores que la altura de potencial V_0 , la función de onda es de la forma:

$$\psi(x) = \begin{cases} C_n \exp(-i \int_{b_n}^x q dx') + D_n \exp(i \int_{b_n}^x q dx') & \text{si } b_n < x < a_{n+1} \\ A_n \exp(-i \int_{a_n}^x q dx') + B_n \exp(i \int_{a_n}^x q dx') & \text{si } a_n < x < b_n \end{cases} \quad 4.7$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$; $q = \sqrt{2\mu[E - V(x)]}/\hbar$; a_n y b_n son los puntos de inflexión del potencial y μ es la masa efectiva de la partícula.

Extendiendo esta función a la región del $(n+1)$ -ésimo pozo de potencial se obtiene una expresión en términos de los coeficientes anteriores [93] que se puede expresar en forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} C_n \\ D_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\sigma_n} (e^{\sigma_{n+1}} + \frac{1}{4} e^{-\sigma_{n+1}}) & i e^{i\sigma_n} (e^{\sigma_{n+1}} - \frac{1}{4} e^{-\sigma_{n+1}}) \\ -i e^{-i\sigma_n} (e^{\sigma_{n+1}} - \frac{1}{4} e^{-\sigma_{n+1}}) & e^{i\sigma_n} (e^{\sigma_{n+1}} + \frac{1}{4} e^{-\sigma_{n+1}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{n+1} \\ D_{n+1} \end{pmatrix} \quad 4.8$$

$$= \vec{A}_{n+1} \begin{pmatrix} C_{n+1} \\ D_{n+1} \end{pmatrix}$$

donde

$$\sigma_{n+1} = \hbar^{-1} \int_{a_{n+1}}^{b_{n+1}} |q| dx \quad 4.9.a$$

$$\sigma_n = \hbar^{-1} \int_{b_n}^{a_{n+1}} q dx \quad 4.9.b$$

Aplicando sucesivamente la ec. 4.8 hasta N veces se obtiene:

$$\begin{pmatrix} C_n \\ D_n \end{pmatrix} = \bar{A}_N \cdots \bar{A}_n \cdots \bar{A}_1 \begin{pmatrix} C_0 \\ D_0 \end{pmatrix} = \bar{A}^{(N)} \begin{pmatrix} C_0 \\ D_0 \end{pmatrix} \quad 4.10$$

donde C_0 y D_0 son los coeficientes de las ondas iniciales que viajan a la izquierda y a la derecha respectivamente y C_N y D_N los coeficientes de las que se reflejan y transmiten.

Si no existe ninguna onda incidente por la izquierda ($C_0=0$) el coeficiente de transmisión T queda determinado por

$$T = |D_N/D_0|^2 = |(A_{22}^{(N)})^{-1}|^2 \quad 4.11$$

don $A_{22}^{(N)}$ el elemento de la matriz $\bar{A}^{(N)}$ de la columna 2 y renglón 2.

Cuando los potenciales son periódicos de altura constante y de forma cuadrada, la matriz A está dada para energías menores que el potencial por la expresión

$$A_n = \begin{pmatrix} e^{ikb} [\cosh(qb) + i \frac{\epsilon}{2} \sinh(qb)] & \frac{i\eta}{2} e^{-ikm} \sinh(qb) \\ -\frac{i\eta}{2} e^{ikm} \sinh(qb) & e^{ikb} [\cosh(qb) - i \frac{\epsilon}{2} \sinh(qb)] \end{pmatrix} \quad 4.12$$

donde $m = b + 2nl + \delta$; b = ancho del potencial, l = períodos, δ = distancia del origen al primer potencial, $k = \sqrt{2\mu E}/\hbar$, $\epsilon = q/k - k/q$

$\eta = q/k + k/q$, $q = \sqrt{2\mu(V-E)}/\hbar$ (ver fig. 4.7)

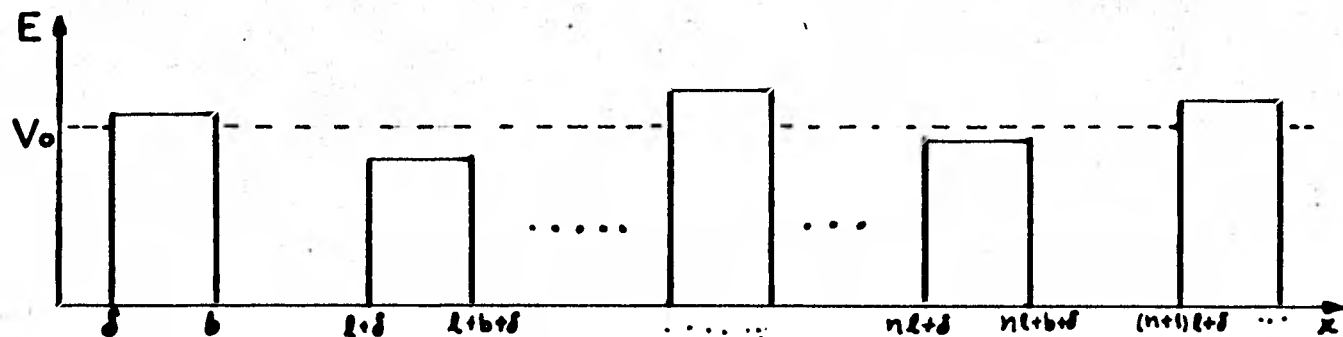


Fig. 4.7 Pozos de potencial cuadrados de altura variable, arreglados en forma periódica.

Pschenichnov obtuvo una expresión para el coeficiente de trans

mición que aplicado el caso anterior es:

$$T(E) = \begin{cases} \left[\cos^2(Nu) + \frac{\sin^2(Nu)}{\sin^2(u)} \sin^2(kl - kb) (e^{qb} + \frac{1}{4} e^{-qb})^2 \right]^{-1} & \text{si } \cos^2 u \leq 1 \\ \left[\cosh^2(Nu) + \frac{\sinh^2(Nu)}{\sinh^2(u)} \sin^2(kl - kb) (e^{qb} + \frac{1}{4} e^{-qb})^2 \right]^{-1} & \text{si } \cosh^2 u > 1 \end{cases} \quad \begin{matrix} 4.13.a \\ 4.13.b \end{matrix}$$

donde $\cos u = (e^{qb} + \frac{1}{4} e^{-qb}) \cos(kl - kb)$
donde $\cosh u = (e^{qb} + \frac{1}{4} e^{-qb}) \cos(kl - kb)$

la expresión 4.13.a permite analizar que si $u = n\pi/N$ $n=1,2,\dots,N-1$ la transmisibilidad de las N barreras coincide con la de una sola y la transmisibilidad es muy cercana a 1, sin embargo, en un intervalo de 0 a 2π las funciones $\cos(Nu)$ y $\sin(Nu)$ tienen N máximos y N mínimos (es decir la función oscila ~~mucho~~ ^{N veces}).

Cuando la altura de los potenciales no es constante sino que varían aleatoriamente satisfaciendo cierta distribución de probabilidad, la matriz resultante A^N no se puede expresar fácilmente por una expresión analítica, por lo que mejor se real el cálculo por computadora para compararla con los mismos cálculos hechos para una cadena regular de características semejantes.

Con el objeto de que este ejercicio computacional tenga alguna aplicación, se utilizaron datos correspondientes aproximadamente a los del silicio:

Período: l (constante de la red del Si) $\approx 5.4 \text{ \AA}$

altura promedio del potencial: V_0 (ancho de la brecha) $\approx 1.7 \text{ e.v}$

variación en la altura del " : V (cambio en la energía de enlace)
 $\approx 0.25 \text{ e.v} - 15\%V_0$.

ancho del potencial: b (diámetro de alcance de fuerte interacción)
 $\approx 2 \text{ \AA}$

El programa que se corrió para la red de los potenciales aleatorios se lista en el apéndice 1. Lo que básicamente hace este programa es calcular la matriz de transferencia, que para energías menores - que el potencial local está representado por la ecuación 4.12 y para energías mayores es igual a:

$$\vec{A}_n = \begin{pmatrix} e^{ikb} [\cos(q'b) - i(q'/k + k/q') \sin(q'b)] & i e^{-ikm} (q'/k - k/q') \sin(q'b) \\ -i e^{ikm} (q'/k - k/q') \sin(q'b) & e^{-ikb} [\cos(q'b) + i(q'/k + k/q') \sin(q'b)] \end{pmatrix} \quad 4.14$$

donde $q' = \sqrt{2\mu(E-V)}/\hbar$

Usando las ecuaciones 4.10 y 4.11 se calcula la matriz de transferencia total, es decir la matriz que relaciona los coeficientes de las funciones de onda incidentes y reflejadas.

En el caso de la red periódica, los elementos de las matrices para potenciales distintos difieren a lo más en un factor de fase que depende la posición espacial del potencial y para una energía dada siempre se usa la misma matriz (expresiones 4.12 ó 4.13 según sea menor o mayor la energía que el potencial). Sin embargo, cuando se intenta describir la transmitancia en la red aleatoria es conveniente tener presente que se debe hacer un promedio estadístico sobre varias redes aleatorias diferentes y que hay ciertos valores de la energía de una onda para los cuales existen algunos potenciales más energéticos y otros menos, por lo cual se contempla en el programa la posibilidad de una u otra expresión para las matrices, según sea el caso. Esto se logra introduciendo la variable VNEA que es la diferencia entre la altura del potencial $V(N)$ y la energía de la onda EA, tal que dependiendo de si es positiva o negativa se utiliza una u otra matriz. Las unidades de la energía en dicho programa están dadas en $\hbar^2/2ma^2$, donde " \hbar " es $1/2\pi$ veces la constante de Planck; " m " es la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción del silicio, cuyo valor es aproximadamente 1.08 veces la masa del electrón (m_0); " a " es la constante de la red del silicio - 5.4 Å. Haciendo los cálculos, estas unidades resultan ser equivalentes a aproximadamente un octavo de electrón-volt. Transformadas la unidades en electrón-volts, el intervalo de energías considerado fue de 0 a 10 ev, que es aproximadamente cinco veces la altura del potencial promedio; el incremento es 1/125 ev.

La subrutina GGNML que genera los números aleatorios RAN(N) tiene una distribución gaussiana con desviación estándar unitaria y forma parte de los programas estadísticos hechos en el IIMAS, y es posible cambiar la serie de números aleatorios generales alterando el valor de "DSEED".

El número de potenciales considerados es 200 y se analizó la transmitancia para 1, 50, 100 y 200 potenciales. Los resultados se muestran en las gráficas 4.8, 4.9 y 4.10.

La concordancia con los resultados que aparecen en la literatura [] es perfecta para un sólo potencial en el caso cristalino. Para la red periódica en la que hay varios potenciales se observa la presencia de bandas espectrales de energías prohibidas y permitidas. Como nuestro modelo confirma y cumple resultados ya conocidos, es lógico pensar que también proporcione resultados concordantes en otros casos.

El análisis del efecto del número de potenciales en la red ordenada muestra que la primera banda de transmisión decrece conforme se aumenta el número de potenciales y las primeras dos "brechas" se ensanchan y adquieren una forma más rectangular. Eso puede significar que si se hace tender a infinito el número de potenciales la primera banda se haga muy pequeña o desaparezca y las bandas sean de forma perfectamente rectangular semejante al modelo de Kronig y Penney. En todas las gráficas para varios potenciales se observa una gran cantidad de oscilaciones en la transmitancia entre valores cercanos de la energía. Sin embargo, estas oscilaciones se explican fácilmente tomando en cuenta que el número de potenciales es muy reducido (200) y por lo tanto no se puede esperar que sus resultados sean exactamente iguales a los obtenidos para una cadena infinita. Además esas oscilaciones concuerdan con el resultado de Pschenichnov, de que la transmitancia para N potenciales tiene involucrado un factor que ^{es un} va como $\cos [N(u)]$ y eso significa que en un intervalo en el que vaya de 0 a 2π la función oscila N veces de manera que cuando N tiende a infinito, aumenta el número de oscilaciones por intervalo, pero decrece la amplitud; así si $N = \infty$ no hay oscilaciones porque $N(u)$ nunca es un múltiplo de $2\pi/N$ salvo en cero e infinito. Esto indica que mientras mayor número de potenciales se considere, mejor es el valor de la transmitancia y por ello sólo se menciona el caso aleatorio para 200 potenciales.

Aunque parezca redundante, es necesario recordar que no se puede hablar rigurosamente de estados localizados, al menos no como se han definido hasta ahora, cuando la red es finita. Si no se habla de estados localizados en sentido riguroso, sino que se entiende por estado localizado a un estado ligado y haciendo cero cualquier valor de la transmitancia menor que 1×10^{-5} , entonces se puede decir que la concentración de estados localizados es mayor en la red desordenada que en la ordenada, porque las zonas en las que no se observa transmitancia son más anchas en la primera que en la segunda. En esos mismos tér-

menos es posible considerar que eso es indicio de que la brecha en el silicio amorfo es mayor que en el silicio cristalino como consecuencia del desorden. Si se cambian los valores considerados para el silicio a los de otro material; un resultado similar se obtiene y mientras más desordenada sea la red -es decir mayor sea la variación en la altura de los potenciales- mayor es la brecha del sistema desordenado. Con esta idea sería fácil pensar que un material con una estructura muy desordenada se comportaría como un aislante, pero no se ha tomado en cuenta que en tres dimensiones aparece una gran cantidad de estados en el interior de la brecha, que contribuyen al transporte de carga y por eso no tiene que ser necesariamente un aislante aunque su conductividad disminuya bastante.

Una consecuencia notable que introduce el desorden es la desaparición de la primera banda de transmisión y la disminución de la transmitancia en las otras bandas, especialmente en las de bajas energías, de tal forma que la transmisibilidad sólo es apreciable para valores mayores que el potencial promedio. Ambos fenómenos pueden explicarse pensando en que la distribución gaussiana hay una probabilidad de aproximadamente 1% de encontrar al menos un potencial cuya altura exceda en 35% la altura del potencial promedio y así sucesivamente se puede hallar la probabilidad de que la altura de un potencial sea aún mayor, que está relacionada con la probabilidad de que las ondas incidentes con energías mayores que V_0 sean menos a más dispersadas, haciendo un promedio sobre 40 redes distintas, el resultado es que si hay un potencial cuya altura excede 2.4 ev que reduce grandemente la transmisibilidad para energías menores.

Antes de finalizar el capítulo, se debe aclarar que nuestro modelo adolece en sí de muchos defectos. El más importante es que no puede reproducir el desorden de un amorfo porque la variación en el potencial es equivalente a variar la masa efectiva, es decir se trata de un modelo con desorden sustitucional en el que los sustituyentes son isótopos del mismo elemento. Aunque también podría decirse que la variación en el potencial es causada por la variación en el ángulo de enlace entre átomos adyacentes, pero no se puede hablar de ángulos en una red unidimensional. Otra falla del modelo es que no considera que el material absorba parte de la radiación porque el vector de onda incidente es el mismo que el transmitido (de no ser así aparecerían más variables como resultado del factor de absorción). Además se ha supuesto que incide únicamente un electrón porque sólo se considera un factor de fase inicial.

Revisar las unidades del modelo

mición que aplicado el caso anterior es:

4.13.a

4.13.b

la expresión 4.13.a permite analizar que si $U = \dots$ $n=1,2,\dots,N-1$ la transmisibilidad de las N barreras coincide con la de una sola y la transmisibilidad es muy cercana a 1, sin embargo, en un intervalo de 0 a 2π las funciones $\cos(Nu)$ y $\sin(Nu)$ tienen N máximos y N mínimos (es decir la función oscila mucho).

Cuando la altura de los potenciales no es constante sino que varían aleatoriamente satisfaciendo cierta distribución de probabilidad, la matriz resultante A^N no se puede expresar tan fácilmente por una expresión analítica, por lo que mejor se realizó el cálculo por computadora para compararla con los mismos cálculos hechos para una cadena regular de características semejantes.

Con el objeto de que este ejercicio computacional tenga alguna aplicación, se utilizaron datos correspondientes aproximadamente a los del silicio:

Período: l (constante de la red del Si) $\approx 5.4 \text{ \AA}$

altura promedio del potencial: V_0 (ancho de la brecha) $\approx 1.7 \text{ e.v}$

variación en la altura del " : V (cambio en la energía de enlace)
 $\approx 0.25 \text{ ev} - 15\%V_0$.

ancho del potencial: b (diámetro de alcance de fuerte interacción)
 $\approx 2 \text{ \AA}$

El programa que se corrió para la red de los potenciales aleatorios se lista en el apéndice 1. Lo que básicamente hace este programa es calcular la matriz de transferencia, que para energías menores - que el potencial local está representado por la ecuación 4.12 y para energías mayores es igual a:

4.14

donde

Usando las ecuaciones 4.10 y 4.11 se calcula la matriz de transferencia total, es decir la matriz que relaciona los coeficientes de las funciones de onda incidentes y reflejadas.

En el caso de la red periódica, los elementos de las matrices para potenciales distintos difieren a lo más en un factor de fase que depende la posición espacial del potencial y para una energía dada siempre se usa la misma matriz (expresiones 4.12 ó 4. según sea menor o mayor la energía que el potencial). Sin embargo, cuando se intenta describir la transmitancia en la red aleatoria es conveniente tener presente que se debe hacer un promedio estadístico sobre varias redes aleatorias diferentes y que hay ciertos valores de la energía de una onda para los cuales existen algunos potenciales más energéticos y otros menos, por lo cual se contempla en el programa la posibilidad de una u otra expresión para las matrices, según sea el caso. Esto se logra introduciendo la variable VNEA que es la diferencia entre la altura del potencial $V(N)$ y la energía de la onda EA, tal que dependiendo de si es positiva o negativa se utiliza una u otra matriz. Las unidades de la energía en dicho programa están dadas en $h^2/2ma$, donde "h" es 1/2 veces la constante de Planck; "m" es la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción del silicio, cuyo valor es aproximadamente 1.08 veces la masa del electrón (); "a" es la constante de la red del silicio - 5.4 Å. Haciendo los cálculos, estas unidades resultan ser equivalentes a aproximadamente un octavo de electrón-volt. Transformadas la unidades a electrón-volts, el intervalo de energías considerado fue de 0 a 10 ev, que es aproximadamente cinco veces la altura del potencial promedio; el incremento es 1/125 ev.

La subrutina GGNML que genera los números aleatorios RAN(N) tiene una distribución gaussiana con desviación estándar unitaria y forma parte de los programas estadísticos hechos en el IIMAS y es posible cambiar la serie de números aleatorios generales alterando el valor de "DSEED".

El número de potenciales considerados es 200 y se analizó la transmitancia para 1, 50, 100 y 200 potenciales. Los resultados se muestran en las gráficas 4.8, 4.9 y 4.10.

La concordancia con los resultados que aparecen en la literatura [] es perfecta para un sólo potencial en el caso cristalino. Para la red periódica en la que hay varios potenciales se observa la presencia de bandas espectrales de energías prohibidas y permitidas. Como nuestro modelo confirma y cumple resultados ya conocidos, es lógico pensar que también proporcione resultados concordantes en otros casos.

El análisis del efecto del número de potenciales en la red ordenada muestra que la primera banda de transmisión decrece conforme se aumenta el número de potenciales y las primeras dos "brechas" se ensanchan y adquieren una forma más rectangular. Eso puede significar que si se hace tender a infinito el número de potenciales la primera banda se haga muy pequeña o desaparezca y las bandas sean de forma perfectamente rectangular semejante al modelo de Kronig y Penney. En todas las gráficas para varios potenciales se observa una gran cantidad de oscilaciones en la transmitancia entre valores cercanos de la energía. Sin embargo, estas oscilaciones se explican fácilmente tomando en cuenta que el número de potenciales es muy reducido (200) y por lo tanto no se puede esperar que sus resultados sean exactamente iguales a los obtenidos para una cadena infinita. Además esas oscilaciones concuerdan con el resultado de Pschenichnov, de que la transmitancia para N potenciales tiene involucrado un factor que va como $\cos [N(\quad)]$ y eso significa que en un intervalo en el que vaya de 0 a 2π la función oscila N veces de manera que cuando N tiende a infinito, aumenta el número de oscilaciones por intervalo, pero decrece la amplitud; así si $N = \infty$ no hay oscilaciones porque nunca es un múltiplo de $2\pi/N$ - salvo en cero e infinito. Esto indica que mientras mayor número de potenciales se considere, mejor es el valor de la transmitancia y por ello sólo se menciona el caso aleatorio para 200 potenciales.

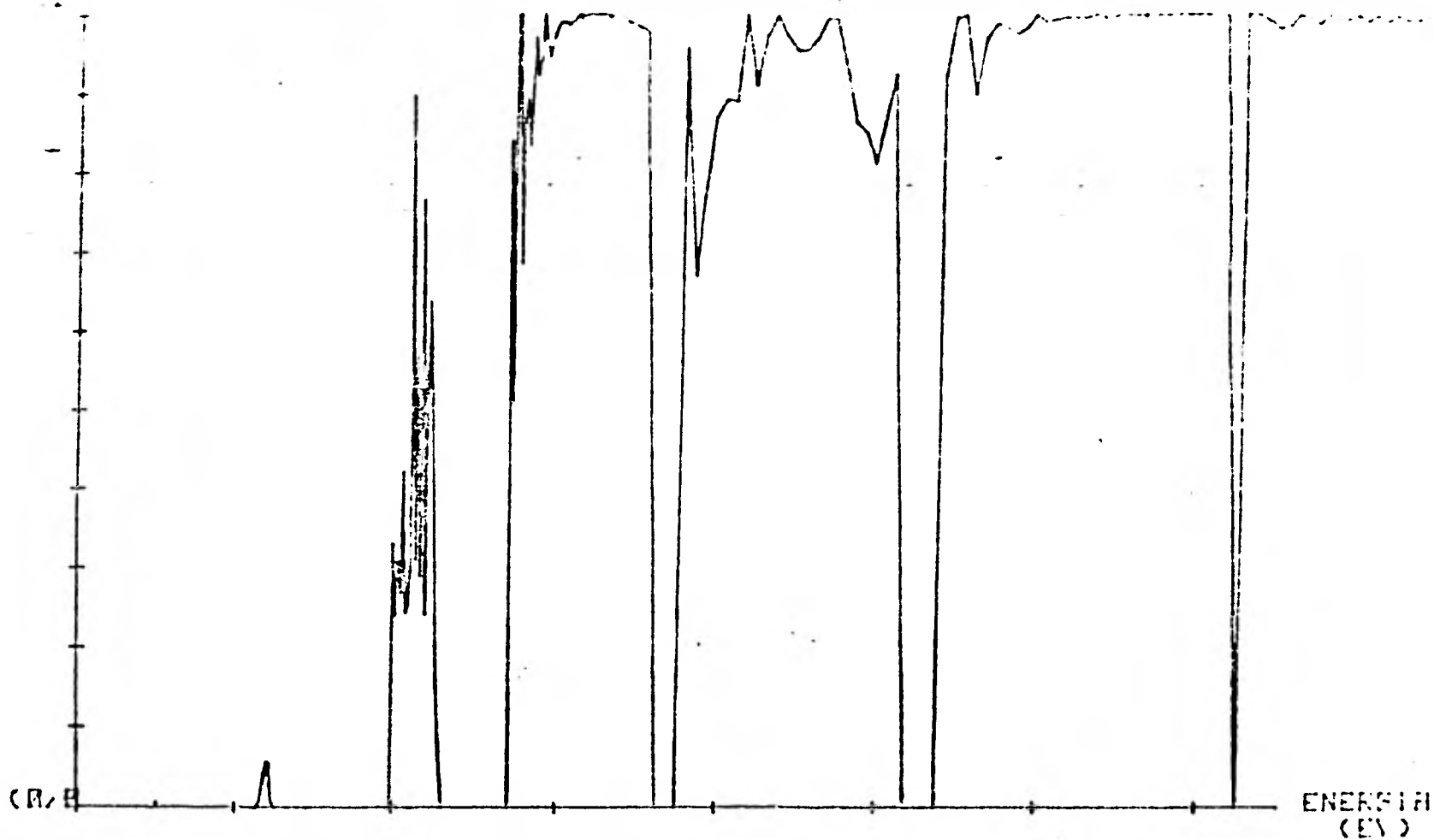
Aunque parezca redundante, es necesario recordar que no se puede hablar rigurosamente de estados localizados, al menos no como se han definido hasta ahora, cuando la red es finita. Si no se habla de estados localizados en sentido riguroso, sino que se entiende por estado localizado a un estado ligado y haciendo cero cualquier valor de la transmitancia menor que 1×10^{-5} , entonces se puede decir que la concentración de estados localizados es mayor en la red desordenada que en la ordenada, porque las zonas en las que no se observa transmitancia son más anchas en la primera que en la segunda. En esos mismos tér-

minos es posible considerar que eso es indicio de que la brecha en el silicio amorfo es mayor que en el silicio cristalino como consecuencia del desorden. Si se cambian los valores considerados para el silicio a los de otro material; un resultado similar se obtiene y mientras más desordenada sea la red -es decir mayor sea la variación en la altura de los potenciales- mayor es la brecha del sistema desordenado. Con esta idea sería fácil pensar que un material con una estructura muy desordenada se comportaría como un aislante, pero no se ha tomado en cuenta que en tres dimensiones aparece una gran cantidad de estados en el interior de la brecha, que contribuyen al transporte de carga y por eso no tiene que ser necesariamente un aislante aunque su conductividad disminuya bastante.

Una consecuencia notable que introduce el desorden es la desaparición de la primera banda de transmisión y la disminución de la transmitancia en las otras bandas, especialmente en las de bajas energías, de tal forma que la transmisibilidad sólo es apreciable para valores mayores que el potencial promedio. Ambos fenómenos pueden explicarse pensando en que la distribución gaussiana hay una probabilidad de aproximadamente 1% de encontrar al menos un potencial cuya altura exceda en 35% la altura del potencial promedio y así sucesivamente se puede hallar la probabilidad de que la altura de un potencial sea aún mayor, que está relacionada con la probabilidad de que las ondas incidentes con energías mayores que V sean menos a más dispersadas, haciendo un promedio sobre 40 redes distintas, el resultado es que si hay un potencial cuya altura excede 2.4 ev que reduce grandemente la transmisibilidad para energías menores.

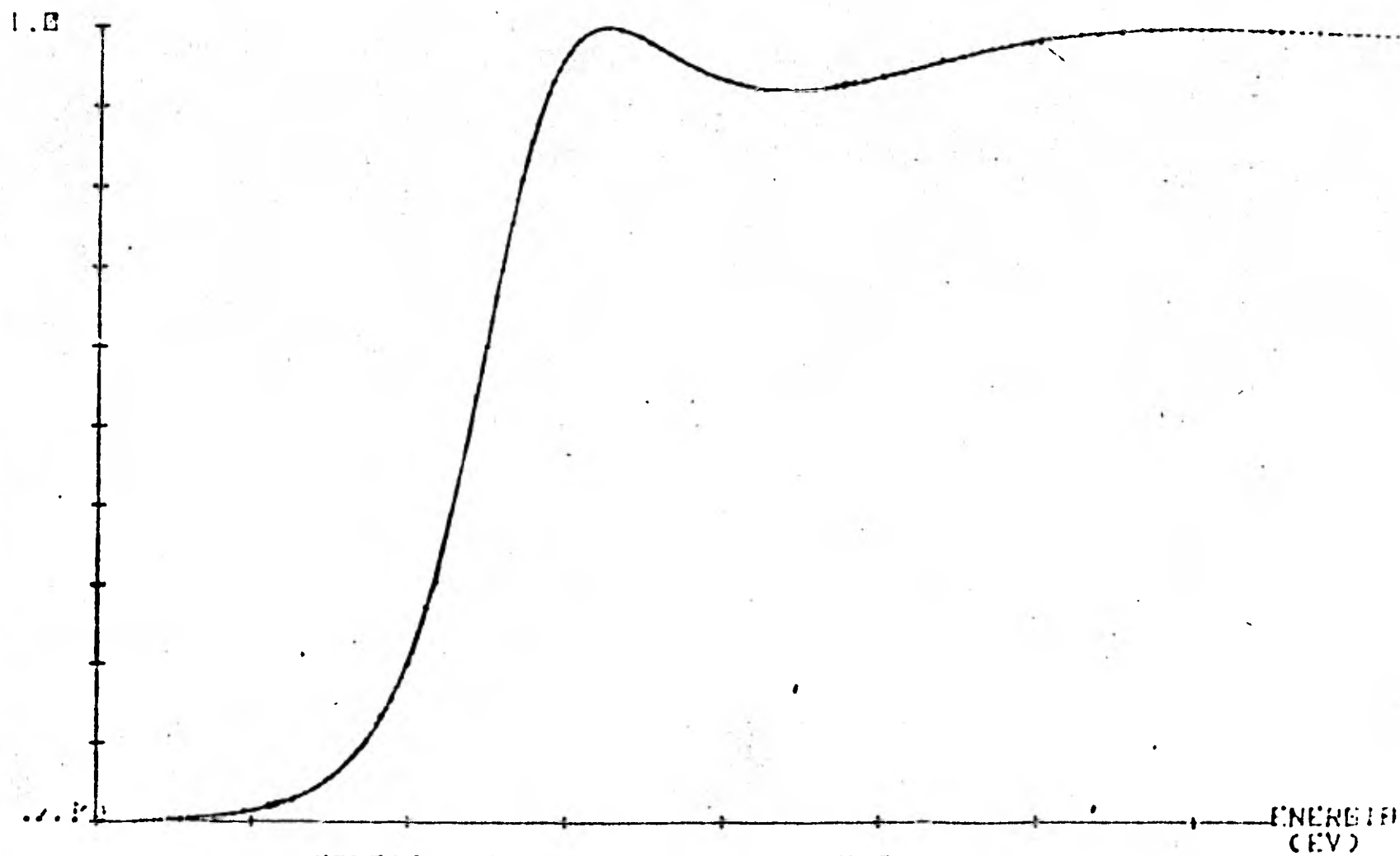
Antes de finalizar el capítulo, se debe aclarar que nuestro modelo adolece en sí de muchos defectos. El más importante es que no puede reproducir el desorden de un amorfo porque la variación en el potencial es equivalente a variar la masa efectiva, es decir se trata de un modelo con desorden sustitucional en el que los sustituyentes son isótopos del mismo elemento. Aunque también podría decirse que la variación en el potencial es causada por la variación en el ángulo de enlace entre átomos adyacentes, pero no se puede hablar de ángulos en una red unidimensional. Otra falla del modelo es que no considera que el material absorba parte de la radiación porque el vector de onda incidente es el mismo que el transmitido (de no ser así aparecerían más variables como resultado del factor de absorción). Además se ha supuesto que incide únicamente un electrón porque sólo se considera un factor de fase inicial.

TRANSMITANCIA

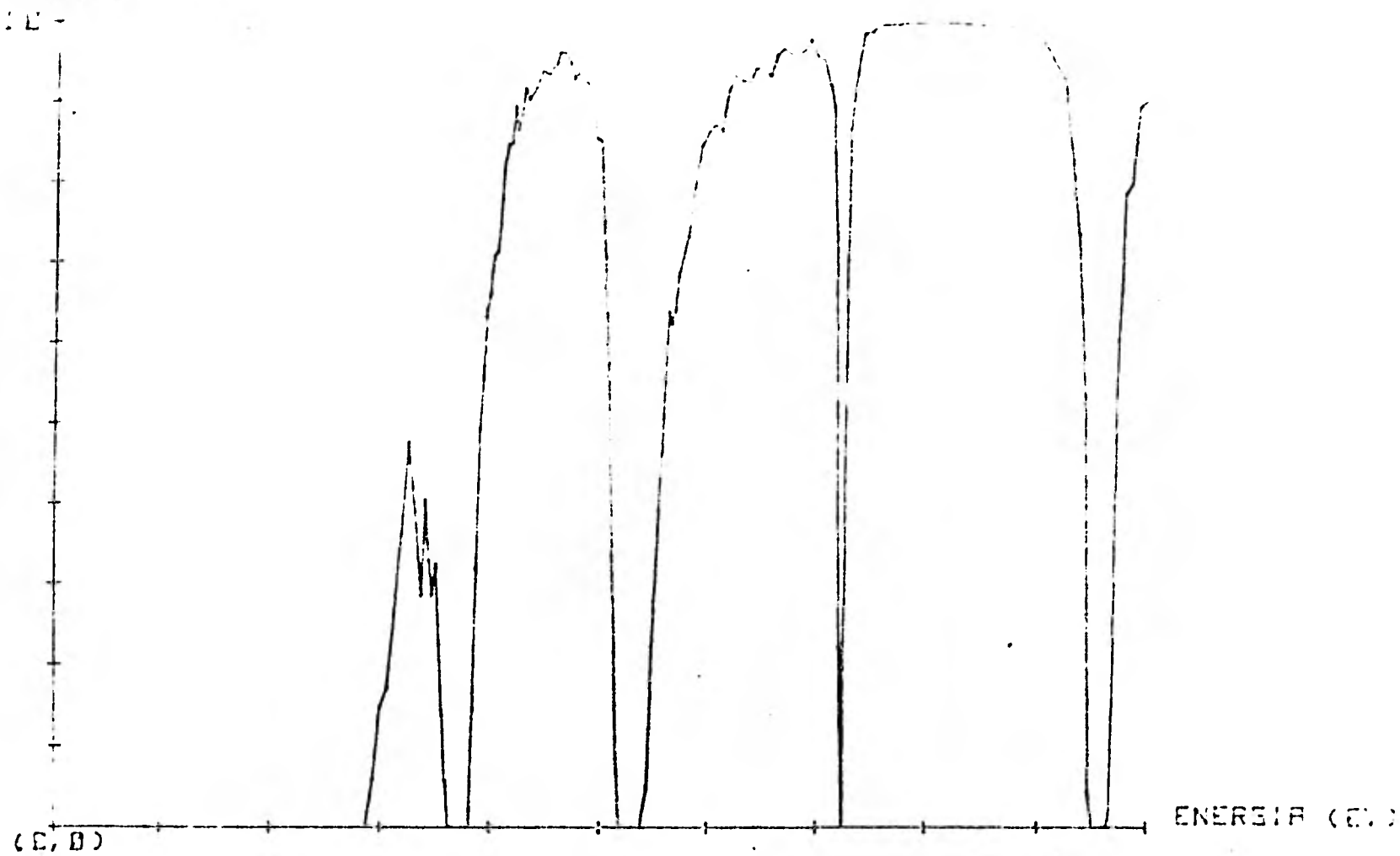


GRAFICA DE TRANSMITANCIA VS ENERGIA
PARA 200 POTENCIALES DE ALTURA CONSTANTE $V_0 = 2$ eV

TRANSMITANCIA

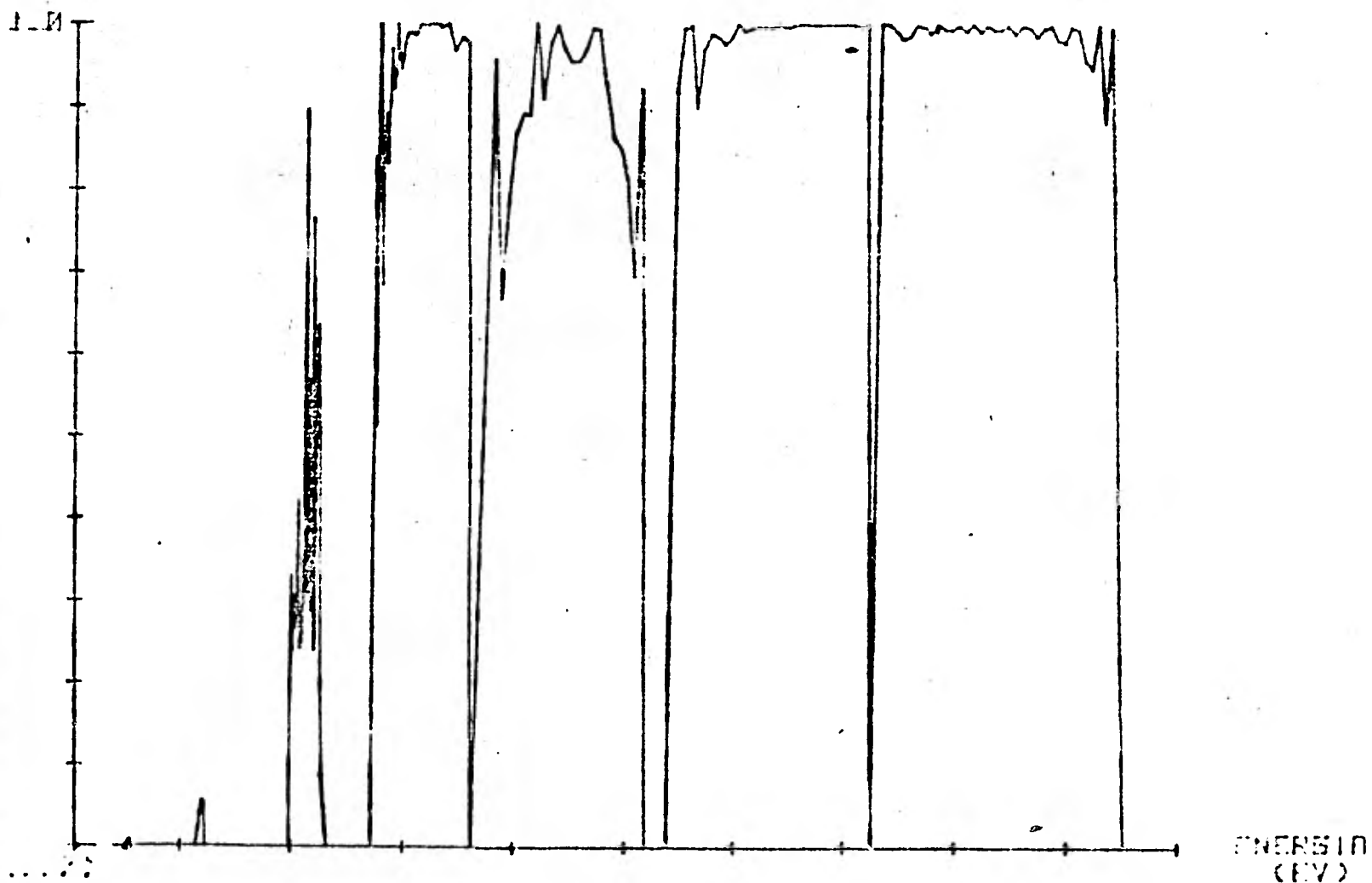


GRAFICA DE TRANSMITANCIA VS ENERGIA
PARA UN POTENCIAL DE ALTURA CONSTANTE $V_0 = 2$ eV



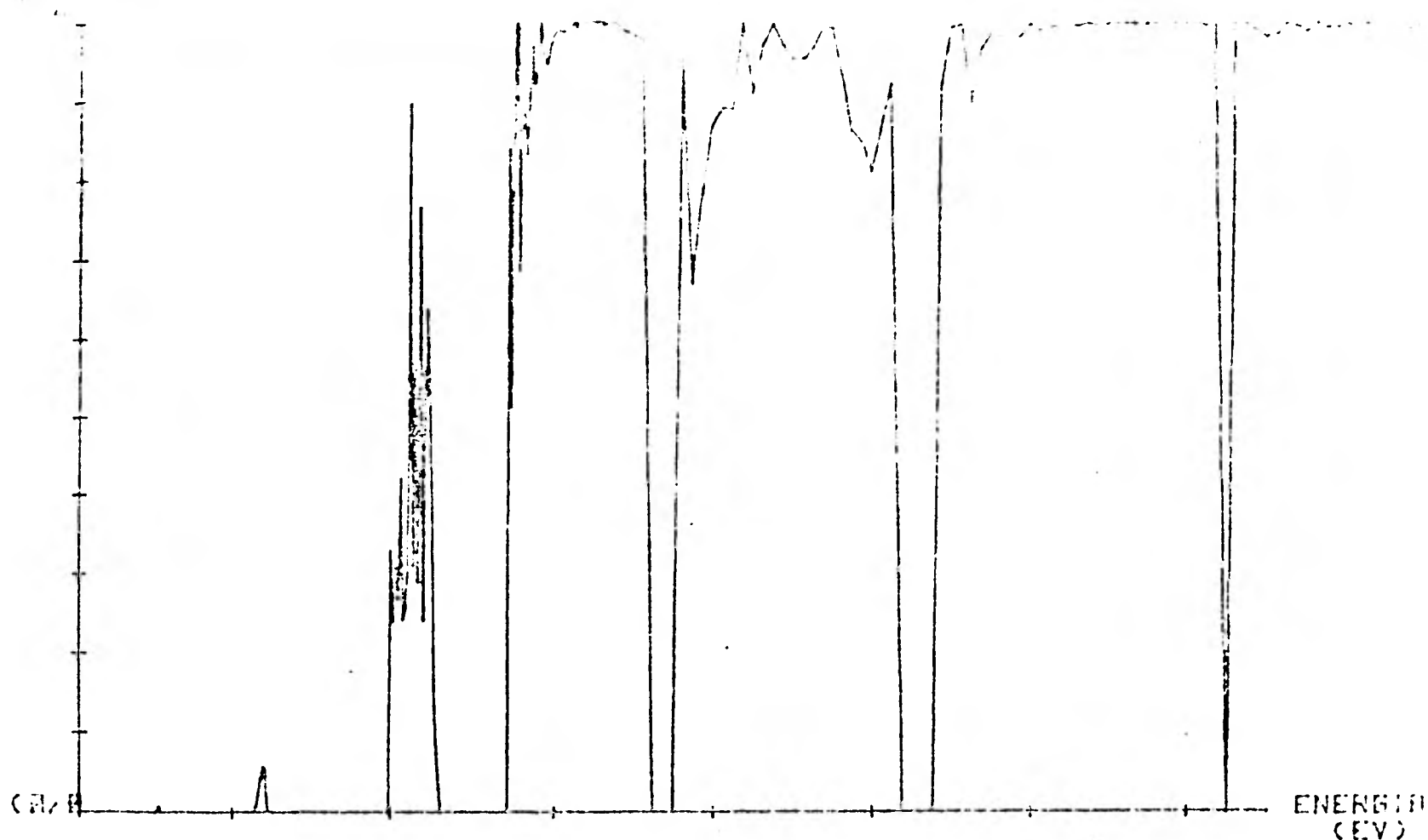
GRAFICA DE TRANSMITANCIA VS. ENERGIA
 PARA POTENCIALES DE ALTURA ALEATORIA CENTRADOS EN EV

GRAFICA DE TRANSMITANCIA VS. ENERGIA



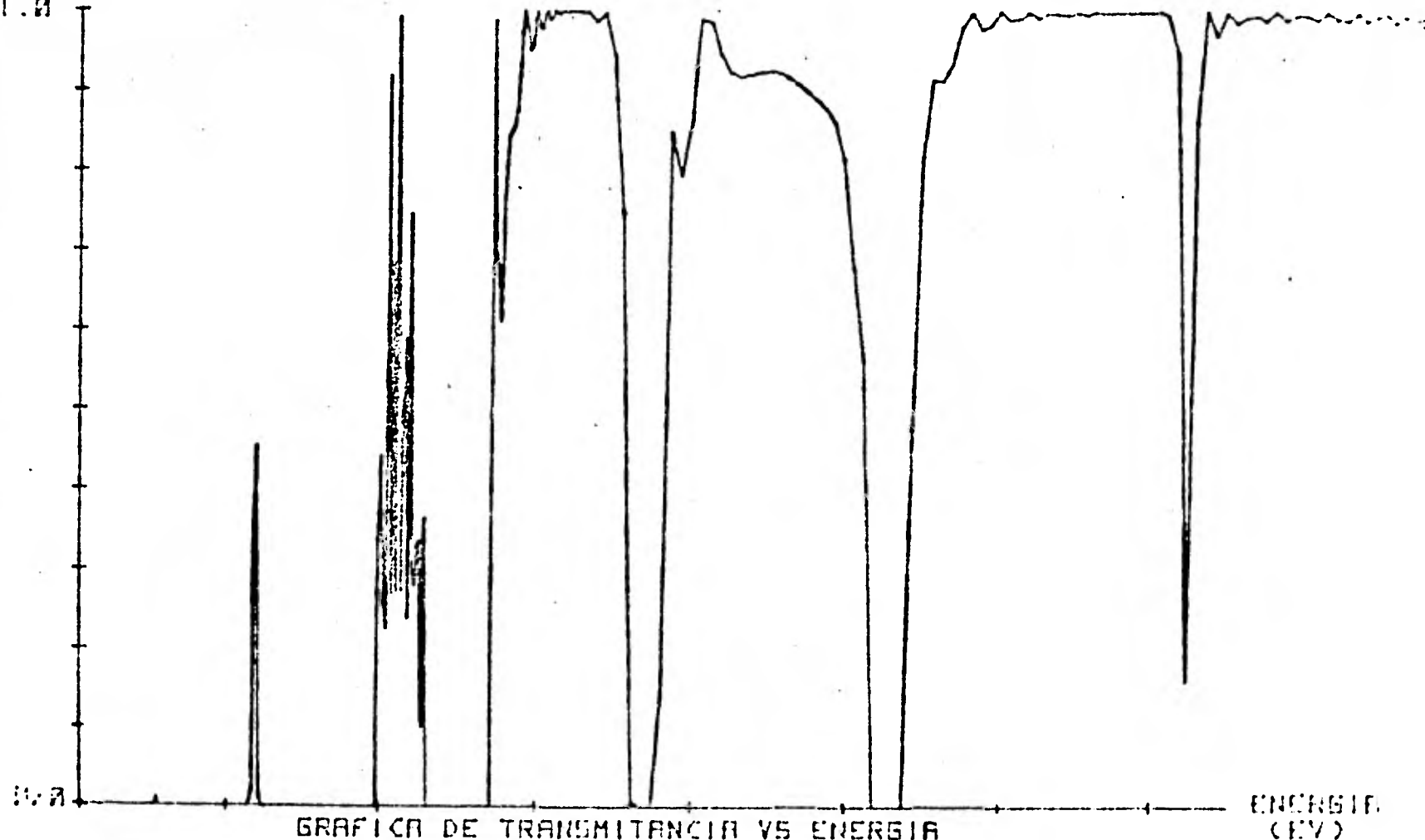
GRAFICA DE TRANSMITANCIA VS ENERGIA
 PARA UNA POTENCIALES DE ALTURA CONSTANTE VP = 2 EV

TRANSMITANCIA



GRAFICA DE TRANSMITANCIA VS ENERGIA
PARA 200 POTENCIALES DE ALTURA CONSTANTE $V_0 = 2$ EV

TRANSMITANCIA
1.0



GRAFICA DE TRANSMITANCIA VS ENERGIA
PARA 50 POTENCIALES DE ALTURA CONSTANTE $V_0 = 2$ EV.

La concordancia con los resultados que aparecen en la literatura [] es perfecta para un sólo potencial en el caso cristalino. Para la red periódica en la que hay varios potenciales se observa la presencia de bandas espectrales de energías prohibidas y permitidas. Como nuestro modelo confirma y cumple resultados ya conocidos, es lógico pensar que también proporcione resultados concordantes en otros casos.

El análisis del efecto del número de potenciales en la red ordenada muestra que la primera banda de transmisión decrece conforme se aumenta el número de potenciales y las primeras dos "brechas" se ensanchan y adquieren una forma más rectangular. Eso puede significar que si se hace tender a infinito el número de potenciales la primera banda se haga muy pequeña o desaparezca y las bandas sean de forma perfectamente rectangular semejante al modelo de Kronig y Penney. En todas las gráficas para varios potenciales se observa una gran cantidad de oscilaciones en la transmitancia entre valores cercanos de la energía. Sin embargo, estas oscilaciones se explican fácilmente tomando en cuenta que el número de potenciales es muy reducido (200) y por lo tanto no se puede esperar que sus resultados sean exactamente iguales a los obtenidos para una cadena infinita. Además esas oscilaciones concuerdan con el resultado de Pschenichnov, de que la transmitancia para N potenciales tiene involucrado un factor que va como $\cos [N(u)]$ y eso significa que en un intervalo en el que vaya de 0 a 2π la función oscila N veces de manera que cuando N tiende a infinito, aumenta el número de oscilaciones por intervalo, pero decrece la amplitud; así si $N \rightarrow \infty$ no hay oscilaciones porque u nunca es un múltiplo de $2\pi/N$ - salvo en cero e infinito. Esto indica que mientras mayor número de potenciales se considere, mejor es el valor de la transmitancia y por ello sólo se menciona el caso aleatorio para 200 potenciales.

Aunque parezca redundante, es necesario recordar que no se puede hablar rigurosamente de estados localizados, al menos no como se han definido hasta ahora, cuando la red es finita. Si no se habla de estados localizados en sentido riguroso, sino que se entiende por estado localizado a un estado ligado y haciendo cero cualquier valor de la transmitancia menor que 1×10^{-5} , entonces se puede decir que la concentración de estados localizados es mayor en la red desordenada que en la ordenada, porque las zonas en las que no se observa transmitancia son más anchas en la primera que en la segunda. En esos mismos tér-

minos es posible considerar que eso es indicio de que la brecha en el silicio amorfo es mayor que en el silicio cristalino como consecuencia del desorden. Si se cambian los valores considerados para el silicio a los de otro material, un resultado similar se obtiene y mientras más desordenada sea la red -es decir mayor sea la variación en la altura de los potenciales- mayor es la brecha del sistema desordenado. Con esta idea sería fácil pensar que un material con una estructura muy desordenada se comportaría como un aislante, pero no se ha tomado en cuenta que en tres dimensiones aparece una gran cantidad de estados en el interior de la brecha, que contribuyen al transporte de carga y por eso no tiene que ser necesariamente un aislante aunque su conductividad disminuya bastante.

Una consecuencia notable que introduce el desorden es la desaparición de la primera banda de transmisión y la disminución de la -- transmitancia en las otras bandas, especialmente en las de bajas -- energías, de tal forma que la transmisibilidad sólo es apreciable para valores mayores que el potencial promedio. Ambos fenómenos pueden explicarse pensando en que la distribución gaussiana hay una probabilidad de aproximadamente 1% de encontrar al menos un potencial cuya altura exceda en 35% la altura del potencial promedio y así sucesivamente se puede hallar la probabilidad de que la altura de un potencial sea aún mayor, que está relacionada con la probabilidad de que las ondas incidentes con energías mayores que V_0 sean menos a más dispersadas, haciendo un promedio sobre 40 redes distintas, el resultado es que si hay un potencial cuya altura excede 2.4 ev que reduce grandemente la transmisibilidad para energías menores.

Antes de finalizar el capítulo, se debe aclarar que nuestro modelo adolece en sí de muchos defectos. El más importante es que no puede reproducir el desorden de un amorfo porque la variación en el potencial es equivalente a variar la masa efectiva, es decir se trata de un modelo con desorden sustitucional en el que los sustituyentes son isótopos del mismo elemento. Aunque también podría decirse que la variación en el potencial es causada por la variación en el ángulo de enlace entre átomos adyacentes, pero no se puede hablar de ángulos en una red unidimensional. Otra falla del modelo es que no considera que el material absorba parte de la radiación porque el vector de onda incidente es el mismo que el transmitido (de no ser así aparecerían más variables como resultado del factor de absorción). Además se ha supuesto que incide únicamente un electrón porque sólo se considera un factor de fase inicial.

CONCLUSIONES

A través del trabajo que aquí se ha presentado, se vislumbra la inmensa cantidad de conocimientos, investigaciones y laboriosos análisis que se requieren para profundizar más en un tema tan interesante, cuyo desarrollo apenas se encuentra en la infancia. En los párrafos siguientes se hace un esfuerzo por sintetizar los puntos más sobresalientes aquí mencionados.

El orden en que aparecen las conclusiones no tiene nada que ver con la importancia de las mismas, simplemente trata de ser consistente consistente con la presentación dada.

1) Al comparar la función de distribución radial obtenida por medio de experimentos con las funciones logradas con los modelos de redes redes construídos a mano y con los modelos teóricos del silicio amorfo, los modelos estructurales que mejor concuerdan son los del tipo de enlaces al azar, también conocidos como modelos de la red aleatoria contínua (CRN). Se llegó a esta conclusión además por la concordancia con la densidad atómica de las redes y la densidad experimental del silicio amorfo, lo cual no siempre ocurre con los demás modelos. Otros criterios usados para invalidar o reforzar un modelo son: que se dé una explicación adecuada de experimentos tales como la capacidad calorífica y la resonancia magnética nuclear.

El modelo de enlaces al azar presupone que la distancia interatómica prácticamente se conserva (en la realidad difiere menos del 1%), que el número de primeros vecinos también es el mismo (cuatro en el silicio), es decir que no hay enlaces sueltos y que el ángulo de unión entre átomos de dos estructuras básicas (de forma te--

traédrica en el silicio) contiguas varía aleatoriamente con una diferencia angular no mayor de 10° .

2) La relativa semejanza entre las densidades de estados del silicio amorfo con la del cristalino, así como muchas otras similitudes es fuerte indicación de que el orden a corto alcance es más importante que el orden a largo alcance en la determinación de la mayoría de las propiedades eléctricas. Por ello, para poder calcular las propiedades . . de una sustancia es necesario analizar la estructura local de la misma antes de intentar hacer alguna hipótesis acerca de sus características. En el silicio amorfo la concentra--ción relativa de anillos de cinco, seis y siete miembros es fundamental, pues cualquier variación en las relaciones de los números de esos anillos origina cambios en la densidad de estados y por consi--guiente en las propiedades de la sustancia.

3) La aproximación de un hamiltoniano tipo enlace fuerte -en el que sólo se considera la interacción entre primeros vecinos- es suficientemente buena y sencilla para proporcionar resultados que concuerden, al menos cualitativamente con los experimentos para un semiconductor amorfo de enlace tetraédrico como el silicio. Este hamiltoniano incluye un potencial que considera la energía de interacción entre distintos orbitales de un mismo átomo y otro para la -energía de interacción de átomos distintos que comparten un mismo orbital y desprecia cualquier interacción entre orbitales de enlaces diferentes en átomos distintos, así como la interacción entre átomos que no sean primeros vecinos.

4) La presencia de desorden en una red provoca la aparición de estados localizados en la densidad de estados. Estos estados están asociados con los defectos estructurales, por lo que independientemente del tipo de desorden de que se trate siempre aparecen esos estados localizados en mayor o menor grado; mientras mayor es el desorden, los estados son más localizados --están confinados a una re--gión más pequeña en el espacio porque su factor de decaimiento expo--nencial es más grande-- y viceversa. En el silicio amorfo los enla--ces libres generan estados localizados en el interior de la brecha.

5) Los experimentos de movilidad y conductividad en el silicio amorfo muestran un cambio en el factor de la exponencial dado en su dependencia respecto a la temperatura en aproximadamente el mismo valor de la temperatura (240°K). Esto se asocia con un cam--bio en el proceso de transporte interno de los portadores de carga debido a que a bajas temperaturas se realiza entre estados loca--lizados y a altas entre estados extendidos. Esto aparentemente implica la existencia de un borde de movilidad que separa a unos y otros en intervalos diferentes de energía. Sin embargo, hay ciertos materiales amorfos como los silicatos en los que aún no se observa este fenómeno, que da lugar a dudar de si realmente éso es lo que ocurre o son otros tipos de procesos; además todavía no se ha demostrado rigurosamente la existencia de esos bordes de movili--dad en un material de enlace tetraédrico.

6) El transporte de electrones entre estados localizados se lleva a cabo por "saltos", es decir por cambios repentinos en los orbitales y las posiciones de dichos electrones. Ello conduce a que se observen ciertos fenómenos interesantes que no se observan en los cristales. Por ejemplo si el nivel de Fermi está rodeado de un conjunto de niveles de estados es posible que a temperatura cero exista una conductividad no nula si esos estados no son localizados; a la que se denomina conductividad metálica mínima en analogía con que la conductividad en los metales que no es nula a temperatura cero. Si la energía de Fermi pasó de un nivel energético inferior al borde de la banda de conducción a uno superior, se observa la conductividad metálica y se dice que hubo una transición de Anderson.

7) En una muestra real de silicio amorfo varias de las ligaduras están sueltas, lo cual genera tensiones y "esfuerzos" en las demás ligaduras cercanas. Estas ligaduras libres generalmente actúan como defectos con espín y su energía está en el interior de la brecha. En su conjunto, los estados formados por los enlaces libres y por los demás defectos estructurales como las impurezas forman una densidad de estados continua en el interior de la brecha, que sirven de trampas para los electrones y hoyos libres e impiden el envenenamiento del silicio amorfo.

8) Las condiciones de preparación de una muestra son muy importantes en la obtención de las propiedades deseadas, pues para métodos y circunstancias distintas se observa que las características estructurales difieren mucho. Como consecuencia de esas diferencias se encuentra experimentalmente que la energía de Fermi y el borde de la banda de conducción cambian dependiendo de la tem-

peratura a la que se depositó la muestra. Esto lógicamente redundará en propiedades eléctricas distintas, inclusive en muestras fabricadas con el mismo método.

9) Si durante el proceso de fabricación del silicio amorfo se utiliza un ambiente rico en hidrógeno o un compuesto hidrogenado o el método consiste en descomponer compuestos hidrogenados de silicio, la muestra de silicio amorfo que se obtiene resulta tener una gran cantidad de átomos de hidrógenos enlazados con los átomos de silicio que de otra forma tendrían ligaduras sueltas. Entonces el enlace de los átomos de silicio de la red es en general tetraédrico y la densidad de estados en la brecha se altera (disminuye notablemente) por lo cual se habla de un material distinto, el silicio amorfo hidrogenado, entre cuyas propiedades se encuentra que al introducir impurezas, ya sea durante o después del proceso de preparación, es posible alterar por varios órdenes de magnitud las propiedades eléctricas de las muestras como función de la concentración de impurezas.

10) En la tabla 3.1 claramente hay grandes diferencias entre las propiedades del silicio cristalino envenenado y el silicio amorfo hidrogenado también envenenado. Por ejemplo, la movilidad y conductividad promedio son mayores en el cristal; por el contrario - la brecha de energía temperatura ambiente, la absorptividad y el tiempo de recombinación son mayores en el amorfo, especialmente los dos últimos. Esas diferencias pueden constituirse en una ventaja o desventaja dependiendo del uso que se le quiera dar. Si se desea hacer un switch muy rápido es conveniente que el tiempo de recombinación también lo sea. Si se desea una sustancia alta-

mente absorbente en la región de altas energías el silicio amorfo es mejor que el cristalino, pero si se desea buena conductividad es mejor hacer uso del cristal, ^{y así se podrá puede continuar} etc. En celdas solares se requiere buena absorptividad y alta movilidad; lo primero lo satisface la película amorfa y lo segundo la cristalina.

En cada caso hay que tratar de optimizar los diferentes aspectos, incluyendo los económicos.

11) El modelo matemático unidimensional desarrollado en el capítulo IV está muy lejos de ser una buena aproximación para describir las propiedades del silicio amorfo o de cualquier sustancia real, pues éstas son tridimensionales y existen muchos aspectos estructurales que no pueden describirse en una dimensión. Un ejemplo de ello se tiene en que no es posible hablar de ángulos de enlace, vacancias ni de defectos intersticiales. Si además se toma en cuenta que se consideraron potenciales rectangulares que no son ni siquiera semejantes a los potenciales en una red real (en el modelo de los potenciales rectangulares las ondas incidentes se propagan como ondas planas en el interior del material, lo cual no es necesariamente cierto en la realidad) entonces se ve la sencillez del modelo. Eso no impide que se puedan estudiar algunos aspectos cualitativos característicos de los amorfos.

12) Los resultados de la transmitancia para un solo potencial se ajustan perfectamente a los obtenidos en la literatura y en el caso de una red periódica se observa la presencia de bandas de energía tal y como lo predice el modelo de Kronig y Penney. Esto muestra que nuestro modelo satisface los resultados cono-

cidos como debe de ser para poder aceptarse, pero hay ciertos - detalles que, a primera vista, pudieran parecer inconsistentes con la física del problema. Estas incongruencias son: 1) La - presencia de una banda de transmisión en el caso cristalino de mayor altura que la transmitancia de un solo potencial en energías menores o aproximadamente iguales a la altura del potencial - promedio y 2) Un sinnúmero de fluctuaciones en la transmitan-
 cia de los dos casos (cristalino y amorfo). La explicación pro-
 bablemente radica en lo reducido del tamaño de la cadena (200 potenciales). Esto se afirma porque se observó que cuando se aumenta el número de potenciales, la banda de transmitancia, - en las energías inferiores, se reduce apreciablemente y porque según los resultados obtenidos por Pschenichnov [] las fluc-
 tuaciones son causadas por la red finita, en el caso crista-
 lino hay un factor $\cos(Nu)$ donde N es el número de potencia-
 les y u es una variable que depende de la energía que hace -
 que la función oscile N veces en un intervalo $0 \leq u \leq 2\pi$
 además se observa que las bandas adquieren una forma mas rec-
 tangular cuando es mayor el número de potenciales.

13) En una red infinita unidimensional todos los estados - son localizados. Se sabe que no tiene sentido hablar en forma rigurosa de estados localizados cuando la red no es infinita, al menos no es posible en la forma en que se han definido los estados localizados con decaimiento exponencial, pero hay un límite al número de átomos que se pueden estudiar por computa-
 dora.

Sin embargo, si se supone cualitativamente hablando, que

las regiones en que la transmitancia es prácticamente nula los estados son localizados, se puede decir que el desorden en la red aumenta la concentración total de estados localizados. Las regiones de transmitancia cero son mas anchas en el modelo de potenciales aleatorios, que en el modelo de potenciales uniformes. En esos mismos términos es posible pensar que eso es signo de que la brecha de energía aumenta conforme el desorden es mayor. De tal manera se esperaría que en un material extremadamente desordenado, la brecha es tan grande que el material se comporta mas como un aislante que como un semiconductor. En la realidad hay que pensar tambien que aunque la brecha sea muy grande, aparece una gran cantidad de estados en su interior, que contribuyen al transporte de carga por medio de "saltos" de los electrones y que por lo tanto ese material no es propiamente un aislante aunque la conductividad disminuya en gran medida.

14) Un modelo unidimensional, como ya se dijo, no puede reproducir el desorden topológico de un amorfo. A lo mas que que puede aspirar es a reproducir un material con desorden sustitucional, donde los átomos sustituyentes son isótopos del mismo elemento si las distancias interatómicas son iguales o de elementos distintos si las distancias interatómicas difieren. Esto es porque la distancia interatómica se relaciona con la constante de fuerzas entre átomos adyacentes y la altura del potencial con la masa efectiva o el potencial local efectivo. La variación en los potenciales en el caso

real se debe al cambio de los ángulos de unión de los átomos, pero esto no se puede introducir directamente en un modelo unidimensional. Por este motivo y viendo que el modelo en sí -- proporciona resultados interesantes que concuerdan con resultados conocidos se propone ampliar el presente trabajo a tres dimensiones. Construir un modelo en que la red periódica esté formada por átomos unidos tetraédricamente como ocurre en el silicio cristalino, tal que las distancias interatómicas y las potenciales sean todos iguales; para la red amorfa se alteran los ángulos y como consecuencia, los potenciales. Otro aspecto interesante tanto matemático como físicamente, consiste en estudiar el efecto de la estadística de las distintas concentraciones de anillos pares y impares sobre las propiedades eléctricas. A través de este trabajo se nota que aún existen una -- gran cantidad de preguntas por contestar: ¿Cómo es exactamente la densidad de estados en la brecha?; ¿Están separados los estados localizados de los extendidos por energías bien definidas? y de ser así, ¿Cómo ocurre eso y cuánto afecta eso en las propiedades en general?; ¿Se puede observar la conductividad de tipo metálico en un semiconductor amorfo? ¿Bajo qué -- condiciones?. Así se podría seguir con una lista muy grande -- de dudas pendientes que dejan abierto un camino muy amplio para investigar y aprender sobre las propiedades no digamos de todos los amorfos, sino simplemente de cualquiera de ellos.

Se espera que haya quedado entendido que hay gran interés básico en el estudio del silicio amorfo, pero existe además un interés aplicado: su utilización en celdas solares y en algu-

c.10

nos otros dispositivos electrónicos y de cuyos resultados depende en parte el futuro del aprovechamiento de una fuente de energía prácticamente inagotable.