

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES OPTICAS DE PELICULAS DELGADAS
DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO

T E S I S

Que Presenta:

JUAN MANUEL MENDEZ ACEVEDO

Para obtener el Título de:

LIC. EN FISICA



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 está 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.

I N D I C E

	Pág.
CAPITULO I	
INTRODUCCION	1
CAPITULO 2	
EL a-SI:H SEMICONDUCTOR NO CRISTALINO.....	5
2.1. Semiconductores Sólidos.....	5
2.1.1. Semiconductores Cristalinos.....	5
2.1.2. Semiconductores Amorfos.....	20
2.2. El Silicio Amorfo Hidrogenado Produ cido en el I.I.M.....	26
CAPITULO 3	
TRANSMISION DE ONDAS ELECTROMAGNETICAS EN PELICULAS DELGADAS.....	35
3.1. Optica de Películas Delgadas.....	35
3.1.1. Ondas Electromagneticas en Medios Materiales.....	35
3.1.2. Ley de Snell.....	38
3.1.3. Propagación de la Radiación en peli culas delgadas.....	40
3.2. Fórmulas para una película delgada absorbente.....	43
3.2.1. Transmitancia y Reflectancia.....	43
3.2.2. El Coeficiente de absorción.....	47
3.2.3. Interferencia y grosor de la peli-- cula.....	48

CAPITULO 4	pág
EL COEFICIENTE DE ABSORCION EN EL a-Si:H.....	51
4.1. Teoría Clásica de la Refracción y la absorción.....	51
4.2 La brecha Optica en el Silicio Amorfo.....	56
4.2.1. Probabilidad de Transición y Absorción.	56
4.2.2. Relación entre el Coeficiente de -- Absorción y la Brecha de Movilidad.	59
4.2.3. Algo Sobre Energía de Activación...	62

CAPITULO 5	
EL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL, EL ESPECTROFOTOMETRO Y SUS PRINCIPIOS FISICOS.....	65
5.1 Descripción del Espectrofotómetro y sus Componentes.....	65
5.2. El Sistema Optico.....	68
5.2.1. Dispersión en un Prisma.....	68
5.2.2. Rejillas de Difracción.....	71

CAPITULO 6	
RESULTADOS, LA RELACION ENTRE LA BRECHA DE MOVILIDAD Y EL GRADO Y TIPO DE ENVENENAMIENTO..	76
6.1 Cálculo del Ancho de la Brecha de - Movilidad.....	76

CONCLUSIONES	94
REFERENCIAS.....	97

CAPITULO 1

I N T R O D U C C I O N

Aunado al reciente desarrollo tecnológico de los semiconductores amorfos en campos tan diversos como la energía solar, la industria electrónica, la xerografía, etc.,^{(1) (2)} ha habido un intenso estudio -tanto a nivel teórico como experimental- de sus características y propiedades. Sin embargo aún se está lejos de construir una teoría completa que explique todos los fenómenos que en ellos se presentan, a pesar de las numerosas investigaciones que se hacen en torno a estas sustancias.

Uno de los materiales que mayor interés han despertado, es el silicio amorfo, tanto por sus posibles aplicaciones tecnológicas, como por la factibilidad de envenenarlo. En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M., existe un proyecto de investigación sobre las propiedades y aplicaciones del silicio amorfo hidrogenado (α -Si:H). El proyecto incluye la caracterización de las películas de α -Si:H que ya se producen en el laboratorio de preparación; y como parte importante de esta caracterización está la determinación de sus propiedades ópticas, las cuales se encuentran estrechamente relacionadas con otras características de interés.

El propósito principal de la tesis es relacionar el coeficiente de absorción óptica con el ancho de la brecha de movilidad del material, y observar como varía este ancho al envenenar al semiconductor con otros elementos. Para ello fue necesario revisar ciertos aspectos teóricos del estado sólido, la física de los semiconductores, la óptica de películas delgadas etc., y por otro lado llevar a cabo una serie de mediciones experimentales que permitieran determinar el coeficiente de absorción de las películas. Estos datos son de obvia importancia para el diseño de celdas solares y dispositivos electrónicos que basan su funcionamiento en la fotoconductividad del a-Si:H; pero tienen aparte un interés fundamental en el entendimiento del material.

Así pues en el Capítulo 2 se establece a partir de la teoría de bandas, la propiedad semiconductor del a-Si:H, caracterizada por la existencia de una banda de valencia y otra de conducción, separadas por una brecha de movilidad en la que se encuentran sólo estados localizados; asimismo se describe como se produce y envenena este material, en el Instituto.

Al ser una tesis sobre propiedades ópticas, en

el Capítulo 3, se analiza como se transmite la luz cuando incide normalmente sobre películas delgadas; y como es -- que el coeficiente de transmisión depende del índice de - refracción complejo y el coeficiente de absorción óptica del material que compone la película. En el Capítulo 4, se revisa como es que se calcula el índice de refracción de un material en general, cómo se obtiene en particular el coeficiente de absorción del α -Si:H, y cómo este se - relaciona con el ancho de la brecha de movilidad.

En el Capítulo 5, se describe el dispositivo experimental: un espectrofotómetro, el cual se utilizó para medir el coeficiente de transmisión de películas de - - - α -Si:H producidas en el I.I.M; además se hacen ciertas -- consideraciones sobre los fenómenos físicos en base a los cuales funcionan la mayoría de los espectrofotómetros.

Finalmente, en el Capítulo 6, haciendo uso de - la relación que existe entre el coeficiente de transmi--- sión y el de absorción, y la que se da entre éste último y el ancho de la brecha de movilidad, se utilizaron los datos experimentales para determinar el ancho de la brecha de movilidad de distintas películas de α -Si:H con diferente grado y tipo de envenenamiento; por otro lado, - se anotan las condiciones en que fueron fabricadas dichas

películas; también por supuesto, se apuntan las conclusiones a las que llevaron estos resultados.

CAPITULO 2

EL a-Si:H SEMICONDUCTOR NO CRISTALINO

2.1. Semiconductores Sólidos

2.1.1. Semiconductores Cristalinos

Antes de discutir las propiedades ópticas de las películas de silicio amorfo, es conveniente describir otras de sus características principales, para entender como estas se relacionan con las primeras.

El silicio amorfo hidrogenado depositado en las películas es un sólido semiconductor. Por sólido se entiende un material de baja compresibilidad y alta viscosidad, o sea que los átomos tienen un arreglo que no varía apreciablemente cuando se somete a esfuerzos constantes. Para explicar el término o propiedad semiconductor, se revisará a continuación la teoría cuántica de los niveles de energía de los sólidos cristalinos (teoría de bandas) y las características que ésta predice acerca de los semiconductores cristalinos, para luego analizar las de los amorfos.

Es conocido que un átomo de cualquier elemento posee distintos niveles discretos de energía en los cuales sus electrones pueden permanecer bajo ciertas condi-

ciones, (1) entre ellos existe un número finito de niveles base. Un ejemplo de tales niveles se anota en la figura (2-1a).

Supóngase ahora que a un átomo se le va acercando (cuasi-estáticamente) otro igual; sus niveles de energía se verán afectados imperceptiblemente si están muy alejados, pero al encontrarse separados entre sí por una distancia pequeña, tales niveles cambiarán debido a la interacción electromagnética con el otro átomo figura (2.1b). Es lógico pensar que entre más cerca se encuentren los átomos, más marcado será este efecto; aunque los niveles de menor energía, los cuales corresponden a los electrones más cercanos al núcleo, se ven menos alterados. (2)

Imagínese que en lugar de dos átomos se tienen N ($N \gg 2$); ahora los niveles de energía se verán afectados por la interacción de todos los átomos, y el sistema tendrá una banda de niveles por cada nivel del átomo aislado. Si la distancia interatómica es grande, la banda será muy delgada; si se reduce la separación, la banda se ensanchará y puede llegar a traslaparse con otras (figura 2.2b). Si bien el espectro de niveles de energía seguirá siendo discreto, se asemejará mucho a un continuo,

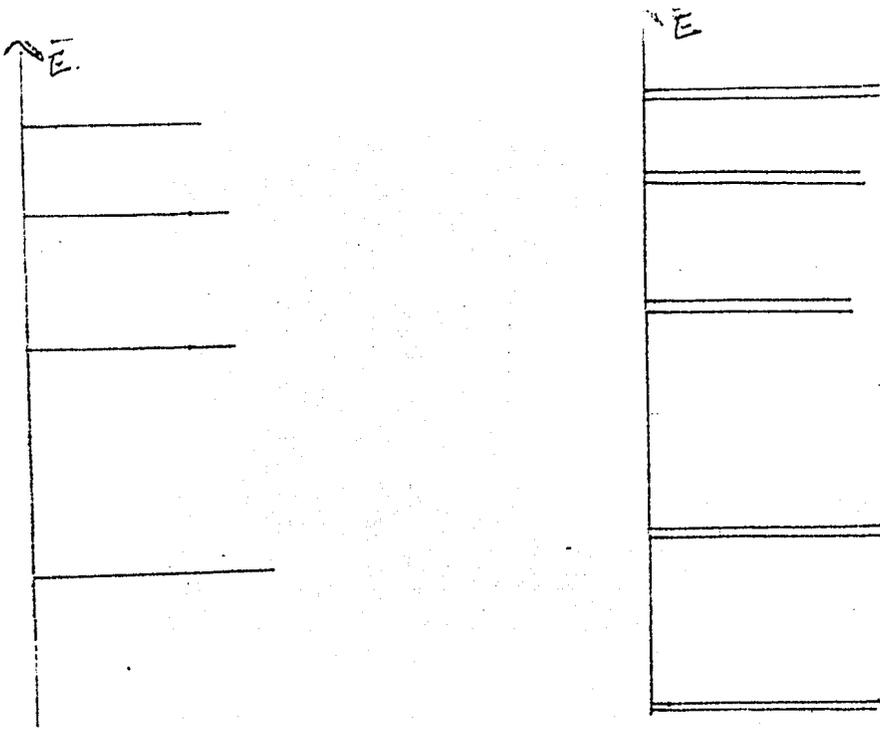
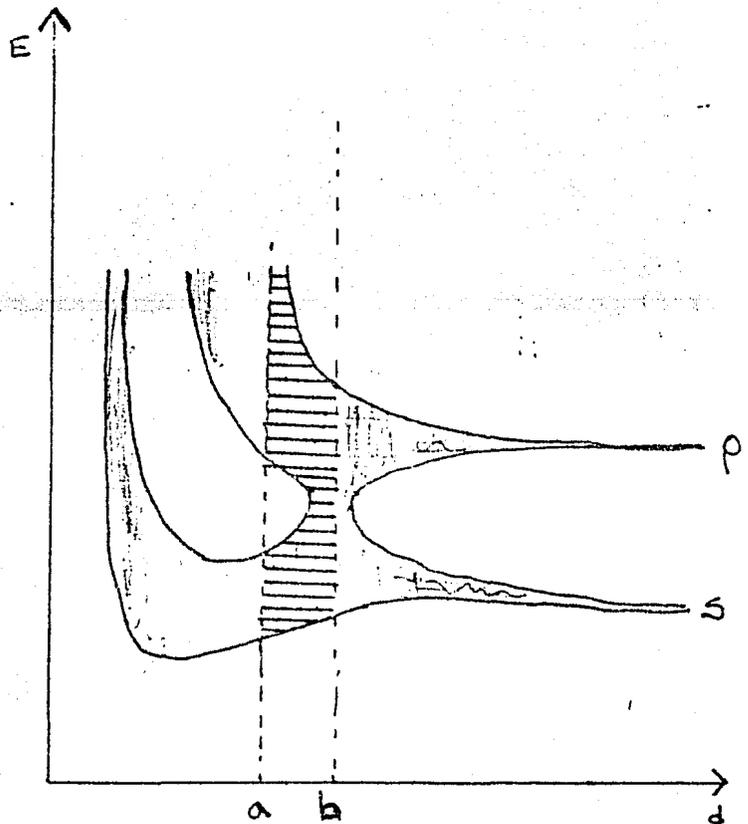


Fig. 2.1 Niveles de energía de un sólo átomo a),

y de un sistema de los átomos idénticos separados unos 10 \AA .

Fig. 2.2. Formación de bandas en función de la distancia interatómica d .



pues la diferencia entre los niveles es muy pequeña, ya que N es del orden de 10^{23} cm.^{-3} . (3)

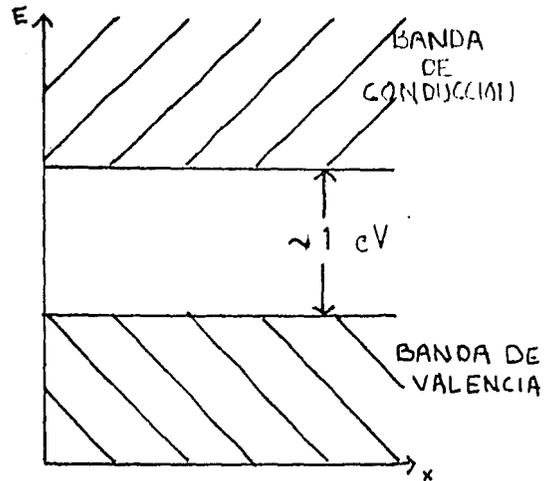
Como puede observarse, la ubicación de las bandas depende de la distancia y estructura interatómica, así como de los niveles originales de los átomos que conforman el cristal y por tanto de su número atómico. El diagrama 2.2b es para un material con niveles superiores s y p, es decir, los últimos electrones disponibles ocupaban estos niveles antes de "formar" el cristal. La figura (2.2a) corresponde a un cristal cuyas bandas han -- quedado separadas por una brecha prohibida, es decir en ese intervalo de energías la teoría cuántica establece - que no se puede encontrar ningún electrón.

Nótese que hasta ahora no se ha resuelto la ecuación de onda del sistema; esto es demasiado complicado, de hecho sólo para muy pocos cristales se han obtenido soluciones aproximadas, (2) pues aún para átomos con más de dos electrones es difícil resolverla. Cabe - decir que lo hasta ahora apuntado se ha comprobado experimentalmente, y es suficiente para entender la clasificación que según este esquema se ha hecho de conductores semiconductores y aislantes.

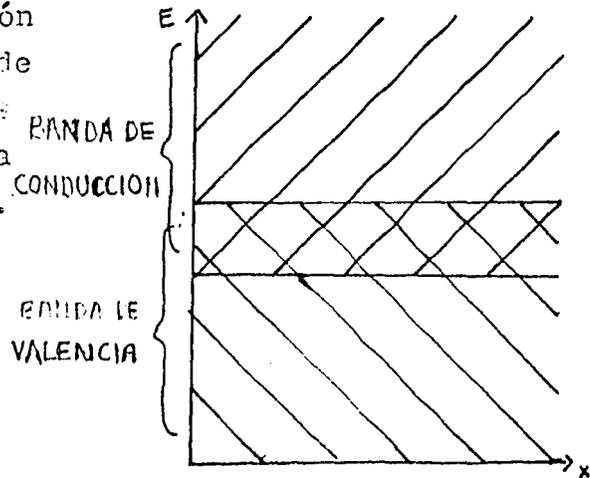
En el esquema de la figura (2.3a) la banda inferior está totalmente ocupada por electrones, o sea en todos los niveles energéticos que hay en ella, existe un electrón; a esta última banda de niveles totalmente ocupados se le llama banda de valencia. Separada por una banda prohibida de espesor E_G —en la cual no puede haber electrones—, se encuentra una banda que no tiene estados energéticos ocupados por electrones; ésta es entonces la primera banda cuyos estados no están completamente llenos y se le llama banda de conducción, ya que, de llegar un electrón a tal banda podrá moverse con facilidad a estados vecinos si se le aplica cualquier clase de campo eléctrico.

METALES.— Se entiende por metal a un material cuya última banda ocupada por electrones está llena tan sólo hasta la mitad, o bien se traslapa con otra que está vacía, es decir que dispone de estados no ocupados, dando por resultado que no exista ninguna banda prohibida entre la de valencia y la de conducción (figura 2.3b) o bien que sólo exista esta última. Al aplicar un campo externo los electrones de la banda medio llena se desplazan fácilmente por el material creando una corriente.

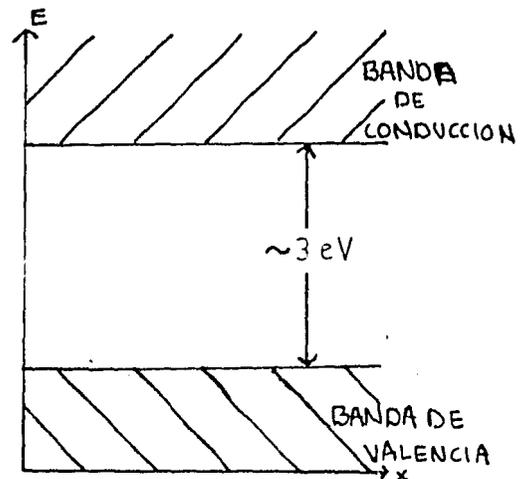
Fig. 2.3 a) Esquema de bandas de un semiconductor, la banda de valencia tiene todos sus estados ocupados, la de conducción vacíos.



2.3 b) Esquema de bandas de un metal en las que se han trasladado las bandas de conducción y valencia, los electrones de esta fácilmente pasan a los estados vacíos de la primera y pueden conducir corriente.



2.3 c) Esquema de bandas de un aislante. Se necesita más energía que en un semiconductor para llevar un electrón de la banda de valencia a la de conducción.



AISLANTES.- Son materiales cuyas bandas de conducción y valencia están separadas por una banda prohibida muy ancha ($E_G > 3\text{eV}$) de tal forma que al aplicar un campo eléctrico es difícil para los electrones saltar a la banda de conducción.

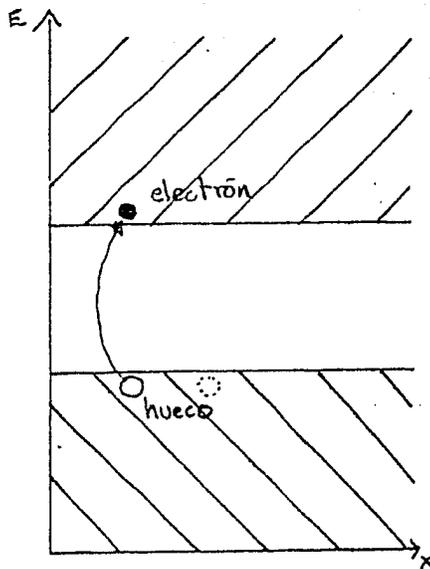
SEMICONDUCTORES.- Son materiales que están - en una situación intermedia entre los metales y los ais- lantes. Si bien existe una brecha prohibida entre las - bandas de valencia y conducción, ésta es pequeña ($\sim 1\text{eV}$) y no es difícil que algunos electrones adquieran energía térmica suficiente para saltar a la banda de conducción; más adelante se explicará como la temperatura afecta a la cantidad de electrones disponibles en dicha banda.

Ya que se han caracterizado a los distintos materiales según su propensión a conducir corriente eléc- trica, se ahondará más en algunas características de los semiconductores cristalinos, haciendo notar que muchas - de ellas se conservan en los amorfos, mientras otras se ven modificadas y de otras definitivamente no se puede - hablar.

Una de las propiedades más importantes de los semiconductores es que tienen dos tipos de portadores de carga: cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la de conducción deja un hueco en la primera, es decir, un estado no ocupado, al cual puede considerársele como un portador de carga positiva. Para entender un poco más esta idea, obsérvese la figura (2.4), o sea su representación correspondiente en los esquemas de energía.

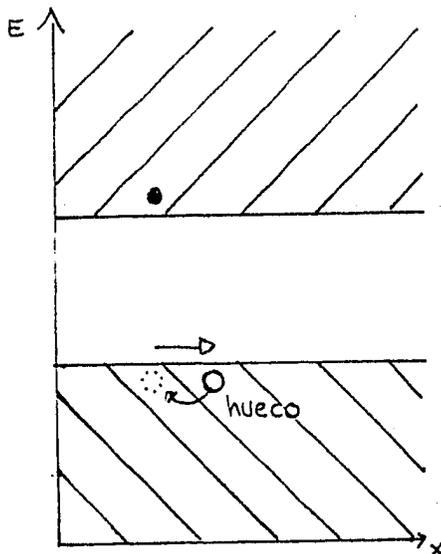
Al formarse un par hueco-electrón, por la salida del segundo de algún enlace covalente, el estado no ocupado actúa como una carga positiva produciendo una atracción coulombiana sobre los electrones de enlaces vecinos; si por efecto de esta atracción, alguno de estos electrones salta al enlace vacío, dejará a su vez un hueco en el enlace que abandona, de esta forma el estado no ocupado se traslada dentro del material; es decir, el movimiento de un hueco implica el movimiento de un electrón en sentido contrario dentro de la banda de valencia. Cuando en un semiconductor el número de ambos tipos de portadores (electrones en la banda de conducción y huecos en la de valencia) es igual, se dice que es un semiconductor intrínseco.

Es posible aumentar en un semiconductor el número



a) El electrón salta a la banda de conducción

Fig. 2.4. Al salir un electrón de un enlace, salta a la banda de conducción dejando un hueco o estado no ocupado en la banda de valencia. Un electrón cercano puede trasladarse a este enlace vacío y dejar tras de sí un enlace sin ocupar, haciendo -- que el hueco se mueva dentro del material.



b) El hueco o carga positiva se ha movido hacia la derecha.

ro de electrones en la banda de conducción sin aumentar igualmente el número de huecos en la de valencia o viceversa. Esto se logra al envenenar el cristal con átomos con valencia diferente a la de los que componen el cristal. Tómese por ejemplo un cristal de silicio, elemento tetravalente cuyos enlaces son de tipo covalente como los de la figura (2.5); si en tal arreglo se sustituyen algunos átomos de silicio por otros elementos pentavalentes (como Sb, P) el electrón que no está en una ligadura covalente puede convertirse fácilmente en un electrón libre, ya que la energía indispensable para sacarlo de la estructura de la red es muchísimo menor que la necesaria para producir un hueco en una ligadura covalente. La introducción de estos átomos contaminantes modifica el esquema de energías del material, al agregar niveles discretos cerca de la banda de conducción, (figura 2.5). Tal contaminación tiene dos efectos: aumento del número de electrones en la banda de conducción, y disminución del número de huecos como consecuencia del natural incremento de recombinaciones. Por lo tanto, la mayoría de los portadores de carga serán negativos (electrones), y se dice entonces que es un semiconductor extrínseco tipo n.

Análogamente, si se contamina a un cristal de átomos tetravalentes con átomos de sólo tres electrones

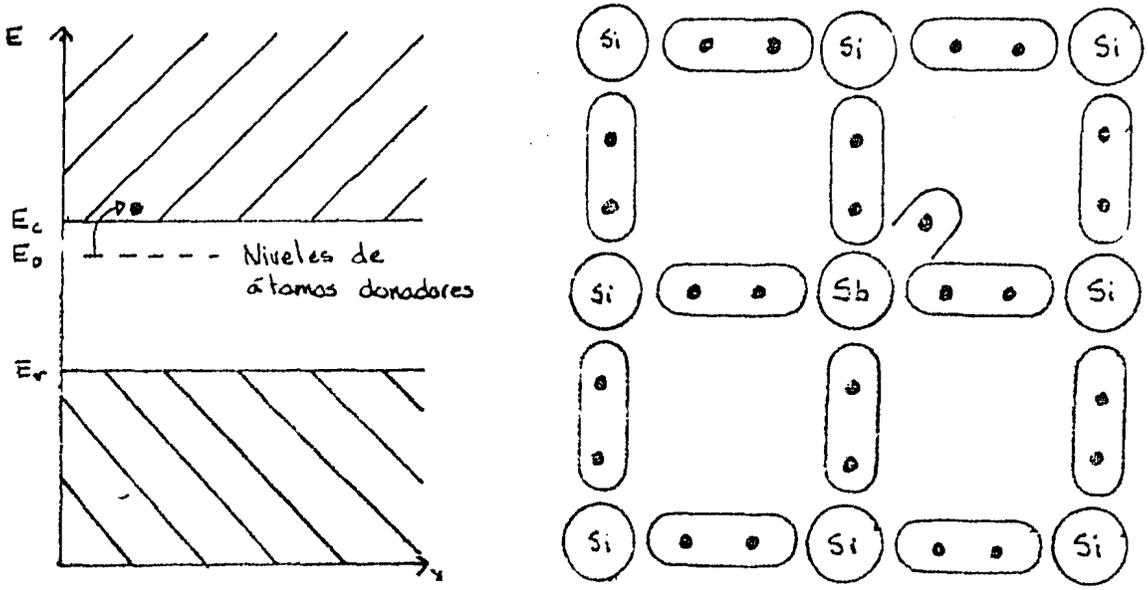
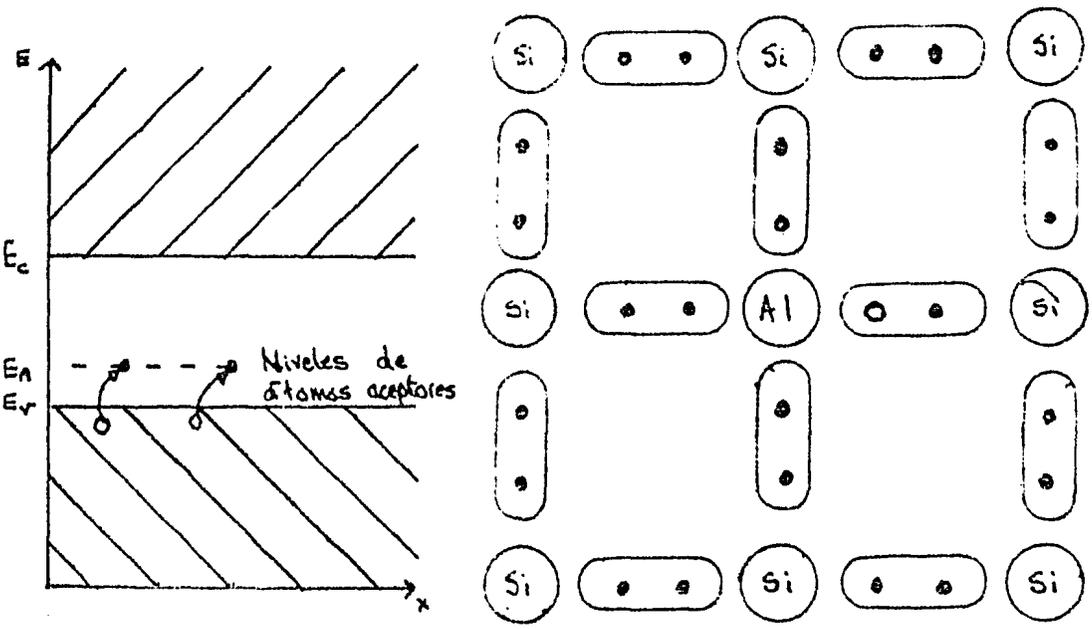


Fig. 2.5 Esquema de bandas para un sistema cristalino de átomos tetravalentes contaminado con átomos pentavalentes (cuyo esquema aparece a la derecha). El electrón extra crea niveles discretos en la brecha prohibida.

Fig. 2.6 Esquema de bandas de un cristal de átomos tetravalentes contaminado con átomos trivalentes. La ausencia de un electrón en el enlace provoca la existencia de huecos y niveles discretos de energía en la brecha prohibida.



de valencia, habrá enlaces que no se completan (figura 2.6) por lo tanto, habrá más huecos en la banda de valencia, y menos electrones en la de conducción pues existen más sitios para que los electrones libres se recombinen. Así mismo, -en el esquema de bandas aparecen niveles discretos dentro de la banda prohibida, cerca de la banda de valencia (figura 2.6). Un material de esta naturaleza, cuyos portadores de carga mayoritarios son huecos positivos, se le llama semiconductor extrínseco tipo p. Hay que hacer notar el hecho de que todo semiconductor se ve siempre -- contaminado con una y otra clase de impurezas, aunque los métodos de fabricación de tales cristales permiten obtener materiales predominantemente tipo p ó tipo n.

Para conocer el número de portadores de carga disponibles en un semiconductor, y por tanto su conductividad (ver abajo), se deben calcular las densidades tanto de electrones libres como de huecos en la red. Estas densidades están dadas por las ecuaciones:

$$dn = N(E)f(E)dE \quad (1)$$

$$dp = N(E)(1-f(E))dE \quad (2)$$

Donde dn es el número de electrones por m^3 , cuyas energías se encuentran entre E y $dE+E$; dp es el número de huecos por m^3

con energías entre E y $E+dE$; $N(E)$ es la densidad de estados energéticos por m^3 del material y $f(E)$ es la función que da la probabilidad de tener un electrón con energía E .

En este caso, y como consecuencia del Principio de Pauli., $f(E)$ es la función de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_F)/kT)}$$

Donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura y E_F es el nivel de Fermi, la máxima energía que puede tener un electrón cuando el material se encuentra en el estado base o de mínima energía. En un semiconductor intrínseco E_F está prácticamente en medio de E_C (energía mínima de la banda de conducción) y E_V (energía máxima de la banda de valencia).

$N(E)$ se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger del material. Sin embargo no es necesario el recordar cómo se llega a tal función, ya que para ello se usan métodos y aproximaciones no aplicables a sólidos amorfos; será suficiente anotar ciertas características cualitativa y cuantitativamente interesantes, que resultan ser consecuencia de las ecuaciones (1) y (2).

Integrando (1) de E_C a $+\infty$, que es el intervalo donde los electrones contribuyen a la conductividad, y (2) de $-\infty$ a E_V , el correspondiente intervalo para los huecos; haciendo la aproximación en la que $E_C - E_F \gg kT$ y por tanto considerando a $\exp(-((E - E_F)/kT))$ como término dominante, se llega a las expresiones:

$$n = N_C \exp(-((E_C - E_F)/kT)) \quad (3)$$

$$p = N_V \exp(-((E_F - E_V)/kT)) \quad (4)$$

Con $N_C = N(E_C)kT$ y $N_V = N(E_V)kT$. Esta aproximación es válida para los amorfos también, sin embargo cuando $N(E_C)$ y $N(E_V)$ son cero —como en los cristales—, se hace la modificación siguiente, considerando como casi constantes a estos valores de la distribución cuando se integra (1) y (2):

$$N_C = N(E_C + kT)kT \quad \text{Y} \quad N_V = N(E_V - kT)kT$$

Entonces N_C y N_V son constantes que dependen de la temperatura, y $E_g = E_C - E_V$, normalmente disminuye con este parámetro.

En la figura (2.7) se muestra como la distribución de Fermi, para un E_F fijo, varía con la temperatura. Nótese que, debido a la simetría de la función, a medida que crece T en un material intrínseco, aumentan de igual

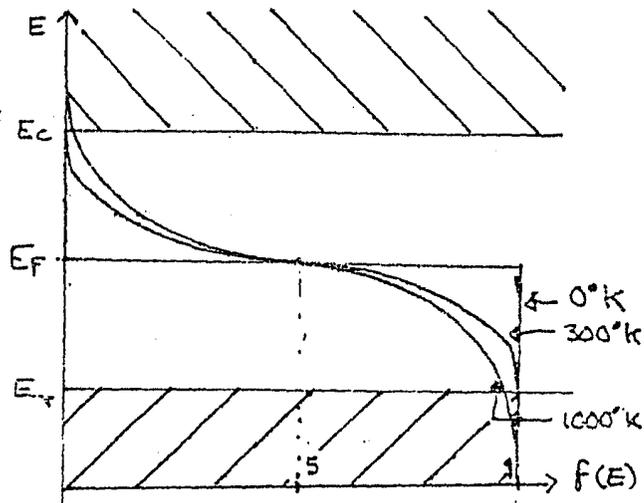


Fig. 2.7 Variación de la distribución de Fermi-Dirac con la temperatura, dentro del esquema de bandas de un semiconductor intrínseco.

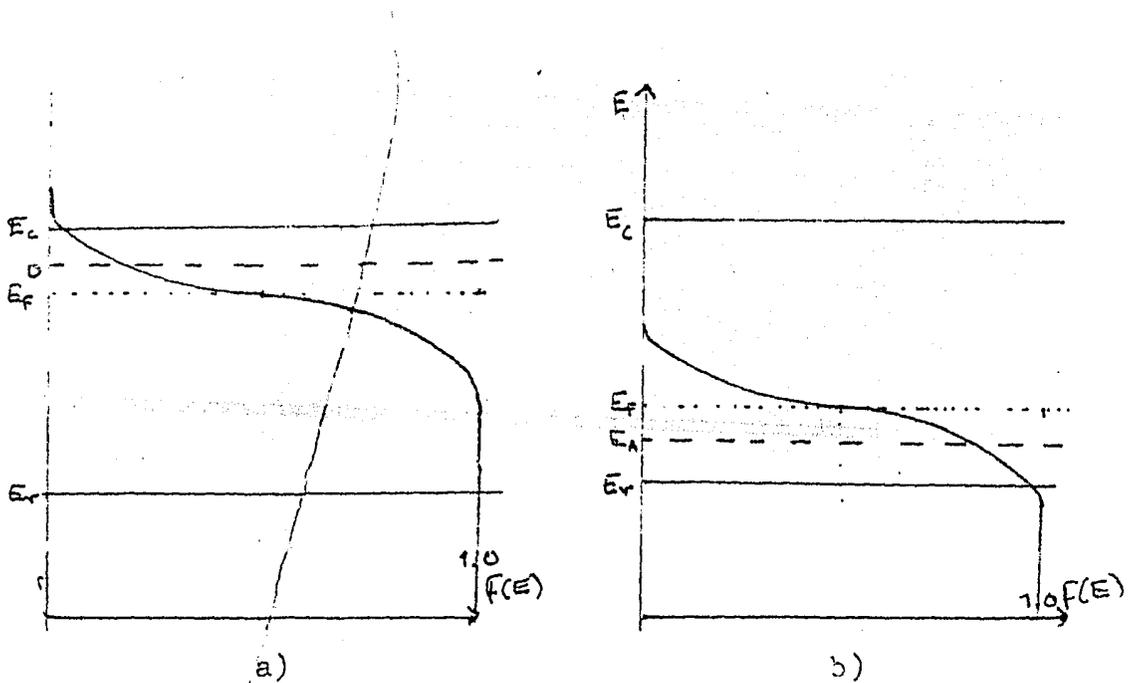


Fig. 2.8. Distribución de Fermi-Dirac para un semiconductor tipo n a), y para un semiconductor tipo p b). Nótese como los niveles discretos están entre el nivel de Fermi y la banda de conducción o valencia.

forma la probabilidad de encontrar huecos en la banda de valencia como la de encontrar electrones en la banda de conducción.

Como es de esperarse la presencia de átomos contaminantes en un semiconductor intrínseco modifica su nivel de Fermi; éste aumenta cuando existen átomos donadores de electrones y disminuye con la presencia de átomos aceptores. (figura 2.8 a y b). La probabilidad de encontrar electrones arriba de E_C o huecos por debajo de E_V no es simétrica, explicando así el predominio de uno y otro tipo de portador de carga.

En un material tipo n puede considerarse que la densidad de electrones es prácticamente la misma que la de átomos donadores (N_D), por la facilidad con que pueden desprenderse de ellos, siempre y cuando la temperatura no esté muy cercana al cero. Considerando $n \approx N_D$ y sustituyendo en (3) se obtiene:

$$E_F = E_C - kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (3a)$$

Similarmente para un material tipo p; $p \approx N_A$ (densidad de átomos donadores) y el nivel de Fermi es:

$$E_F = E_V + kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (4a)$$

De manera que entre más grande sea la cantidad de átomos donadores o aceptores, el nivel de Fermi estará más cerca de la banda de conducción o de valencia, según sea el caso, y por tanto tendrá el semiconductor más portadores de carga disponibles.

En un material intrínseco $p=n$, por tanto, sacando logaritmos en las ecuaciones (3) y (4) y despejando a E_F :

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_C}{N_V}$$

Si $N_V = N_C$, se concluye lo anteriormente dicho acerca de los semiconductores intrínsecos y su nivel de Fermi; (sin embargo no siempre éste es el caso).

Tanto electrones como huecos se mueven azarosamente debido a su energía térmica; en equilibrio su velocidad promedio es cero. Esta velocidad puede alterarse - debido a gradientes de concentración en alguna parte del material o por acción de campos eléctricos. En el primer caso el movimiento caótico de los portadores tenderá a -- compensar las diferencias de concentración siguiendo la

Ley de Fick.

Por otro lado, al aplicar un campo eléctrico \vec{E} , los electrones serán acelerados en dirección contraria a éste y los huecos en la dirección del campo; al ser de -- signos opuestos sus cargas, la corriente total tiene sólo una dirección. Ambos portadores de carga alcanzan una velocidad terminal o de deriva, debido a la interacción con los iones e imperfecciones de la red, las cuales se presentan en toda sustancia real. Tales interacciones dispersan a los electrones --quitándoles o cediéndoles energía--, mientras el campo los acelera en una dirección determinada, - dando como resultado trayectorias como las de la figura - 2.9.

La velocidad de deriva promedio depende entonces tanto de las características del material como de la in--tensidad del campo; las primeras determinan la movilidad , que es proporcional al tiempo libre medio entre dispersión y dispersión; como este tiempo varía de sustancia a sustancia, la movilidad varía igualmente. La movilidad de los electrones μ_n no es la misma que la de los huecos μ_p , a - a manera de ejemplo véase las movilidades, que en silicio y germanio cristalinos se han medido experimentalmente:

TABLA 2.1 tomada de (10)

	n	p	Movilidad en $\text{cm}^2/\text{seg. volt.}$
c-Si	1300	500	a 300°K
c-Ge	3800	1820	

Los parámetros recién mencionados se relacionan con la conductividad mediante la definición:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (5)$$

Existen otras formas de producir un aumento en la conductividad de un material semiconductor además de la contaminación con otros elementos o el calentamiento; esto se logra por medio de perturbaciones externas como puede ser la aplicación de campos electromagnéticos intensos, la irradiación, etc. Si tales perturbaciones se mantienen constantes, la densidad de portadores tenderá a crecer hasta estabilizarse en cierto nivel. Por ejemplo, la irradiación con ondas electromagnéticas genera excesos en la densidad de portadores, que se estabiliza por la acción de la recombinación de pares y tiene que ver con la absorción de la radiación; baste por ahora tener una idea cualitativa del fenómeno: si un fotón con energía $E = \hbar\omega$ penetra en el material, puede ser absorbido por un electrón en la banda de valencia; si $E \geq E_G$ el elec

Fig. 2.9 Esquema de la trayectoria de un electrón libre debido a la acción de un campo eléctrico externo.

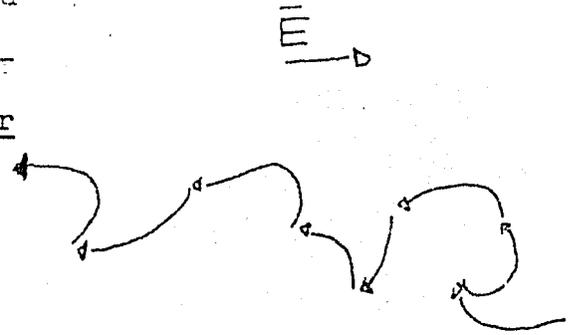


Fig. 2.10 Creación de un par hueco-electrón por la acción de un fotón.

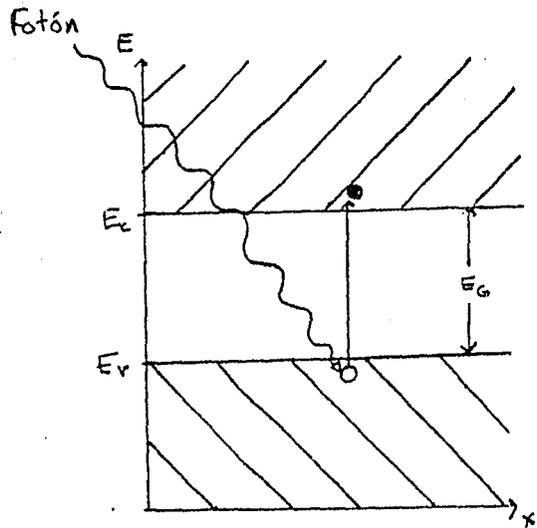
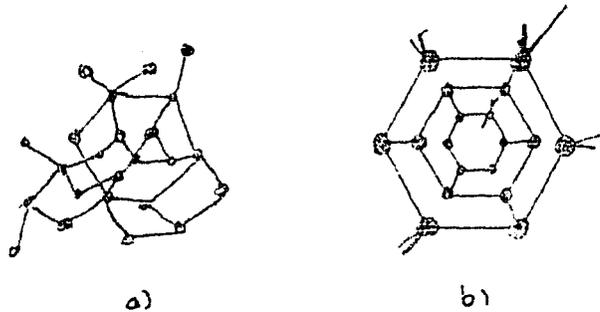


Fig. 2.11 Esquemas idealizados de lo que "verría" un electrón al moverse en un material amorfo a) y en uno cristalino b).



trón pasará a la banda de conducción y se habrá creado un par hueco-electrón (ver figura 2.10), capaz de conducir a través del cuerpo. Este par puede recombinarse si el electrón desciende nuevamente a la banda de valencia emitiendo fonones y otro fotón; sin embargo si el flujo de la radiación, es decir el número de fotones que llega a la superficie del material por segundo, es grande, habrá un aumento neto en la densidad de portadores de carga.

En resumen, un semiconductor presenta en su estado cristalino las siguientes características:

- Sus niveles energéticos forman bandas de conducción de valencia separadas por una brecha prohibida de energía cuyo ancho es del orden de 1 eV.
- Posee dos clases de portadores de carga: electrones libres en la banda de conducción y huecos en la de valencia; ambos pueden desplazarse por acción de un campo externo o por procesos de difusión.
- Pueden obtenerse semiconductores en los que predominen portadores de carga de cierto tipo, contaminando el material en

unas cuantas partes por millón con átomos donadores o aceptores de electrones. Esta contaminación produce niveles discretos de energía en la brecha prohibida.

- Los portadores de carga negativos obedecen a la función de distribución de Fermi-Dirac, y los positivos al complemento de ésta: $1 - f(E)$. Cada tipo de portador de carga tiene una movilidad dentro del material que está relacionada con la conductividad y la constante de difusión.

- El número de portadores de carga, es decir, su densidad, se ve afectada en general por la temperatura y la radiación electromagnética.

Una vez anotadas las principales características de los semiconductores cristalinos, se procederá a analizar cómo estos se transforman o modifican en un semiconductor amorfo.

2.1.2. Semiconductores Amorfos.

Los materiales amorfos se distinguen de los ---

cristalinos porque, al contrario de éstos, en su red atómica no existe una simetría periódica tridimensional o simetría traslacional en tres dimensiones. (Fig 2.11)

Otra diferencia entre los semiconductores amorfos y cristalinos reside en la densidad de estados energéticos; mientras en los segundos hay un intervalo de energías, comprendido entre la banda de conducción y la de valencia, donde no pueden haber estados electrónicos -excepto en unos pocos niveles debidos a impurezas-, en los primeros la densidad de estados es continua (figura 2.12) a todo lo largo del eje de la energía, aunque existe un rango en que esta densidad disminuye en varios ordenes de magnitud; los estados que se encuentran en dicho rango son estados localizados: no están extendidos por todo el material; a diferencia de los estados por -- arriba de E_c y abajo de E_v , la función de onda que los caracteriza existe sólo en ciertas regiones del material. El fenómeno de localización es consecuencia del desorden de la red atómica. En los materiales desordenados o --- amorfos, el número de defectos puede considerarse muy -- grande, de tal forma que en ciertas regiones un electrón con cierta energía tenga probabilidades casi nulas de evitar una dispersión que lo confine a tales zonas. Los electrones que se encuentran en estos estados localiza-- dos tienen movilidad cero (figura 2.12b').

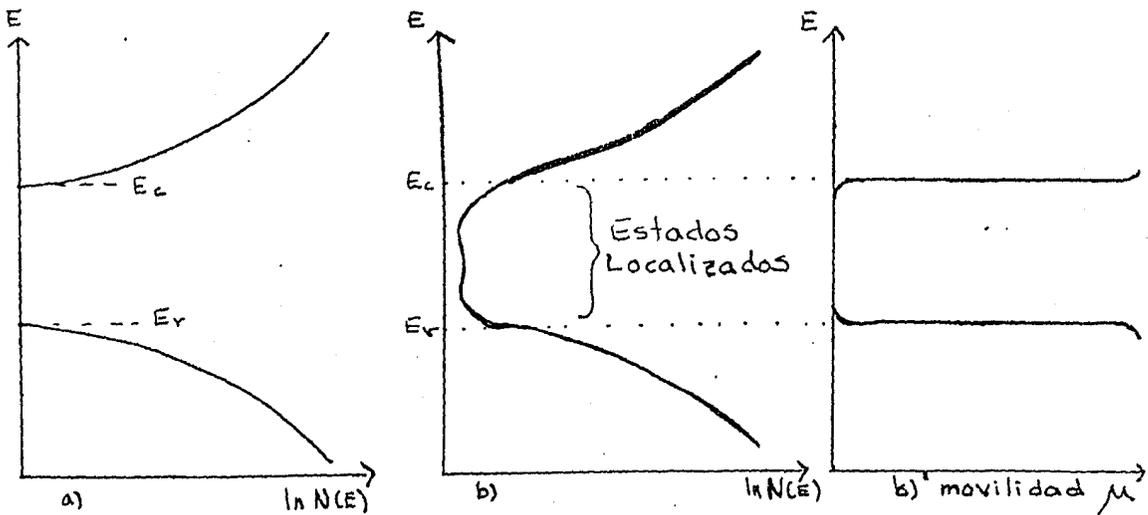


Fig. 2.12 Densidades de estados en un material cristalino a) y en un amorfo b). La figura 2.12b)' representa la movilidad de los electrones que se encuentran localizados, es decir cuya energía se encuentra entre E_c y E_v .

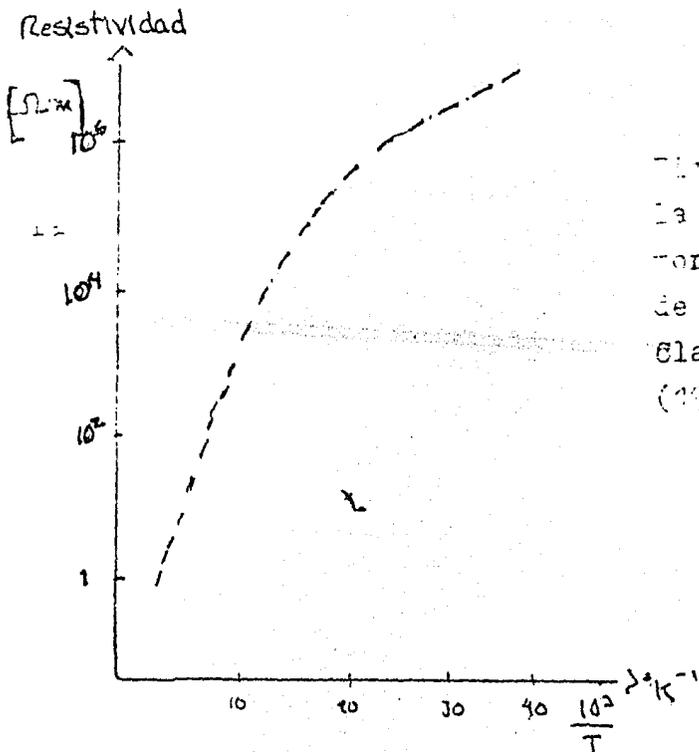


Fig. 2.13. Dependencia de la resistividad del Ge amorfo respecto al inverso de la temperatura. Según Clark A.H. Phys REV. 154 (1937) 750, tomado de (5)

En los materiales amorfos existe entonces una brecha de movilidad que hace las veces de la brecha prohibida en los cristales. Así pues existen aislantes, metales y semiconductores amorfos. En estos últimos también hay bandas de conducción y valencia y dos tipos de portadores de carga que por supuesto siguen la estadística de Fermi-Dirac; sin embargo no ha sido posible obtener con confianza la densidad de estados $N(E)$, y por lo tanto tampoco deducir las densidades de electrones y huecos. Experimentalmente se ha observado que estas se ven modificadas por los mismos factores que las determinan en los materiales cristalinos; si la temperatura aumenta n y p (densidades de electrones y huecos) aumentan y la conductividad también (ver figura 2.13); si se irradia con luz de determinadas frecuencias se crean pares y σ crece, etc.

En el caso del $a\text{-Si:H}$ también es posible aumentar las densidades de portadores positivos o negativos, envenenando al semiconductor amorfo con átomos aceptores o donadores de electrones. La diferencia es de carácter cuantitativo: mientras que para convertir un semiconductor cristalino en extrínseco basta aportar unas cuantas partes por millón de la sustancia contaminante, en el $a\text{-Si:H}$ es necesario introducir varias partes por millar para que su condición extrínseca sea notoria. Esto pue-

de deberse a que, al haber un gran desorden topológico, los átomos donadores completan sus enlaces extras y los aceptores se combinan de tal forma que no exista un enlace o electrón cerca de ellos. En el a-Si:H este efecto es más marcado, ya que el hidrógeno modifica los enlaces y la disposición de estos. Aún así, no se podría concluir por el momento algo al respecto, pues los métodos de preparación (de los cuales se hablará más tarde), y los tipos de contaminantes afectan de gran manera la estructura final.

Muchas de las propiedades de los materiales -- cristalinos se conservan hasta cierto grado en los amorfos, debido al orden local; es decir el tipo de enlace y la disposición geométrica entre los átomos cercanos no varían grandemente de los de un cristal; es la suma de pequeñas modificaciones la que hace a la sustancia topológicamente desordenada. Por ejemplo, el silicio y el germanio -como a veces el carbón- cristalizan en estructuras tetraédricas (figura 2.14) porque la mecánica cuántica establece que en ciertas posiciones sus electrones de valencia tienen una mayor probabilidad de permanecer; sin embargo, pequeñas desviaciones a tal estructura o el ligero desacomodo del siguiente tetraedro pueden causar que, al juntar muchos arreglos de estos, se tenga un conjunto de átomos que no posean ninguna simetría periódica traslacional.

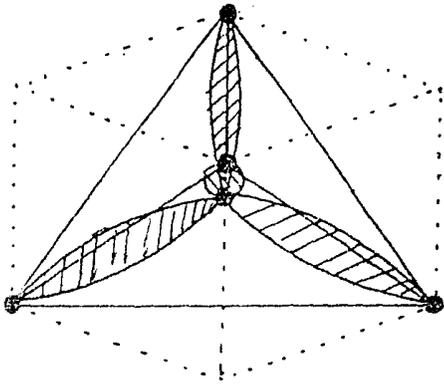
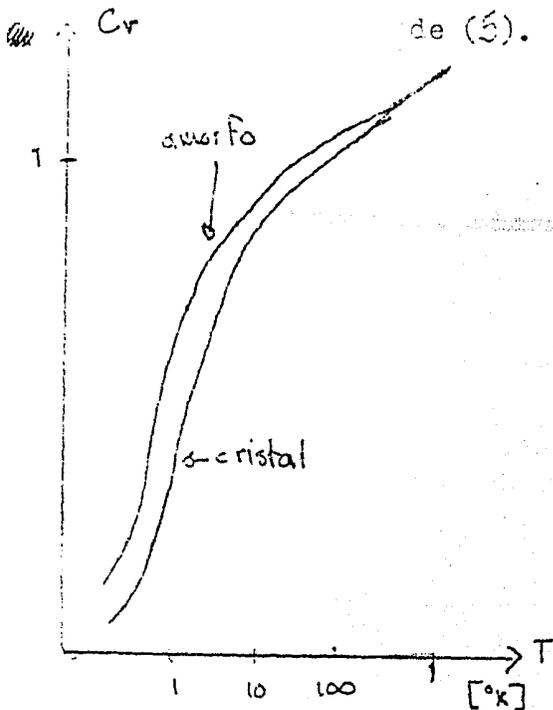


Fig. 2.14. Tetraedro inscrito en un cubo. Los puntos negros representan iones y las zonas sombreadas las regiones donde se encuentran los electrones de enlace. El Ge y el Si cristalizan siguiendo tales patrones.

Fig. 2.15 Calor específico del SiO_2 en sus dos formas sólidas. Según Zeller R.C. y Pohl R.O. Phys Rev. B4 (1971) 2029, tomado de (5).



A este orden local pueden atribuirse que cuando a un semiconductor cristalino se le desordena, su arreglo atómico, la energía necesaria para excitar un electrón hasta la banda de conducción sea del orden de la que originalmente se requería. Dicho de otra forma: el intervalo de energía entre la banda de valencia y la de conducción tiene valores semejantes en el material amorfo y en el cristalino. Asimismo el calor específico de un sólido amorfo y el de uno cristalino (cuando se trata de la misma sustancia), tienen un comportamiento similar (figura 2.15); el calor específico está relacionado con la distancia interatómica de los arreglos sólidos, y por tanto se afirma que tales distancias no varían notablemente de un material amorfo a uno cristalino. Tal hecho se ha comprobado mediante el análisis de la difracción de rayos X, los cuales revelan distancias entre átomos vecinos prácticamente iguales en el silicio amorfo y el cristalino. (4)

Podría pensarse que si se respetan tantas propiedades de los semiconductores cristalinos en aquellos que son amorfos, cabría la posibilidad de utilizarlas para medir empíricamente parámetros tan importantes como la densidad de portadores y la movilidad de éstos. Sin embargo, el método más usado para determinarlos hace uso

del efecto Hall; no es necesario dar una explicación de tal método, simplemente hay que apuntar que en los semiconductores amorfos el efecto Hall no se presenta de la misma manera que en los cristalinos, y sencillamente no sirve para la determinación experimental de estos parámetros. Por ello, a pesar de que se han hecho intentos de medir la movilidad por otros métodos, no se han llegado a resultados concluyentes y definitivos acerca de los valores reales de la movilidad en el a-Si:H.

Es posible hablar de ciertas características de los semiconductores cristalinos que también se presentan en los amorfos; pero hasta ahora no ha sido posible deducirlas cuantitativamente a partir de un modelo teórico. La gran simplificación que se presenta en un cristal perfecto es la simetría traslacional que permite marcar cada eigenestado con un vector \bar{k} , relacionado directamente con el momentum lineal. En una estructura desordenada \bar{k} ya no es un buen número cuántico, y no se ha encontrado un parámetro análogo que permita simplificar el estudio de tales materiales. Aún así, se han estudiado de forma experimental e incluso mediante aproximaciones y modelos empíricos, inclusive se han encontrado fórmulas que rigen hasta cierto punto muchas de sus características, como en el caso de la absorción óptica.

2.2. El Silicio Amorfo Hidrogenado Producido en el I.I.M.

Sería inexacto afirmar que el silicio amorfo - hidrogenado es un material único; más bien dentro de este nombre entran una serie de materiales con ciertas propiedades comunes y otras bastante diferentes. Las características que comparten son:

- a) Están compuestos de silicio de hidrógeno principalmente.
- b) Carecen de un orden de largo alcance.
- c) Su espectro de energías es continuo y tienen bandas de movilidad separadas por brechas en que la movilidad es -- cero.

Por otro lado, dependiendo de los métodos de fabricación y de los parámetros que intervienen en ellos los valores de propiedades como la conductividad, fotoconductividad, ancho de las brechas, coeficientes de absorción, etc., a menudo varían bastante de un material a otro.

Hasta ahora, a pesar de que se han caracterizado muchas muestras de distintos tipos de a-Si:H, usando las más variadas técnicas, no se ha podido crear un mode

lo de la estructura de este material. Por lo tanto, en esta tesis sólo se analizarán resultados válidos para el a-Si:H producido por el método de descarga gaseosa, y -- probablemente, no sean de completa confianza para otras -- muestras producidas por el mismo método pero en otras -- condiciones (6). Antes de describir tal método, los parámetros que lo controlan y las condiciones en las que se produce en el Instituto de Materiales, se mencionarán brevemente otros sistemas de elaboración de a-Si:H, para tener una idea de lo diferente que pueden ser las muestras fabricadas con tales métodos y de los parámetros de que dependen.

EVAPORACION.- (7) Este método consiste en la evaporación de silicio cristalino en una atmósfera de -- hidrógeno a alta presión y temperatura; al combinarse el Si y el H, se depositan en toda la cámara que los contiene; cuando lo hace sobre substratos con una temperatura fija, se enfrían rápidamente y forman películas de a-Si:H. Además de la geometría de la cámara, las características del material depositado dependen de la temperatura del -- substrato, la temperatura y presión de la atmósfera, la tasa de evaporación, etc.

IMPLANTACION DE IONES.- (8) Sobre blancos de silicio cristalino se produce un bombardeo de átomos e iones de hidrógeno o silicio que viajan a altas velocidades, los cuales penetran en los blancos deformándolos e implantando átomos de hidrógeno en ellos. La velocidad de los iones, la temperatura de los blancos y la calidad de la atmósfera que rodea al sistema son los parámetros más importantes de este método.

ESPURREO (SPUTTERING).- (9) Entre dos electrodos se aplica un alto voltaje que oscila a frecuencias similares a las de la radio; en uno de ellos se coloca un sustrato y en el otro una placa de silicio cristalino se introduce luego argón u otro gas noble e hidrógeno, que se ionizan por el efecto del campo eléctrico; los iones, mediante colisiones sobre el silicio, harán que este evapore algunos átomos o iones que se depositarán conjuntamente con el hidrógeno en el sustrato; para fomentar la atracción del electrodo con el sustrato sobre los iones de silicio e hidrógeno, se le aplica un voltaje directo apropiado. Los parámetros más importantes de este método son: la distancia entre electrodos, el voltaje directo, la concentración de hidrógeno en el plasma, etc.

DESCARGA GASEOSA.- En este método se utiliza un par de electrodos, a los que se le aplica un voltaje directo u oscilante, y a través de los cuales pasará gas que contenga silicio (SiH_4 ó SiF_4 por ejemplo.) el cual se ionizará depositándose el a-Si:H en sustratos mantenidos a una temperatura dada. La presión a la que se realiza el depósito, el potencial aplicado, la temperatura del sustrato, la separación de los electrodos son algunos parámetros que influyen en las propiedades de las películas depositadas.

En el Instituto de Investigación en Materiales se usa este último método de fabricación. A continuación se describe como se lleva a cabo.

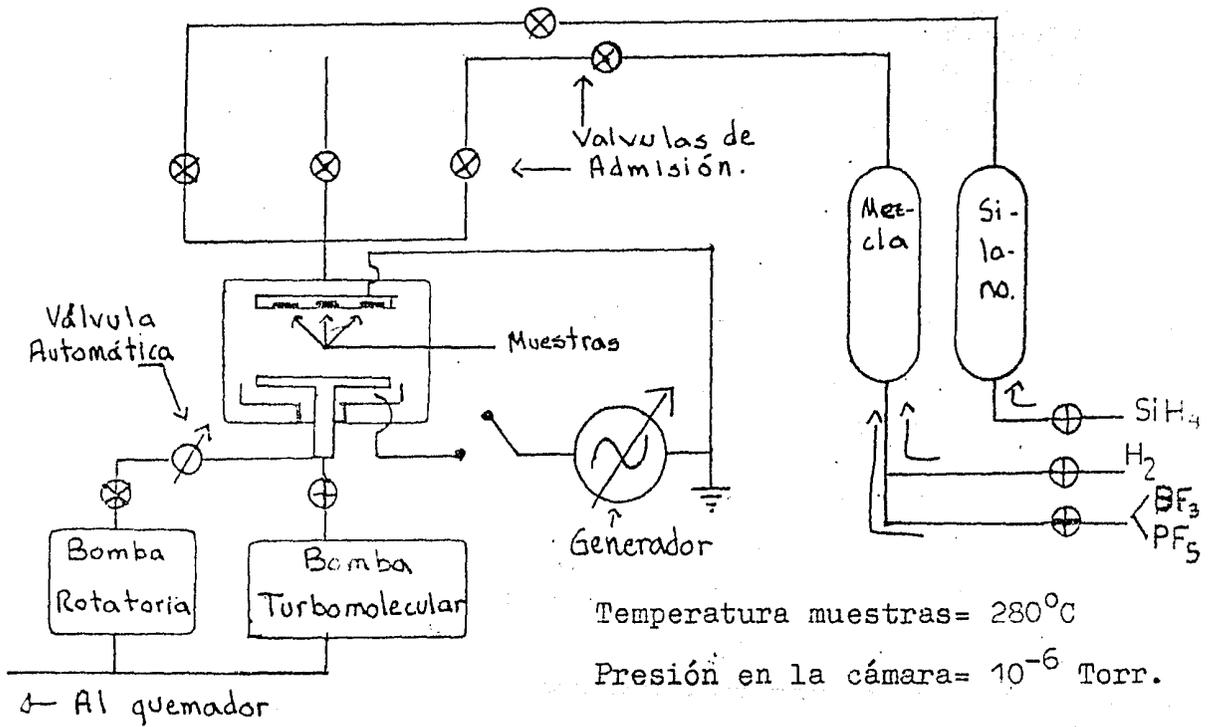
En dos recipientes separados se introducen a presiones mucho mayores que la que tendrá la cámara de depósito cuando este se realice; en uno se almacena una mezcla de hidrógeno y un fluoruro del elemento contaminante, en otro silano puro; ambos se comunican con el sistema de vacío por medio de un tramo de válvulas y tubos, (figura 2.16a). Se evacúa la cámara de depósito utilizando como bomba de apoyo una rotatoria, y como complementaria una de tipo turbomolecular; ésta se aísla del sistema una vez alcanzada la presión requerida (alrededor de 10^{-6} torr.). Las muestras previamente colocadas

en uno de los electrodos (figura 2.17) se calientan a -- una temperatura prefijada. Luego se abren las válvulas - de admisión y se permite la entrada de los gases; con la ayuda de la bomba rotatoria y una válvula automática, la presión de la cámara se mantiene a una presión determina da (del orden de décimas de torricellis). Acto seguido se enciende el plasma aplicando un alto voltaje (aprox. 400 volts pico) entre los electrodos; éste plasma está - formado por iones de silicio, hidrógeno, fluor y el mate rial envenenador -en su caso-, y de radicales químicos - que se componen de ellos.

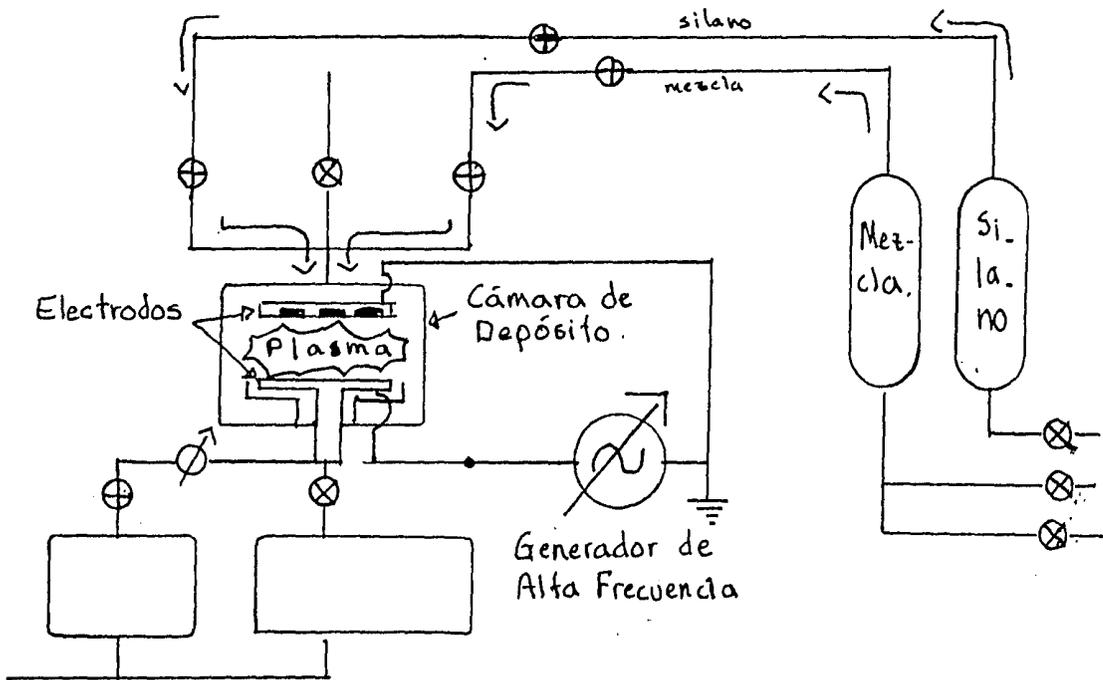
Una vez transcurrido el lapso deseado de depó- sito, se retira el voltaje y se cierran las válvulas de acceso (figura 2.16c). Para recuperar las muestras se - aisla la cámara del sistema de bombeo y se admite aire en ella, se enfrían las muestras echando agua en una ca- vidad que se localiza arriba de las muestras en la parte superior de la cámara, para luego abrir la cámara y reti- rar las muestras del electrodo.

Cabe señalar que el silicio amorfo hidrogenado se adhiere a toda superficie dentro de la cámara, pero sólo es de interés -por sus propiedades electrónicas- a- quel que se deposita en las muestras de vidrio colocadas

Fig. 2.16. ESQUEMA DEL PROCESO Y EL EQUIPO DE FABRICACION DE PELICULAS DELGADAS DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO EN EL INSITITUTC DE INVESTIGACION EN MATERIALES.

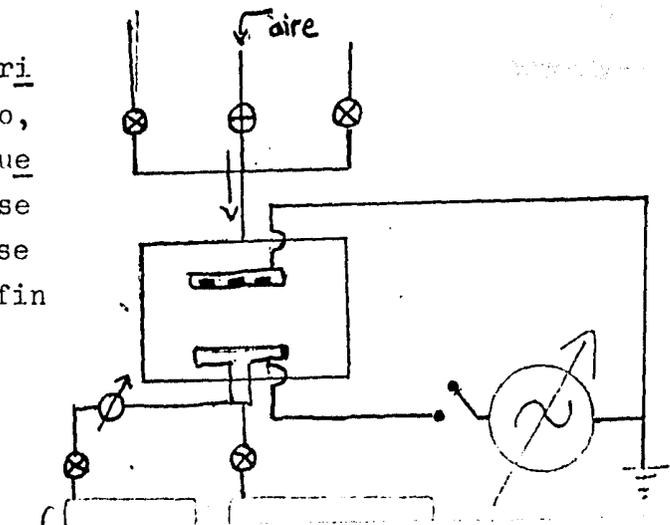


2.15 a). Los gases entran a los recipientes alimentadores de la cámara, mientras que esta se evacua,



2.16 b). Los gases entran a la cámara y se ionizan por acción del campo eléctrico. Se produce entonces el depósito de las películas.

2.16 c) Una vez transcurrido el tiempo de depósito, se retira el voltaje. Luego de aislar la cámara, se admite aire en ella y se enfrían las muestras a fin de retirarlas.



en el electrodo superior, las cuales son mantenidas a -- una temperatura constante (entre 250 y 350°C) por una -- red de resistencias eléctricas conectadas a un termostato. En el electrodo inferior hay una serie de perforaciones a través de las cuales la bomba puede succionar -- las partículas que no se combinaron.

Es posible depositar material intrínseco o extrínseco; en el primer caso sólo se permite entrar a la cámara al silano, en el segundo también se admite la mezcla de hidrógeno con trifloruro de boro para fabricar material tipo p o con pentafluoruro de fósforo para el tipo n. Es imposible saber con exactitud que tanto material envenenador queda en las películas o que tanto fluor se combina con ellas, ya que en el plasma se presenta una situación caótica, lo que no permite predecir la probabilidad de enlace de cada uno de los elementos que lo componen; sin embargo, en estudios hechos en otras muestras de a-Si:H, se ha observado que la cantidad de hidrógeno presente es mucho más pequeña que la de silicio(10). En cuanto al material dopante sólo fue posible deducir la relación entre el número de átomos de silicio y de boro o fósforo, al entrar los gases en la cámara de depósito (ver siguiente hoja). Hasta ahora, en el Instituto no se han hecho análisis químicos cuantitativos que permi--

tan determinar la composición real de las películas depositadas.

Para determinar el número de átomos de material contaminante por cien de silicio, se usó el método de presiones parciales, considerando a todos los gases en cuestión como ideales. Esto sirvió primero para calcular los flujos, al observar las presiones iniciales y finales de los tanques de almacenamiento de gases, puesto que:

$$PV_{\text{cil.}} = NRT$$

Donde P es la presión, R la constante universal de los gases ideales, N el número de moles, T la temperatura y $V_{\text{cil.}}$ el volumen del cilindro. El número de moles que sale en el tiempo de deposición t_0 t, es:

$$\Delta N = N_i - N_f = \frac{(P_i - P_f) V_{\text{cil}}}{RT}$$

Los que a presión atmosférica ocuparían el volumen:

$$V' = \frac{RT(N_i - N_f)}{P_{\text{atm}}} \quad (P_{\text{atm}} = \text{presión atmosférica})$$

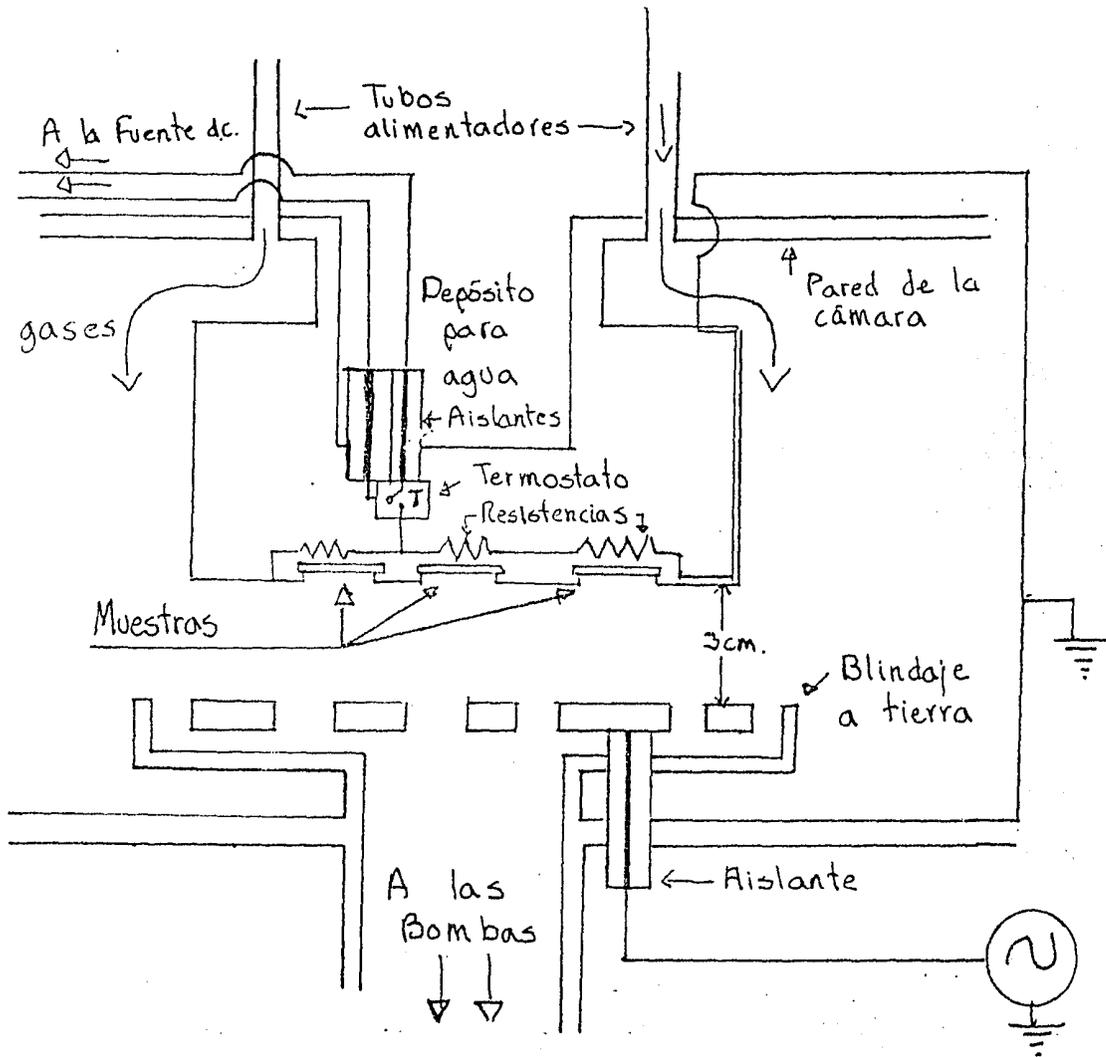


fig. 2.17. Detalle de la cámara de depósito, donde se muestra esquemáticamente cómo está construida. Nótese el blindaje alrededor del electrodo "vivo"; por la separación entre el electrodo y el blindaje queda confinado al espacio entre los electrodos, procurando así que menos iones se depositen en las otras partes de la cámara.

Sustituyendo, se encuentra V' :

$$V' = \frac{(P_i - P_f) V_{cil}}{P_{atm.}}$$

Por lo que el flujo es:

$$\text{flujo} = \frac{V'}{\Delta t} = \frac{(P_i - P_f) V_{cil.}}{P_{atm.} \Delta t} \quad (6)$$

Como el número de moles es proporcional a la presión (a temperatura y volumen constantes), la porción de gas envenenador en la mezcla con hidrógeno se fija por las presiones parciales del gas envenenador y el hidrógeno.

$$\text{porción de gas contaminante.} = q = \frac{P_{\text{floruro}}}{P_{\text{mezcla}}}$$

La presión de la mezcla es la del cilindro, -- justo antes de empezar el depósito.

Finalmente, si se observan las fórmulas del silano (SiH_4), el trifloruro de boro (BF_3) y el pentafluoruro (PF_5), se llega a la conclusión de que el número de á

tomos es igual al de moléculas, y al ser gases ideales - éste es proporcional al número de moles y al volumen. - De esta manera no es difícil darse cuenta que la razón entre átomos de silicio y átomos dopantes está dada por:

$$s = \frac{\text{flujo gas contaminante}}{\text{flujo silano}} = \frac{\# \text{ átomos envenenadores}}{\# \text{ átomos de silicio}}$$

Usando las ecuaciones para los flujos, esta razón es:

$$s = q \frac{\text{flujo mezcla}}{\text{flujo silano}} = \frac{P_{\text{floruro}}}{P_{i \text{ mezcla}}} \frac{(P_i - P_f)_{\text{mezcla}} V_{\text{cil. mezcla}}}{(P_i - P_f)_{\text{silano}} V_{\text{cil. silano}}} \quad (7)$$

Fue así como se calculó el porcentaje de átomos envenenadores respecto a los de silicio al entrar al plasma.

Para la fabricación de las películas estudiadas en esta tesis, se establecieron una serie de parámetros que se mantuvieron fijos en todas las corridas: la presión de la cámara, la distancia entre electrodos, la potencia disipada en el plasma, la frecuencia de oscilación del voltaje, y el flujo de silano; los valores de estos parámetros aparecen en el Capítulo 6, así como los valores de los parámetros que sí variaron.

CAPITULO 3

TRANSMISION DE ONDAS ELECTROMAGNETICAS
EN PELICULAS DELGADAS

3.1. Optica de Películas Delgadas

3.1.1. Ondas Electromagnéticas en Medios Materiales.

Siendo el propósito de esta tesis estudiar las propiedades ópticas de las películas de silicio amorfo, es obvio suponer que se investigará qué le sucede a la luz cuando pasa a través de ellas; antes de pasar a analizar este hecho, conviene hacer algunas consideraciones acerca de la naturaleza de la luz y de su propagación a través de distintos medios.

Considerando que la luz es un fenómeno electromagnético se debe empezar por revisar las ecuaciones que gobiernan estos fenómenos, es decir las ecuaciones de -- Maxwell:

$$\nabla \times \underline{E} + \frac{\partial \underline{B}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \times \underline{H} - \frac{\partial \underline{D}}{\partial t} - \underline{J} = 0 \quad (2)$$

Si se trata de medios isotrópicos donde no hay cargas o fuentes de voltaje, se cumplen las siguientes -

relaciones entre estos vectores:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad , \quad \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad , \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$$

Y además que se tienen las restricciones que a plicadas en las ecuaciones (1) y (2), llevan a la conclu sión que si los campos eléctricos y magnéticos son armó- nicos en el tiempo, cumplen con las ecuaciones (7)^{cap 4.}:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \quad , \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \\ \nabla^2 \mathbf{E} + \underline{\epsilon' \mu \omega^2} \mathbf{E} &= 0 \quad (3) \quad \nabla^2 \mathbf{H} + \underline{\omega^2 \epsilon' \mu} \mathbf{H} = 0 \quad (4) \end{aligned}$$

donde:

$$\epsilon' = \epsilon + i \frac{\sigma}{\omega}$$

Suponiendo que se trata de una onda que se des plaza en una sola dirección, e identificándola con el -- eje z, (8) y (9) se ven como

$$\frac{d^2 \mathbf{E}}{dz^2} + \underline{\omega^2 \epsilon' \mu} \mathbf{E} = 0 \quad (5) \quad , \quad \frac{d^2 \mathbf{H}}{dz^2} + \underline{\omega^2 \epsilon' \mu} \mathbf{H} = 0 \quad (6)$$

Se sugiere una solución del tipo: $a (\exp -i\gamma z) + b (\exp i\gamma z)$, con a y b constantes a determinar por las - condiciones de frontera, y $\gamma = \underline{\omega \sqrt{\epsilon \mu}}$.

Ahora bien, siguiendo la suposición de que la onda sólo se desplaza en la dirección z, es fácil ver

que las ecuaciones de Maxwell se transforman en:

$$\bar{U}_z \times \left[\epsilon' E \right] = H \quad \bar{U}_z \text{ vector unitario en la dirección}$$

Lo que demuestra que E , H , y \bar{U}_z forman una triada de vectores ortogonales entre sí, y que las magnitudes de los vectores eléctrico y magnético son tales que se cumple

$$\mu^{\frac{1}{2}} H = \epsilon^{\frac{1}{2}} E \quad (7)$$

Si la onda viaja en una sola dirección, el vector eléctrico se comporta de la siguiente manera:

$$E = \bar{U}_z |E_0| \exp \left[i (\omega t + \omega \sqrt{\epsilon \mu} z /) \right] \quad (8)$$

Usando la definición de $\epsilon' = (\epsilon + i\sigma/\omega)^{\frac{1}{2}} = n + ki$ y haciendo $\mu = 1$

$$E = \bar{U}_z E_0 \exp \left[i (\omega t - \sqrt{\epsilon} \omega z /) - kz \right] \quad (9)$$

La magnitud de este vector disminuye en -----
 $\exp(-kz)$ a medida que se desplaza a través del material;
 de alguna manera éste le resta energía a la onda y la ab-
 sorbe; se define entonces a n como el índice de ~~refrac-~~^{propagación}
~~ción~~, por razones que se verán en el Capítulo 4, y a k ,
 como el índice de extinción. Como se verá en el siguien-
 te Capítulo tanto n como k dependen de la frecuencia de
 la onda .

Para determinar experimentalmente dichos pará-
 metros debe considerarse como varían las amplitudes trans-
 mitidas y reflejadas de un haz que incide normalmente so-
 bre la película de silicio amorfo y su sustrato (figura
 3.2), pero antes se verá una consecuencia muy útil de la
 teoría de la radiación cuando esta pasa de un medio a o-
 tro.

3.1.2. Ley de Snell.

Ahora que se han establecido una serie de ca-
 racterísticas propias de la luz, se procederá a examinar
 cuál es su comportamiento al pasar de un medio homogéneo
 a otro. Supóngase que los dos medios por los que atra-
 viesa la onda son no absorbentes, es decir, $k=0$ y $E'=E$.
 Para visualizar un tanto lo que sucede, se supone una --

situación como la de la figura 3.1, en la cual el eje "y" es perpendicular a la hoja. Ahora la dirección de propagación de la onda incidente no es z, sino está caracterizada por: $x \sin \phi + z \cos \phi$, por lo tanto los vectores magnéticos tienen la forma:

$$C \exp -i(\omega t - (x \sin \phi + z \cos \phi)) \quad C = \text{constante}$$

Mientras que para las ondas transmitidas y reflejadas se tiene:

$$C_t \exp -[i(\omega_t t - (l_t x + m_t y + w_t z))]]$$

$$C_r \exp -[i(\omega_r t - (l_r x + m_r y + w_r z))]]$$

C_t y C_r constantes y l, m y w son los cosenos directores que caracterizan a la dirección de propagación. Sin embargo en el plano frontera, es decir en $z=0$ las componentes tangenciales de los vectores eléctricos deben ser continuas y por tanto los coeficientes de x , y deben ser los mismos, lo mismo que el de t , entonces la frecuencia no varía al cambiar de medio y todos los vectores de propagación se encuentran en el mismo plano; por lo que:

$$\sin \theta = \sin \theta_0' \quad (10) \quad \gamma_0' \sin \theta_0' = \gamma \sin \theta \quad (11)$$

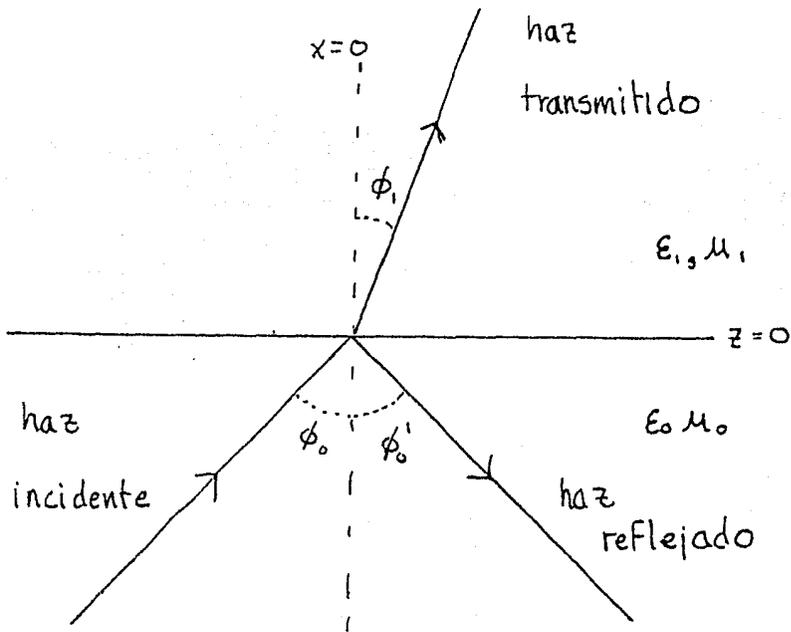


Fig. 3.1 Paso de un haz de luz de un medio no conductor a otro. En este caso se cumple la ley de Snell.

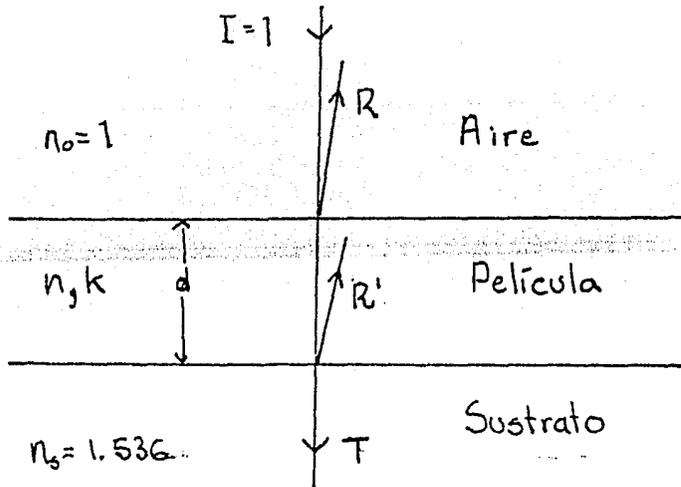


Fig. 3.2 Un haz con intensidad igual a la unidad incide normalmente sobre un sistema película-sustrato. Las intensidades reflejadas R , R' y la transmitida T son funciones de los índices que aparecen a la izquierda y que caracterizan a cada uno de los medios por los que viaja el haz.

(10) y (11) contienen a las leyes de Snell para la reflexión y la refracción pues de las definiciones de las n_1 , n_2 y del hecho de que no son medios absorbentes es fácil ver que

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_1}$$

3.1.3. Propagación de la radiación en películas delgadas.

Hasta este momento no se ha hablado de la amplitud de las ondas transmitidas y reflejadas, pero son de especial importancia para definir los coeficientes de reflexión y transmisión, con los cuales se trabajará experimentalmente cuando los rayos de luz incidan normalmente sobre las películas de silicio amorfo hidrogenado; a continuación se deducirá un método general para determinar como se propaga una onda electromagnética a través de varios medios cuyas fronteras sean perpendiculares a la dirección de propagación.

De entrada, se asume que las ondas incidentes son planas y armónicas en el tiempo, y por otro lado -- que los medios con los que actúan son homogéneos e iso-

trópicos, caracterizándose por su constante dieléctrica ϵ , que puede ser compleja si el medio es absorbente-, su permeabilidad magnética μ , y su espesor d . Para comodidad y para simplificar la notación se supondrá que la dirección de propagación coincide con el eje de las z y el plano $z = 0$ con la frontera aire-película. Se omite la dependencia en el tiempo (es decir el factor $\exp -i\omega t$) pues aparece en todas las soluciones; la solución general para el campo eléctrico es entonces:

$$E(z) = \bar{a}(\exp -\gamma z) + \bar{b}(\exp i\gamma z) \quad (12)$$

donde \bar{a} y \bar{b} son vectores constantes, y γ como se ha visto es $\gamma = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon}$. Ahora, si E es paralelo al eje x , H lo será respecto al eje "y", y al usar la ecuación (7), se tiene la expresión.

$$H(z) = g(a \exp -i\gamma z) + b(\exp i\gamma z) \quad (13)$$

$$g = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}}$$

Con estas suposiciones es posible encontrar la relación entre las amplitudes de E y H tanto a la entrada como a la salida de la película. El método que se sigue es el de las matrices equivalentes ⁽¹⁾; se define a la matriz $A(z)$ como:

$$A(z) = \begin{bmatrix} E(z) \\ H(z) \end{bmatrix}$$

y se encuentra que los campos \vec{E} y \vec{H} varían al cruzar una película delgada de espesor y que se relacionan con los que hay en la frontera según:

$$A(z) = M(d)A(z+d) \quad (14)$$

Si se lleva a cabo el producto de las matrices, según su definición (ver referencia 7), el resultado será:

$$M(d) = \begin{bmatrix} \cos(\gamma d) & -\text{sen}(\gamma d) \\ g \text{sen}(\gamma d) & g \cos(\gamma d) \end{bmatrix} \quad (15)$$

La ecuación (20) expresa la relación que existe entre las magnitudes de los vectores eléctrico y magnético en las fronteras aire-película y película sustrato. Este sistema permite analizar también sistemas en los que haya dos o más películas adyacentes, la primera de $Z=0$ a $z=d_1$, la segunda de $z=d_1$ a $z=d_1+d_2$ etc., pudiendo así incluir al sustrato como película. Cada película tendrá su matriz característica y se puede generalizar el resultado de las expresiones para una sola matriz a la composición de ellas:

$$A(0) = M_1(d_1) M_2(d_2) \dots M_s(d_s) A(d_1 + d_2 + \dots + d_s)$$

donde s es el número total de películas.

Así la ecuación (20) permite calcular las propiedades ópticas de las películas, las cuales están caracterizadas por su constante dieléctrica compleja y su permeabilidad magnética μ . De este último parámetro, que es una medida de la capacidad del medio a magnetizarse, se sabe que para materiales no-magnéticos, su valor es uno⁽²⁾; de ahora en adelante se asumirá que $\mu=1$ para todos los medios que se tomen en cuenta para el análisis de los resultados experimentales.

3.2 Fórmulas para una película delgada absorbente.

3.2.1. Transmitancia y Reflectancia.

Una vez establecidas las ecuaciones que rigen la propagación de ondas electromagnéticas a través de películas delgadas, se procederá a analizar el problema de interés: determinar las amplitudes de las ondas transmitida y reflejadas a partir de la amplitud incidente, en un sistema como el que muestra la figura 3.2, es decir, por una región semi-infinita de aire, una película delgada absorbente (como la de a-Si:H) y el sustrato no absorbente, también considerado como una región semi-in-

finita. Se tiene de la continuidad de las componentes tangenciales de los campos y las ecuaciones (12), (13) y (14) que:

$$1 + r = (m_{11} + g_s m_{12}) t \exp(-2n_0 d / \lambda)$$

$$g_0(1-r) = (m_{21} + g_s m_{22}) t \exp(-2n_0 d / \lambda)$$

donde los elementos m_{ij} ($i, j = 1, 2$) vienen dados por la ecuación (15) y g_0 y g_s , son las admitancias del primer y último medio (aire y sustrato). Al resolver para t y r en estas ecuaciones se obtiene:

$$r = \frac{g_0(m_{11} + g_s m_{12}) - (m_{21} + g_s m_{22})}{g_0(m_{11} + g_s m_{12}) + (m_{21} + g_s m_{22})}$$

$$t = \frac{2g_0 \exp(2n_0 d / \lambda)}{g_0(m_{11} + g_s m_{12}) + (m_{21} + g_s m_{22})}$$

expresiones que se relacionan con la reflectancia R y la transmitancia T del sistema por ~~para~~ $R = |r|^2$ y $T = \frac{n_s}{n_0} |t|^2 \dots$ (16)

Al sustituir los elementos de la matriz M dados por (15) en la expresión para t se llega a:

$$t = \frac{2 g_0 \exp(2n_0 \pi d i / \lambda)}{\cos(\gamma d)(g_0 + g_s) + \frac{\sin(\gamma d)(g_s + g)}{g}}$$

Tanto la constante de propagación como la admittancia g de la película son cantidades complejas (recuérdese que dependen de la constante dieléctrica que es de la forma $\epsilon + i\tau/\omega$); calcular el módulo al cuadrado de t requiere de un largo proceso algebraico, y aquí sólo se anotan los resultados finales para la transmitancia, una vez desarrollada (16)

$$T = \frac{16 n_0 n_s (n^2 + k^2)}{-F_+ e^{\alpha d} + d + F_- e^{-\alpha d} + S - 2\cos(\beta d) + U 2\sin(\beta d)} \quad (17)$$

donde: $\beta = 4\pi n/\lambda$, $x = \frac{4\pi k}{\lambda}$ (18) mientras que los coeficientes son

$$d_{\pm} = (n \mp n_0)^2 + k^2$$

$$f_{\pm} = (n \mp n_s)^2 + k^2$$

$$s = (n_0^2 + n_s^2)(n^2 + k^2) - (n^2 + k^2)^2 - n_0^2 n_s^2 + 4n_0 n_s k^2$$

$$u = 2k(n_s + n_0)(n^2 + k^2 - n_0 n_s)$$

Como puede verse, las expresiones son bastante complicadas; sin embargo pueden simplificarse si la película no es muy delgada; así, las múltiples reflexiones que se dan dentro de ellas pueden despreciarse al no con

tribuir significativamente a T , y el término dominante en el denominador será e^{-xd} , es decir, que la absorción es más importante que la interferencia pues las amplitudes de las ondas reflejadas son pequeñas relativamente. En este caso se tendrá para el haz transmitido que:

$$T = \frac{16 n_0 n_s (n^2 + k^2) \exp(-xd)}{\left[(n_0 + n)^2 + k^2 \right] \left[(n_s + n)^2 + k^2 \right]} \quad (19)$$

La contribución del sustrato es mínima, de hecho el coeficiente de transmisión final T_f difiere de la T que proporciona (26) por una constante:

$$C = \frac{1 - R_{so}}{1 - R_{ps} R_{so}}$$

donde R_{sp} es el coeficiente de reflexión sustrato-película; R_{so} es el coeficiente de reflexión sustrato-aire.

En la práctica tal coeficiente C tiene para vidrio o cuarzo un valor de $C = .97$, para la región del espectro analizada ⁽³⁾, de manera que no afecta grandemente al valor total de T_f . Por otra parte, como se verá -

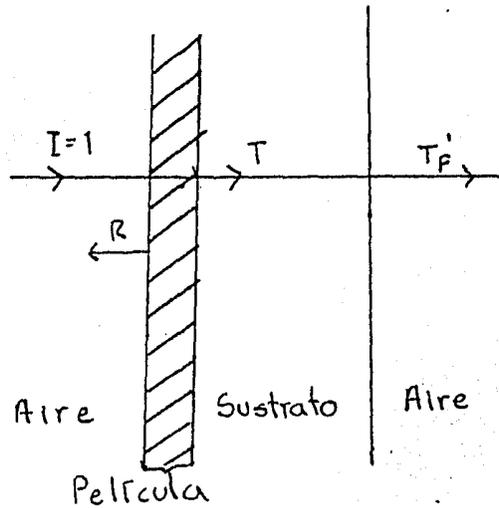


Fig. 3.3 Transmisión de un haz que incide normalmente sobre un sistema película-sustrato. La intensidad final T_f' difiere ligeramente de la intensidad del haz que atraviesa la película.

más adelante este factor no es de importancia pues se -- comparará en el espectrofotómetro; un haz transmitido a través de una película depositada sobre vidrio, con otro que no pasará por la película.

3.2.2. El coeficiente de absorción.

El coeficiente de absorción α , para regiones - del espectro electromagnético cercanas al visible, es, en el silicio amorfo hidrogenado, grande y por lo tanto $k \ll n$, lo que permite despreciar en primera instancia a k y calcular de la ecuación (26) haciendo el despeje:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(n+n_o)^2 (n+n_s)^2}{16 n_o n_s n^2} \right] T \quad (20)$$

Para lograr mayor exactitud en el cálculo de α se puede sustituir el valor encontrado en (20) en la ecuación (18), obtener así k y sustituirlo en (19), despejar nuevamente α , etc. Repetir el proceso lleva a obtener una sucesión de valores de α y k que convergen al -- verdadero valor de tales parámetros; fijando un margen - de error o grado de exactitud, el proceso iterativo se - corta después de un número finito de pasos; si este margen se desea del orden del error experimental -al medir T- bastará con 1 o 2 iteraciones.

De esta manera se ha demostrado como en base a principios ópticos sencillos, se puede calcular el coeficiente de absorción x , que como se menciona en el Capítulo 4 está estrechamente relacionado con la brecha de energía en el a-Si:H.

3.2.3. Interferencia y grosor de la película.

Es importante notar que la ecuación (24), predice ciertos fenómenos que se encontrarán en el desarrollo experimental y permitirán calcular el ancho de la película. En la zona del espectro donde casi no hay absorción, se puede considerar que k es prácticamente cero -- (esto ocurre en el a-Si:H arriba de los 750 nm.), entonces las exponenciales serán 1 pues $x = 0$ y (24) tomará la forma siguiente:

$$T = \frac{8 n_0^2 n_s^2}{n_0^2 (1 + n_s^2 + n_0^2 + 4 n_0 n_s) + n_0^2 n_s^2 + (n_0^2 (n_0^2 + n_s^2 - n_0^2) - n_0^2 n_s^2) \cos(\beta d)}$$

Si se le considera a todos los índices de propagación como constantes, en especial $n_0 = 1$, la variación de T dependerá sólo del término $\cos(\beta d)$, un breve análisis permite darse cuenta que T alcanzará un valor extremo cuando $d = 2f\pi$ (f número entero positivo) tomando la forma:

$$T = \frac{4n_s}{(n_s + 1)^2} \quad (21)$$

y otro cuando $d = 2(f+1)$ al estar dada por:

$$T = \frac{4n_s}{(n_s + n)^2} \quad (22)$$

Estas ecuaciones indican que si $n > 1$ el valor máximo lo impondrá la ecuación (21); pero si $n < 1$ tal ecuación determinará el mínimo y (22) el máximo⁽⁺⁾. Ahora bien, es posible considerar que el índice de propagación del silicio amorfo hidrogenado es mayor que 1 dadas las mediciones hechas (ver ref. 2 cap 6). Al sustituir en (21) la expresión de T , es claro que si dos máximos consecutivos están localizados en las longitudes de onda λ_1 y λ_2 luego el espesor de la película viene dado por:

$$d = \frac{1}{2n} \left[\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right]$$

Como λ_1 es mayor que λ_2 , no puede haber anchos de película negativos. La ecuación (23) permite calcular d observando las longitudes de onda donde T alcanza máximos locales y promediando el valor de n que es diferente.

(+) Obviamente, considerar $n=1$ y $k=0$ nos lleva a la situación carente de sentido de analizar una película delgada de aire o de vacío.

en λ_1 y λ_2 . Nótese que si λ_1 y λ_2 están cercanas, el promediar valores de n no implicará un error muy grande, es to sucede cuando la película es suficientemente gruesa, pues "caben" un mayor número de distintas longitudes de onda en una película ancha que en una delgada. Así pues se buscó al fabricar las películas, que estas no fueran muy delgadas para poder usar la aproximación que llevó a obtener la ecuación (19), y la ecuación sin cometer un error grande.

CAPITULO 4

EL COEFICIENTE DE ABSORCION EN EL
a-Si:H

4.1. Teoría Clásica de la Refracción y la
Absorción.

Para cada medio existe un índice de propagación, está relacionado directamente con la velocidad de la luz en el medio; de hecho se define muchas veces como:

$$n = c/v \quad v = \text{velocidad de la luz en el medio}$$

La parte imaginaria k o índice de extinción, indica de alguna manera cuanto disminuye la intensidad de la onda electromagnética al pasar esta por el medio; de ahí su estrecha relación con el coeficiente de absorción, que se define como la intensidad perdida por el haz por unidad de distancia recorrida dentro del material:

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dr}$$

Tanto k como n varían con la frecuencia de la onda. Una explicación completa de esta dependencia debe estar en términos de las probabilidades de transición entre los estados energéticos de los electrones en el mate

rial, cuando estos interactúan con radiación electromagnética; la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo proporciona dichas probabilidades, las cuales dependen de la frecuencia de la onda. Sin embargo se abordará sólo la teoría clásica, ya que lleva a resultados muy similares a los de la teoría cuántica y son más fáciles de deducir. (1) y (2)

La teoría clásica analiza a la interacción materia-radiación como la acción de un campo electromagnético oscilante sobre un conjunto de osciladores armónicos amortiguados, compuesto por electrones semi-móviles y iones prácticamente fijos en un arreglo o red, que tienden a mantener en una posición de equilibrio a los primeros. Tal fenómeno se representa por la ecuación:

$$\frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} + \rho \frac{d \bar{x}}{dt} + \omega_o^2 \bar{x} = \frac{e}{m} \bar{E}_o \exp - t \quad (1)$$

Donde \bar{x} es el vector de posición, ρ el factor de atenuación y ω_o la frecuencia natural del oscilador; estas dos constantes varían de material a material. La solución es bien conocida:

$$\bar{x} = \bar{x}_o \exp -i\omega t \quad \text{con } x_o = \frac{e \bar{E}_o}{m(\omega_o^2 - \omega^2 + i\omega\rho)}$$

Por otro lado, la constante dieléctrica del material está relacionada con la polarización producida por el campo eléctrico según la ecuación:

$$\epsilon' \epsilon_0 = \epsilon_0 E + \bar{p}_v \quad (2)$$

Donde p_v es el momento dipolar p_v de un oscilador típico del modelo multiplicado por la densidad de osciladores N . Como es de suponer $\bar{p} = e\bar{x}_0$, y así:

$$\bar{p} = N e x_0 = \frac{N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma}$$

Se deduce de la ecuación (2) el resultado ---
(si $E = E_0$)

$$\epsilon' = 1 + \frac{\bar{p}_v}{\epsilon_0 E_0}$$

Por otro lado, se ha visto que el índice de refracción complejo está relacionado con la constante dieléctrica por $\epsilon' = (n+ik)^2$ y que el campo eléctrico de la radiación varía como:

$$E = \bar{K} E_0 \exp - \gamma (\omega t + (\omega/c) (\epsilon')^{\frac{1}{2}} z)$$

Es lógico pensar por tanto que:

$$(n + ik)^2 = 1 + \frac{N e^2}{\epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (4)$$

Si se divide a la constante dieléctrica en dos partes, una real y otra imaginaria $\epsilon' = \epsilon_1 + \epsilon_2$, se obtienen las relaciones siguientes (resultado de separar partes reales e imaginarias de (4)).

De donde se despejan n y k

$$\begin{aligned} n &= \left(\left(\frac{1}{2} \right) (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1 \right)^{\frac{1}{2}} \\ k &= \left(\left(\frac{1}{2} \right) (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1 \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5)$$

De la ecuación (4) se puede deducir:

- a) que el índice de refracción complejo depende de la frecuencia de la onda,
- b) que también depende de características del material como son su densidad, y su constante de amortiguamiento, el cual tiene que ver con la conductividad de éste; y
- c) que el cambio de n y k con la frecuencia de la onda es más marcado cerca de la frecuencia ω_0 (ver figura 5.3).

Ahora bien, para un material como el silicio amorfo hidrogenado es obvio pensar que existan un número indefinido de osciladores, con constantes diferentes cada uno, de modo que el momento dipolar total se ve como la suma de las contribuciones de h osciladores (h entero positivo)

$$P_v = \sum_j \frac{N_j e}{m} \left[\frac{E_0}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2) + i\phi\omega_j} \right] \quad (6)$$

Resolver tal ecuación para luego encontrar ϵ' , no siempre es fácil, y menos para un material como el a-Si:H que es tan heterogeneo. La dificultad de aplicar tales fórmulas a materiales reales es que la mayoría de ellos corresponden a una colección de osciladores con frecuencias de resonancia ω_0 divididas en bandas. Por ejemplo el índice de refracción n , para materiales altamente polarizables como el c-Si y el c-Ge es más grande que para aislantes con enlaces iónicos. (2)

Finalmente hay que apuntar que el resultado obtenido al aplicar la teoría cuántica de perturbaciones dependientes del tiempo a primer orden, es muy similar al recién obtenido, sólo que en el momento dipolar hay una ligera modificación y (6) se ve convertida en:

$$\epsilon' = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_n \frac{f_{mn}}{\omega_{mn}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega_{mn}}$$

Donde f_{mn} es la fuerza del oscilador y,

$$\frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_{mn}$$

E_m y E_n son las energías características de los estados final e inicial del electrón en el átomo y las f_{mn} cumplen además con $\sum f_{mn} = 1$

4.2. La brecha Óptica en el Silicio Amorfo

4.2.1. Probabilidad de Transición y Absorción

No es difícil darse cuenta, después de lo visto en la sección anterior, que el índice de extinción y la conductividad del material están en relación directa, pues:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega} = 2nk$$

Por otro lado de la definición del coeficiente de absorción, según la ecuación 3.25 y la relación que existe entre la longitud y la frecuencia de toda onda, se llega a las ecuaciones:

$$\frac{4\pi\sigma}{nc} = \alpha \quad (6a) \quad \text{o bien,} \quad \sigma(\omega) = \frac{cn(\omega)}{4\pi} \alpha(\omega) \quad (6b)$$

La ecuación 6b, indica que la conductividad es una propiedad de cada material cuando sobre él actúan -- campos electromagnéticos de frecuencia ω , y que a mayor absorción, más grande su conductividad. Desde otro punto de vista, esto significa que la conductividad a una frecuencia ω , aumenta a medida que sea absorbida más energía electromagnética por parte del material. Existen -- varios procesos mediante los cuales un sólido puede absorber esta energía, pero el más importante para semiconductores a temperatura ambiente, es el de las transiciones directas de electrones de la banda de valencia a la de conducción; las transiciones directas suceden cuando un electrón absorbe la energía de la onda y su cambio de momentum es despreciable, a diferencia de las transiciones indirectas, las cuales son asistidas por un fonón (+) y en las que tanto la energía como el momentum del electrón cambian notablemente. Cabe decir que en los materiales amorfos no se puede hablar de momentum de un electrón como en los cristalinos; en ellos no se distinguen

(+) un fonón es una vibración de la red, la frecuencia de vibración es la frecuencia del fonón.

las transiciones directas e indirectas, y sólo se habla de transiciones entre distintos estados energéticos y no de cambios en el momentum electrónico.

Ahora bien, tales transiciones no son inmediatas ni suceden toda vez que una onda electromagnética incide sobre el material; existe una probabilidad de que sucedan, y la conductividad depende de ella. Dicha probabilidad es función del tiempo y la frecuencia de la radiación incidente.

Para un sistema con un espectro continuo de -- energía, como es el caso del silicio amorfo, es de interés encontrar la probabilidad de transición de un intervalo entre $E + dE$ a otro, asumiendo que todos los estados dentro de este intervalo tienen la misma probabilidad de ser ocupados. La probabilidad de que una transición se produzca de o , a algún intervalo, es proporcional tanto a la intensidad de la perturbación como al número de estados en el intervalo: $N(E)dE^{(3)}$, siempre y -- cuando esta perturbación, (o sea, la onda electromagnética), se mantenga presente por un tiempo mucho mayor que el cociente $1/2\omega$, siendo ω la frecuencia de la onda.

No se desarrollará aquí la teoría de perturba-

ciones dependientes del tiempo (ver referencia 1, Cap.2) Como se ha apuntado, estas transiciones se dan entre un intervalo de energías $E+dE$ a otro $E+dE'$, y como existen una infinidad de estos intervalos, la probabilidad de transición debe ser la integral de las probabilidades para cada intervalo de energía.

4.2.2. Relación entre el Coeficiente de Absorción y la Brecha de Movilidad.

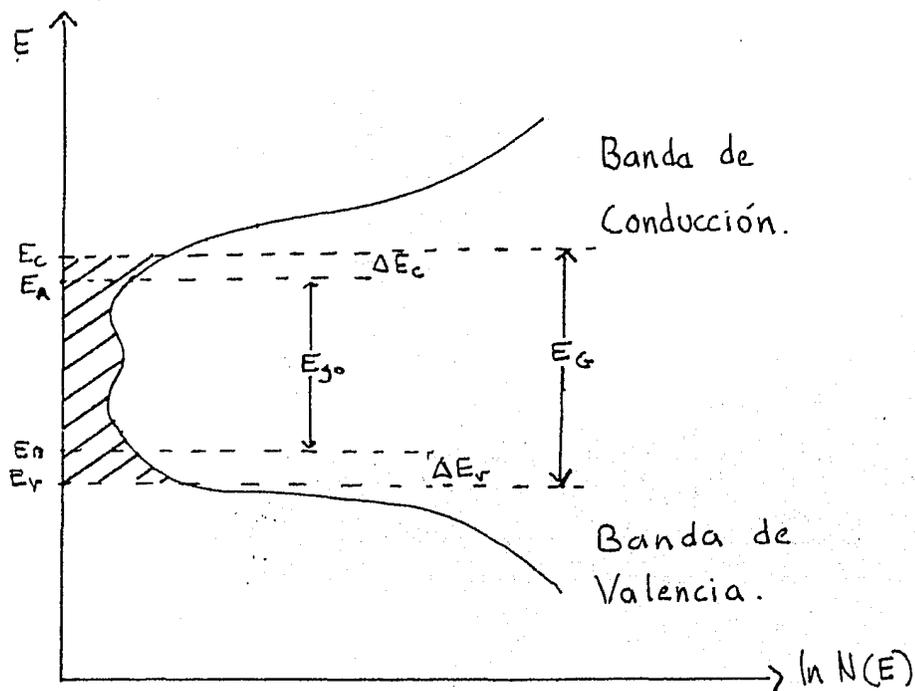
Mott llega a una expresión para la conductividad en términos de la probabilidad de que un electrón pase de un estado E al estado $E+\hbar\omega$

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2 \Omega}{m^2 \omega} \int N(E) N(E+\hbar\omega) |V|^2 dE \quad (7)$$

Ω = volumen del sistema atómico m = masa del electrón

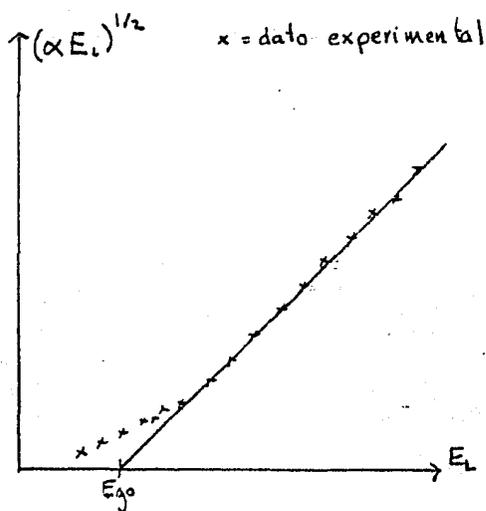
Donde V es el elemento de matriz para transiciones entre estados en la banda de conducción y los que se encuentran debajo.

Mott argumenta que $|V|^2$ para los materiales amorfos es una constante proporcional al elemento de matriz cristalino, e inversamente proporcional al volumen de la celda promedio, como no depende de la energía se puede extraer de la integral.



Densidad de estados en función de la energía en un semiconductor amorfo. Los estados localizados se encuentran sombreados, los que se encuentran en los intervalos E_C y E_V se deben a la falta de orden de largo alcance.

Fig. 4.2 Comportamiento real del coeficiente de absorción según la energía del fotón en un material como el a-Si:H. Tomado de (4).



Restan entonces por analizar los términos $N(E)$ y $N(E+)$. Como se ha dicho, no se ha podido deducir -- teóricamente una expresión para la densidad de estados -- en el silicio amorfo; sin embargo de manera semiempírica Mott y Davis deducen que la densidad de estados es como lo muestra la figura 4.1⁽⁴⁾. Plantean que la densidad de estados energéticos en la banda de conducción es:

$$N(E) = N(E_C) \left(\frac{E - E_A}{\Delta E_C} \right)^s$$

donde s es un número real mayor que cero y E_C es el ancho del intervalo indicado en la figura 4.1.

También suponen que los estados localizados no aportan gran número de electrones como para ser tomados en cuenta en la expresión de la conductividad. Además, si las densidades $N(E)$ cercanas a E_V y E_C son las mismas ($N(E_V) = N(E_C)$) y los anchos de las bandas de estados localizados por falta de orden de largo alcance son iguales ($\Delta E_C = \Delta E_V = \Delta E$), la integral resulta ser:

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \int \frac{N(E_C)^2 \left[\frac{(E_B - E)(E + \hbar\omega - E_A)}{\Delta E} \right]^2 \Delta E}{\hbar\omega} \quad (9')$$

a = separación interatómica promedio

Identificando la integral que aparece en (9')

con una función beta el resultado es:

$$\Gamma(\omega) = \frac{2\pi^2 \Gamma(s+1)}{\Gamma(2s+2)} \Gamma_0 \frac{(\hbar\omega - E_A + E_B)^{2s+1}}{\hbar\omega (\Delta E)^{2s}}$$

$\Gamma(x)$ = Función gamma

Siendo Γ_0 una constante que depende de las características del material definido como $\Gamma_0 = e\mu_0 K T N(E)$, K constante de Boltzmann y μ_0 la movilidad de los electrones en el material. Según Tauc⁽⁵⁾ en el silicio amorfo al igual que en el cristalino $s = \frac{1}{2}$, de manera que (8) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\Gamma(\omega) = \frac{S (\hbar\omega - E_{go})^2}{\hbar\omega}$$

Evaluar S no es de interés; lo importante en esta expresión es la proporcionalidad de la conductividad y por tanto del coeficiente de absorción, con el factor $(\hbar\omega - E_{go})^2$, pues este hecho conduce a:

$$\sqrt{E_{1\alpha}} = \left(\frac{4\pi}{nc} \right)^{\frac{1}{2}} S (E_L - E_{go}) \quad (9)$$

E_L energía de la onda e.m.

Esta última ecuación (9) indica que graficando E_L , energía de la radiación incidente, contra $(E_L)^{\frac{1}{2}}$, dará una recta si se desprecia la variación del inverso -- del índice de propagación n ; esta recta tendrá como abci

sa en el origen a E_{g0} , que es una medida de la energía - que se requiere para formar pares hueco-electrón en un material amorfo. Mediciones más precisas (ver referencia 6), muestran que la absorción no empieza exactamente en el valor de E_{g0} , sino aún antes, dando lugar a una "cola", (ver figura 4.2); para explicar este hecho hay varias teorías pero no es importante hablar de ellas, -- puesto que E_{g0} da una idea de la energía mínima para producir un par hueco-electrón.

4.2.3. Algo Sobre Energía de Activación.

La energía de activación de un semiconductor a morfo se identifica como el mínimo de los intervalos que existen entre el nivel de Fermi E_F y E_V (energía máxima de la banda de valencia) o E_C (Energía mínima de la banda de conducción). Mott y Davis⁽⁴⁾ argumentan que en los semiconductores se puede medir experimentalmente la energía de activación.⁽⁵⁾

Por ejemplo, en un semiconductor tipo n (sea - cristalino o amorfo), la densidad de electrones es mucho mayor que la de huecos; entonces sustituyendo 2.3 en 2.5 tenemos que la conductividad es:

$$\Gamma = e N_C \mu \exp -(E_C - E_F)/k_B T$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura, e la carga del electrón y μ la movilidad de los electrones. Tomando logaritmos y suponiendo que E_F no depende de la temperatura, se tiene:

$$\ln \Gamma = \ln(e N_C) - (E_C - E_F)/k_B T$$

Por lo que $E_C - E_F$ se podría medir midiendo la conductividad como función de la temperatura. Experimentalmente se encuentra:

$$\ln \Gamma = \ln \sigma_0 - E_a / k_B T \quad (10)$$

Se puede relacionar E_a (Energía de activación) con la diferencia $E_C - E_F$ y \ln con $\ln(e N_C)$; en realidad tal identificación no es del todo correcta pues E_F depende de la temperatura, sin embargo aún así se puede entimar la verdadera energía de activación.

En los semiconductores cristalinos el nivel de Fermi varía según el grado de envenenamiento (ver ec.2.3a) se espera lo mismo en los amorfos: que el valor de E_F --

crezca si se envenena al semiconductor intrínseco con átomos donadores de electrones (material tipo n) y que -- disminuya si se hace con átomos aceptores de electrones (material tipo p). Así la energía de activación disminuye al envenenar el material. De esta forma, el medir el ancho de la brecha E_{g0} y la energía de activación E_a , se podría encontrar una relación entre el grado de envenenamiento y el ancho de la brecha de movilidad.

CAPÍTULO 5

EL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL,
EL ESPECTROFOTOMETRO Y SUS PRINCIPIOS FISICOS

5.1. Descripción del Espectrofotómetro y sus Componentes.

Para poder calcular el coeficiente de absorción a varias longitudes de onda, y a partir de estos datos deducir el salto de energía necesario para producir portadores de carga en las películas de silicio amorfo, se debe determinar el coeficiente de transmisión o transmitancia de la película para ciertas longitudes de onda, midiendo el porcentaje de la radiación incidente que se transmite a través de la película y el sustrato. Esta medición es el objetivo principal de la parte experimental de la tesis; para llevarla a cabo se usó un espectrofotómetro de dos haces (Perkin-Elmer 330), que puede comparar la intensidad de un rayo de luz monocromática que pasa por el sistema película-sustrato con la de uno que sólo atraviesa el sustrato de vidrio. Para comprender cómo es que el espectrofotómetro realiza tal comparación se describirán brevemente sus componentes y las funciones de cada una:

FUENTE LUMINOSA.- Es el elemento que brinda la radiación electromagnética a analizar. Generalmente se

trata de una lámpara que emite radiación cuyo espectro es continuo; en este caso se trata de una lámpara de tungsteno, que irradia con bastante intensidad entre los 360 y los 2600 nanómetros. Como es de suponerse, la intensidad no es la misma para todas las longitudes de onda, pero esto no es un problema pues la unidad de procesamiento conoce su respuesta espectral.

SISTEMA OPTICO O MONOCROMADOR.- Esta parte del espectrofotómetro dispersa y difracta la luz que proviene de la fuente, selecciona una banda del espectro difractado y la divide en dos haces de igual intensidad. Está compuesto por un sistema de espejos, y 2 rejillas de difracción, que separa a la radiación de la fuente en los haces monocromáticos que la componen, con un poder de resolución hasta de $.2\text{nm}$, y divide al haz en dos de igual intensidad. Los principios físicos en base a los cuales funciona un sistema óptico de un espectrofotómetro, serán discutidos más adelante.

SISTEMA DE DETECCION.- Esta componente capta los dos haces: el que atraviesa la muestra y el que no enfrenta más que al aire y el vidrio en que se deposita la película; convierte las señales ópticas en señales eléctricas, que transmite luego a la unidad de procesamiento. Este sistema es por lo general una serie de espejos y un par de detectores idénticos -del tipo fotovoltáico o fotoemisor-, que transforman la radiación inci-

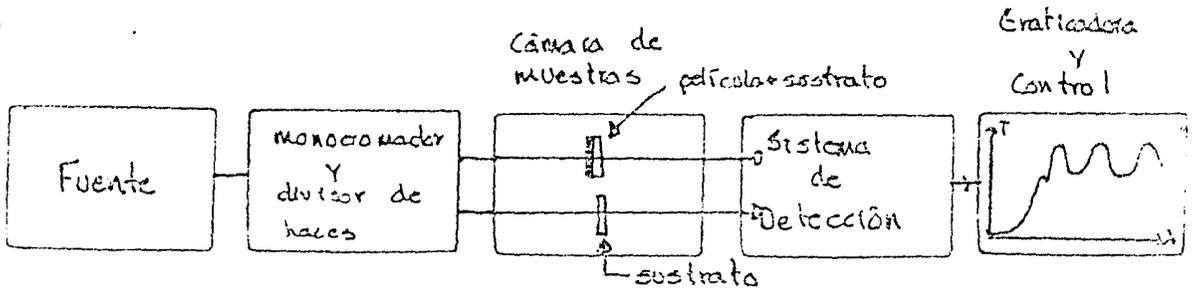
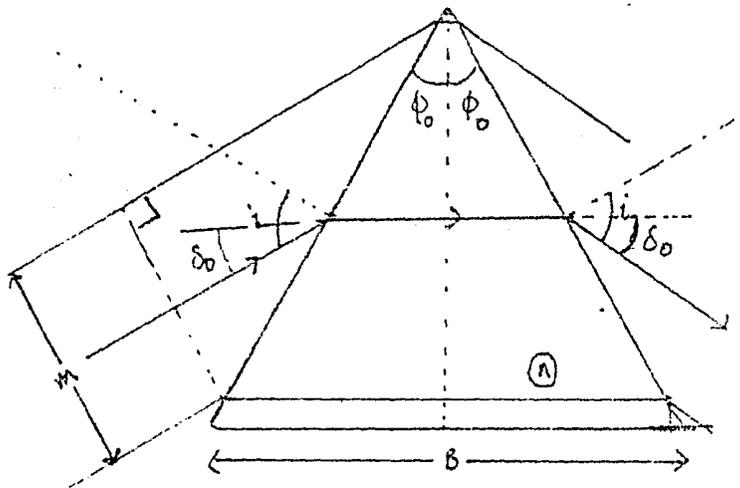


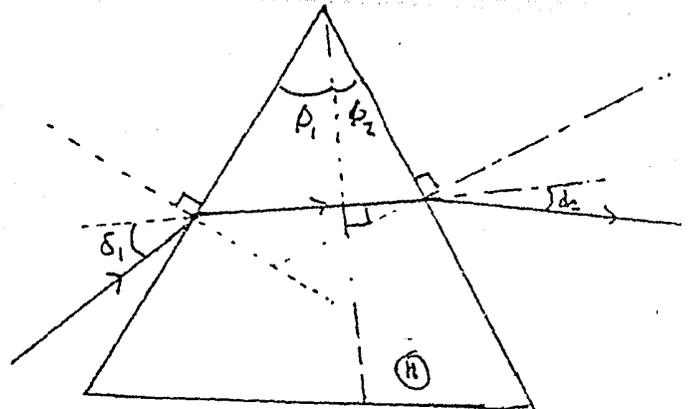
Fig. 5.1 Esquema de los componentes de un espectrofotómetro, las líneas representan señales que se transmiten de una componente a otra, todas son luz excepto la última que es una señal eléctrica.

Fig. 5.2 Desviación de un haz de luz por un prisma:

El caso simétrico representa la mínima desviación.



El Caso no-simétrico es el caso más general.



dente en impulsos eléctricos.

UNIDAD DE PROCESAMIENTO.- Esta unidad compara las señales registradas por el sistema de detección, comunica el valor del cociente de las señales:

$$%T = \frac{\text{Intensidad del haz que atraviesa la muestra}}{\text{Intensidad del haz que no atraviesa la muestra.}}$$

a una graficadora, la cual graficará longitud de onda contra coeficiente de transmisión. Esta unidad de procesamiento también se hace cargo de manejar -por medio de rotores- al sistema óptico para que transmita la banda del espectro señalada en el tablero de control; en ella existe un indicador luminoso que presenta el valor de T y el valor del centro de la banda espectral escogida. Esta unidad es un procesador con memoria, en la que guarda la línea de base o sea la gráfica de la respuesta del espectrofotómetro cuando los haces no atraviesan sino el aire y la cual es automáticamente restada a la señal que viene de la cámara de muestras, cuando éstas ya están colocadas; se le puede controlar externamente, para que así proporcione la información requerida para obtener el valor de la transmitancia en varias longitudes de onda.

5.2. El Sistema Optico

5.2.1. Dispersión en un Prisma

En el capítulo 3, se estableció el carácter ondulatorio y electromagnético de la luz; bajo estas consideraciones se hará un análisis de los fenómenos físicos que se presentan en el dispositivo experimental, incluyendo sólo los de tipo óptico y dejando de lado la electrónica del espectrofotómetro utilizado. El sistema óptico en el que se basa la espectrofotometría, es prácticamente un monocromador, el cual utiliza prismas que dispersan el haz proveniente de la fuente, y rejillas de difracción que lo difractan ocasionando fenómenos de interferencia los cuales producen máximos de intensidad para ciertas longitudes de onda; con la ayuda de una rendija es posible separar un haz con determinada frecuencia y transmitirlo a un sistema de espejos y semiespejos que lo dividirán en dos.

Un prisma puede considerarse como dos superficies refractivas, las cuales dispersan la luz en sus componentes monocromáticos, pues como se anotó en el capítulo anterior el índice de refracción de todo medio material depende de la longitud de onda de la radiación incidente, lo que acarrea una modificación en el ángulo que forma el haz transmitido con la normal al plano frontera,

cada vez que se cambia la longitud de onda (esto se deduce de la Ley de Snell 3.15). Existe entonces una dispersión angular, a continuación y con la ayuda de la figura 5.2 se obtendrá una expresión para calcularla.

Para el caso general (figura 5.2b), la variación total con la longitud de onda es

$$\frac{d}{d\lambda} (\delta_1 + \delta_2) = \frac{d}{dn} (\delta_1 + \delta_2) \frac{dn}{d\lambda} \quad (1)$$

$dn/d\lambda$ es una característica del material del que está hecho el prisma y el primer factor de la ecuación (1) $\frac{d}{dn} (\delta_1 + \delta_2)$ se obtiene geoméricamente con la ayuda de la Ley de Snell. En el caso simétrico (figura 5.2a) suponiendo que el prisma está fijo y el medio que lo rodea es aire se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} n \sin \phi_0 &= \sin (\delta_1 + \delta_2) \\ \text{angsen} (n \sin \phi_0) &= \delta_0 + \phi_0 \end{aligned}$$

Entonces

$$\frac{d}{dn} (\delta_1 + \delta_2) = \frac{d}{dn} (2\delta_0) = \frac{2 \sin \phi_0}{\cos i} \quad (2)$$

Ahora bien, es de interés que el prisma pueda separar lo más posible dos líneas espectrales adyacentes o para un espectro continuo lo que se desea es que resuelva al máximo. Esto está directamente ligado al poder

de resolución: $\frac{d}{d\lambda} (\delta_1 + \delta_2)$, para el caso simétrico es por (1) y (2):

$$\frac{d\xi}{d\lambda} = \frac{2 \operatorname{sen} i}{\cos i} \frac{dn}{d\lambda} \quad \xi = \delta_1 + \delta_2$$

Por la geometría de la figura 5.2a, $\operatorname{sen} i = B/2F$ y $\cos i = m/F$, por lo que esta ecuación se transforma en

$$\frac{d\xi}{d\lambda} = \frac{B}{m} \frac{dn}{d\lambda} \quad (3)$$

Las ecuaciones anteriores señalan hechos importantes: el poder de resolución de un prisma depende por un lado de factores geométricos del prisma y del haz incidente, y por otro del cambio del índice de propagación. Como se vió en el capítulo anterior, este último parámetro varía de material a material; clásicamente, se espera un comportamiento de n como el que muestra la figura 5.3, la cual se obtuvo de graficar la parte real e imaginaria de la ecuación del índice de refracción según la ecuación 4.5.

Se ve que $dn/d\lambda$ alcanza valores grandes justo antes de λ_1 , y apenas después de λ_2 . En ambos casos las frecuencias más altas son las que más se desvían, (recuérdese la dispersión de la luz visible cuando esta pasa por un prisma, figura 5.4). La dispersión se hace mu

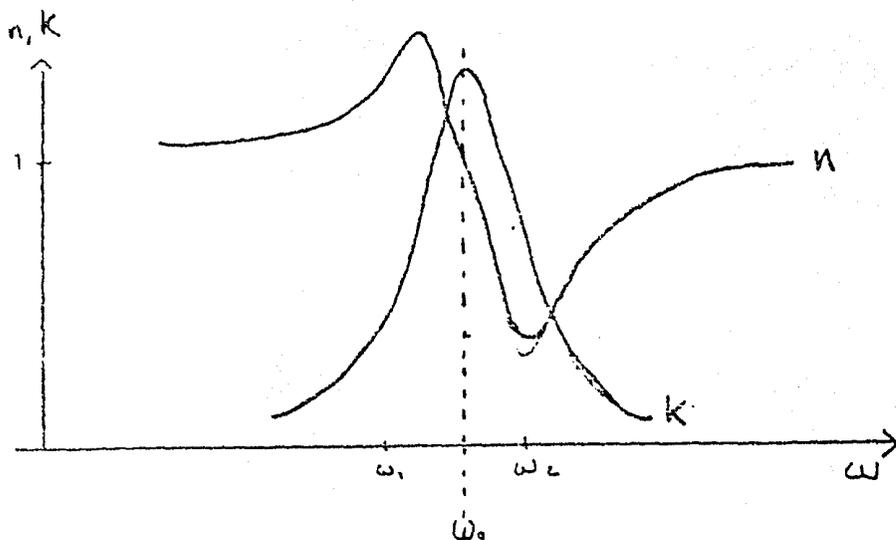


Fig. 5.3 Comportamiento de los índices de propagación y extinción (parte real e imaginaria del índice de refracción) cerca de una banda de absorción centrada en ω_0 , es decir la frecuencia de resonancia, el modelo es para un átomo independiente. Tomado de (3).

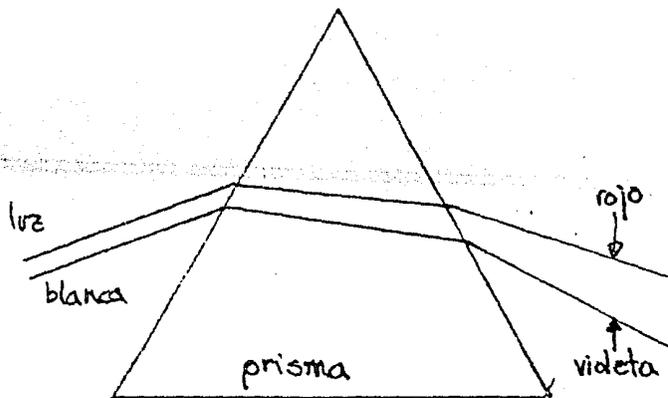


Fig. 5.4 Dispersión de la luz blanca por un prisma transparente en el visible. Nótese que los haces más desviados son los que corresponden a mayores frecuencias

cho más notoria a medida que se aproxima la banda de absorción, sin embargo la porción de radiación disminuye - necesariamente; la pérdida de energía debe ser compensada con un aumento en el ancho de la rendija m que deja - pasar al haz seleccionado, como consecuencia hay una pérdida de resolución. La región óptima de la acción dispersora del prisma está cerca -pero no mucho- de la banda de absorción (figura 5.5). Aquellos materiales transparentes en una extensa región del espectro tendrán, necesariamente, un bajo índice de dispersión en casi toda esta zona, es necesario entonces usar una combinación de prismas de distintos materiales para que la acción dispersora total sea satisfactoria en el amplio rango de -- frecuencias que es de interés para la espectrofotometría UV-CIR. Más allá de ciertos límites, conviene más usar rejillas de difracción que usar prismas de materiales -- difíciles de obtener.

5.2.2. Rejillas de Difracción.

Las rejillas de difracción son superficies reflectoras; se fabrican haciendo delgadísimos canales en un vidrio o metal suave, el cual es luego recubierto por un metal o aleación altamente reflectante en la región - del espectro a analizar; tales canales sirven o funcio--

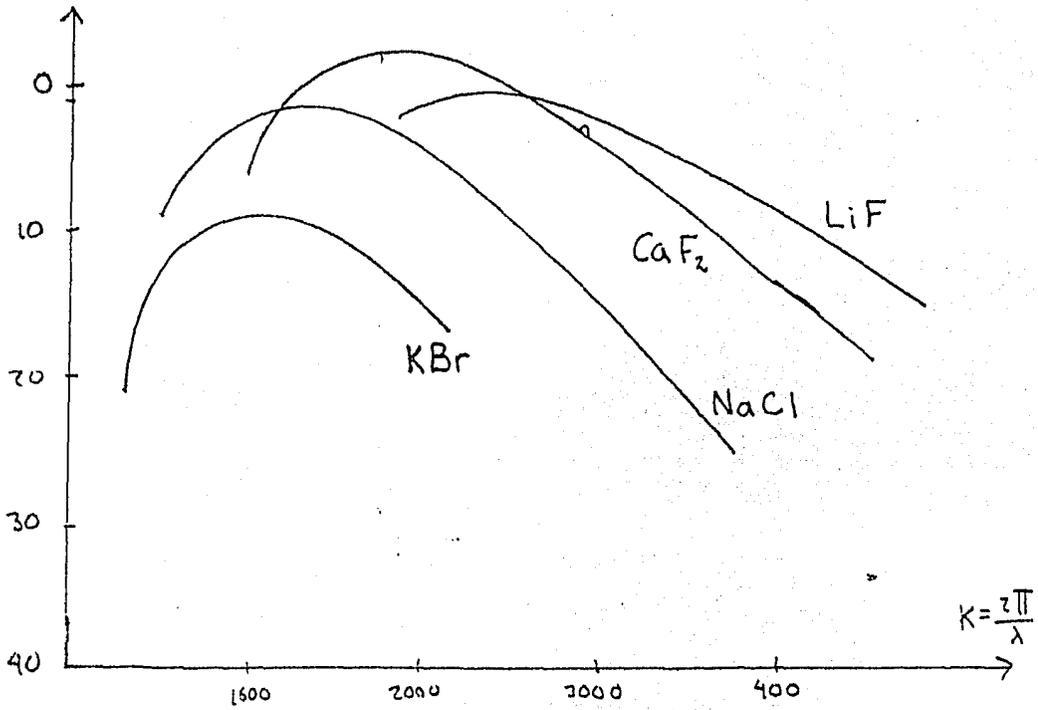


Fig. 5.3 Comportamiento del límite de dispersión para diferentes materiales usados en la fabricación de prismas. Ver referencia(4).

nan como un arreglo de pequeñas superficies reflectoras.

El principio por el cual estos arreglos pueden separar a un rayo incidente en sus componentes monocromáticas, es el fenómeno de interferencia, el cual se presenta en los rayos que, habiendo sido reflejados en distintos cortes, recorren diferentes caminos ópticos, las ondas electromagnéticas que los componen se desfasan y -como consecuencia del principio de superposición-, se anulan las de determinada longitud de onda.

La figura 5.5 ayudará a comprender claramente como sucede tal fenómeno en las rejillas. Supóngase que en cada corte cae un sólo rayo, separado de su vecino -- por una distancia $a+b$ (que es la longitud de un corte), haciendo un ángulo i con la perpendicular al plano de la rejilla. Para que exista interferencia constructiva entre dos haces consecutivos su diferencia de camino óptico debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda -- incidente. De la figura 5.6, considerando a negativo si los rayos incidente y reflejado están en lados opuestos de la perpendicular, se ve que tal diferencia es igual a:

$$\Delta = (a+b) (\sin i + \sin \theta)$$

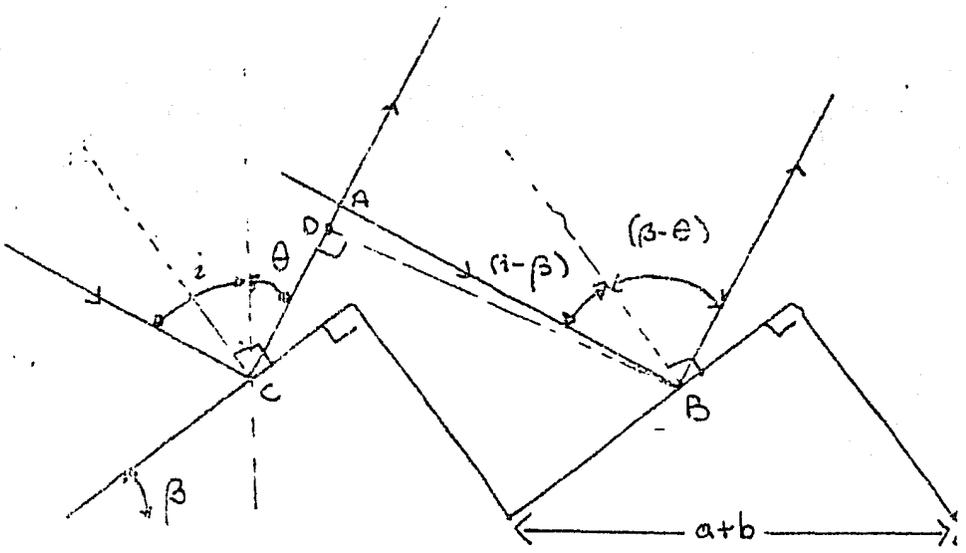


Fig. 5.6 La diferencia de recorrido de los haces es $\overline{AB} - \overline{CD}$, el segmento \overline{BC} es paralelo al plano de la rejilla y por consiguiente \overline{BD} es perpendicular a los rayos reflejados, mientras que \overline{AC} lo es respecto a los incidentes.

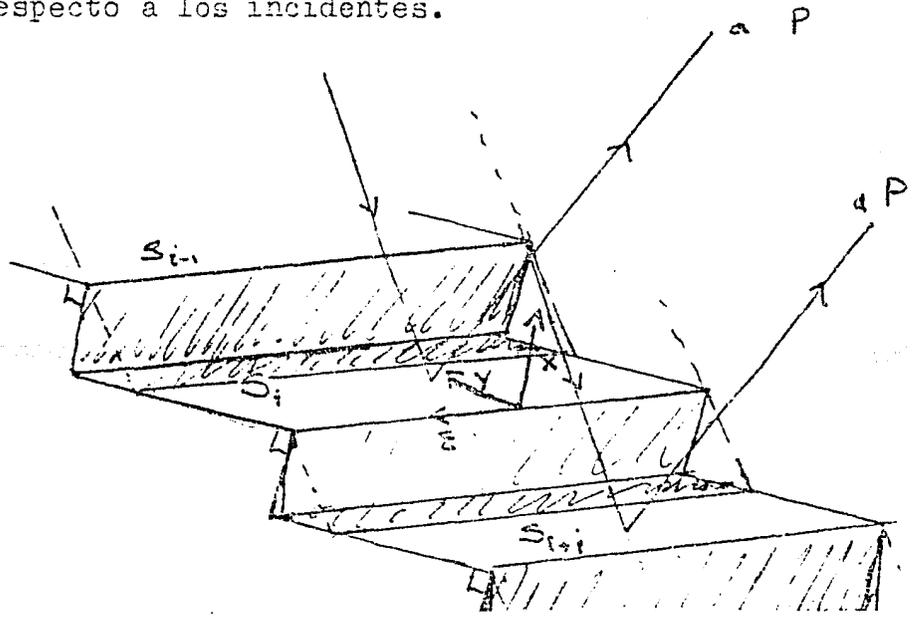


Fig. 5.7. Para calcular la eficiencia de las rejillas se debe sumar la contribución de cada corte con superficie S_i , J de cada punto de estas integrando sobre la superficie usando las coordenadas que indica la figura. Deben tomarse en cuenta también los efectos de sombra.

Por lo que la condición de interferencia constructiva es:

$$(a+b) (\sin i + \sin \theta) = f \quad (6)$$

$$f = 1, 2, 3, \dots$$

Diferenciando (6) y suponiendo que el ángulo i es constante, la dispersión angular es:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{f}{(a+b)\cos\theta} \quad (7)$$

Nótese que para aumentar la dispersión es posible aumentar el orden; o sea aumentar el valor de f , que equivale a decir que las ondas con menor longitud se dispersan más, o bien se puede reducir $(a+b)$ que es el tamaño de las líneas o cortes. Sin embargo, existen problemas para hacerlo, primero no siempre existirán ondas con longitudes de onda más pequeñas; por lo general al incrementar el orden se pierde intensidad; además, contra lo que podría deducirse de la ecuación (7), no es posible aumentar indefinidamente el poder de dispersión mediante el correspondiente aumento de cortes por unidad de longitud.

De hecho, para saber que es lo que sucede hay que tomar en cuenta la contribución de cada punto reflector de la rejilla; es decir, integrar sobre la superfi-

cie S de un corte, la expresión para un haz monocromático reflejado, sumar luego las contribuciones de cada corte y comparar la intensidad total reflejada hacia un punto P con la intensidad incidente, para así calcular la eficiencia de la rejilla para cierta frecuencia de la radiación. (ver figura 5.7)

Después para conocer el comportamiento del dispositivo cuando varía la longitud de onda del haz inci--dente, se debe evaluar de nuevo la eficiencia considerando el cambio en el índice de refracción, -tanto en su --parte real como imaginaria-, que experimenta el material que compone a la rejilla. Además tomar en cuenta la polarización de la radiación incidente, ya que la intensidad de las componentes paralelas y perpendicular no es -siempre la misma.⁽¹⁾ De manera que la eficiencia de la rejilla es una función que depende de muchos parámetros, entre ellos el número de cortes por unidad de longitud; calcularla exactamente es un proceso complicado y tedioso, sin embargo ciertas aproximaciones teóricas se acercan a la situación real; en la figura 5.8 se presentan -las curvas que calculó Strong ⁽²⁾ siguiendo una aproximación más o menos sencilla y las curvas reales.

Así al igual que los prismas, las rejillas de difracción ven limitadas sus capacidades de dispersión a

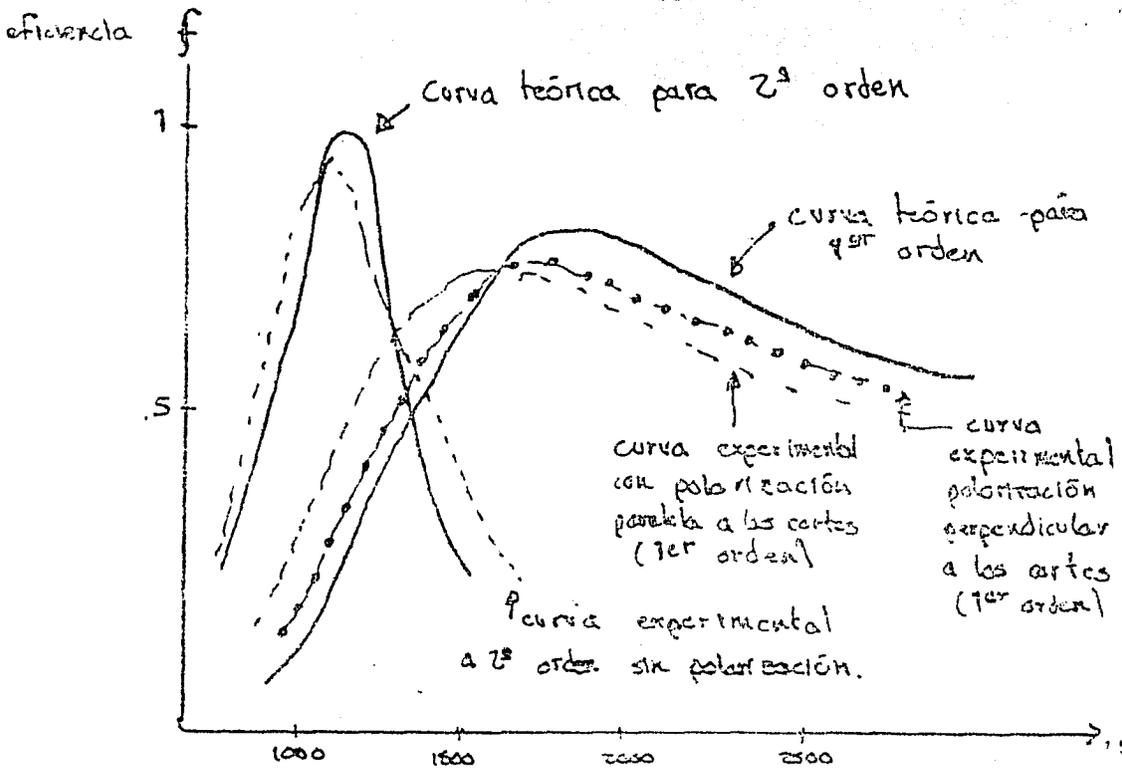


Fig. 5.6 Eficiencia de una rejilla de difracción. las curvas corresponden a una rejilla con cortes de 19 nm de ancho y un ángulo de 26° entre el plano de la rejilla y los planos reflectores. Tomado de (2).

ciertas regiones del espectro; es por ello que el espectrofotómetro utilizado se sirve de dos tipos de rejillas para observar el espectro electromagnético entre los 185 y los 2500 nanómetros, con una resolución de hasta .2nm, o sea puede dejar pasar a la cámara de muestras un haz de radiación que contenga componentes monocromáticas que sólo varíen .2nm su longitud de onda.

CAPITULO 6

RESULTADOS, LA RELACION ENTRE LA BRECHA DE MOVILIDAD Y EL GRADO Y TIPO DE ENVENENAMIENTO

6.1 Cálculo del Ancho de la Brecha de Movilidad

Antes de presentar los resultados y las conclusiones obtenidas a partir de su interpretación, se indicarán las consideraciones hechas en el manejo de los datos utilizados, así como las aproximaciones a las que se recurrió para calcular los parámetros de interés.

Como se mencionó en el capítulo 1, el principal objetivo de la tesis es el de calcular el ancho de la brecha de movilidad a partir de mediciones de tipo óptico, y relacionarlo con el grado y tipo de envenenamiento del material. Para hacerlo se siguió el siguiente procedimiento:

- Se observó en las gráficas dibujadas por el espectrofotómetro en que zonas la transmisión estaba determinada por: una baja o nula absorción, -zona de interferencia-; una alta a la vez que creciente absorción -zona de decrecimiento continuo de la transmitancia-; y una

muy alta absorción, en donde T era nula o -- muy difícil de medir con exactitud. (ver figura 6.1)

- Con los datos de la zona de alta absorción ⁽¹⁾ (.1% T 15%) se calcularon los valores del coeficiente de absorción. En esta región los fenómenos de interferencia -causados por las reflexiones internas- no son importantes, y por otro lado el valor del coeficiente de transmisión T, es bastante confiable. Se usó la ecuación 3.27 la cual es válida para T 15%. La fórmula es:

$$\alpha(\lambda) = 1/d \ln C_1 T(\lambda) \quad , \quad C_1 = \frac{(n+n_o)^2 (n+n_s)^2}{16n_s n_o n^2}$$

Las cantidades involucradas en C_1 , fueron tomadas de una tabla ⁽²⁾ para los valores de n (índice de propagación de la luz en el a-Si:H), n_o se consideró 1 por ser el índice de propagación de la luz en el aire, y $n=1.53$ ⁽¹⁰⁾ valor del índice de propagación de la luz en borosilicato de Bario que es el material del cual está hecho el sustrato, el cual es transparente en todo el espectro visible y por tanto su índice de propagación

prácticamente no cambia en tal región.

Los valores de T, se obtuvieron de lecturas del indicador del tablero del espectrofotómetro. Una vez introducida la película a la cámara de muestras, se hacía un "barrido" de los 1600 a los 400 nanómetros; en la gráfica dibujada se determinaba la zona de alta absorción, (ver figura 6.1) y ahí se tomaban medidas a intervalos de diez nm.

Con estos datos y usando la expresión para la energía de los fotones incidentes:

$$E = (hc/\lambda)6.242 \text{ eV (1) con } = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ Joules.seg.}$$

se construyó la gráfica de una recta en el plano x, y, asignando las variables:

$$E_L \rightarrow y \quad ; \quad (E_L \alpha)^{\frac{1}{2}} \rightarrow x \quad (2) \text{ coef. absorción}$$

Como se recordará la ecuación 4.11 establece:

$$(E_L \alpha) = S'(E_L - E_{go}) \quad (3)$$

$$S' = \left[\frac{4\pi}{ne} \left[\frac{2f^2 (3|2)}{\rho(3) \Delta E} \right] \right]^{\frac{1}{2}}$$

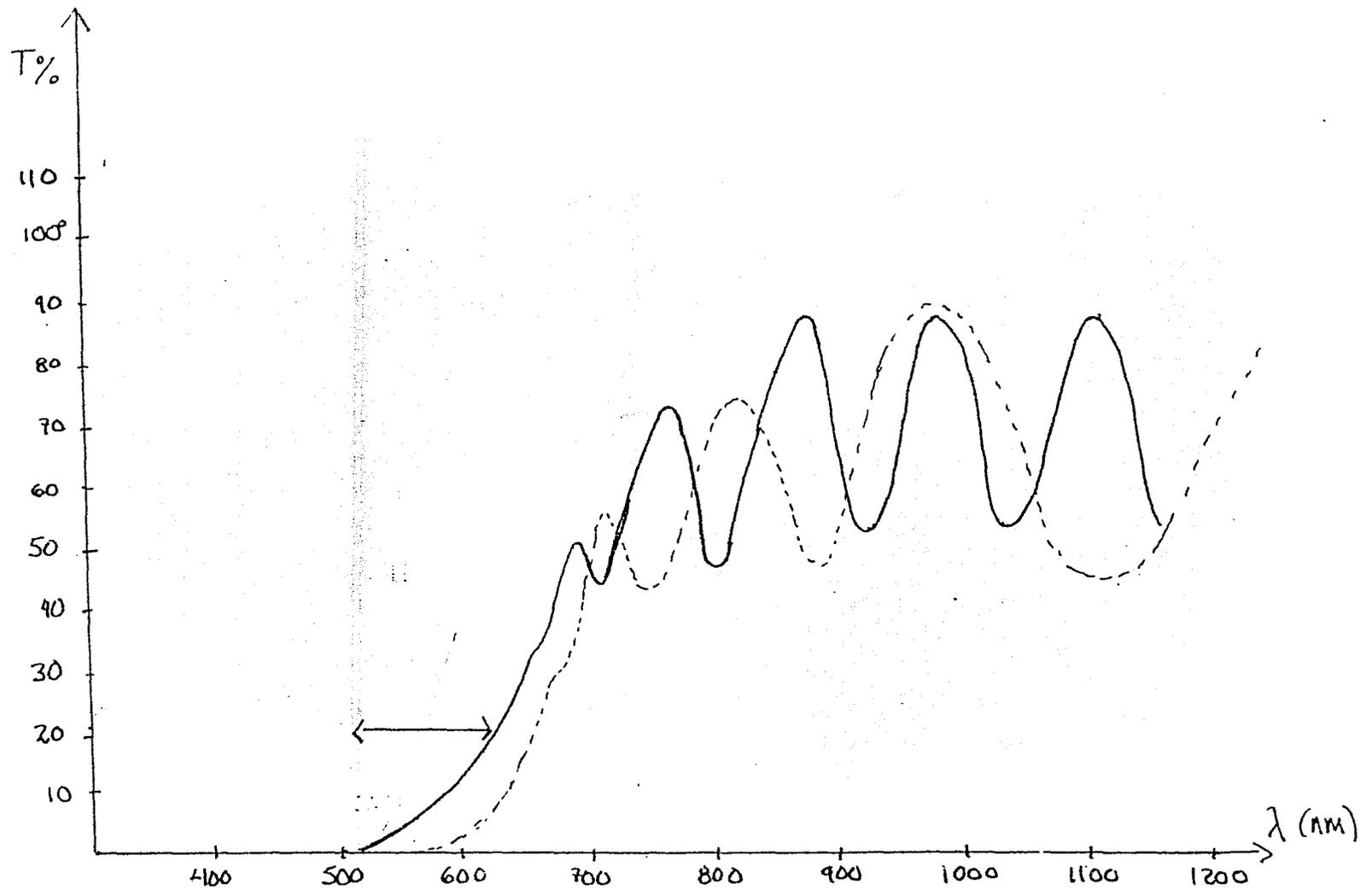


Fig. 6.1. Curvas de transmisión en función de la longitud de onda para dos diferentes muestras, la de línea punteada se refiere a una película más delgada y con brecha óptica más pequeña.

Denota función gama, n índice de propagación
 c velocidad de la luz en el vacío, E y y se definen en el
 capítulo 4 y son constantes del material.

De la ecuación (3) es fácil despejar:

$$E_L = E_{g0} + (E_L \alpha)^{1/2} / S' \quad (4)$$

Por lo que puede decirse que E_{g0} corresponde a
 la ordenada al origen de la recta (se ha despreciado el
 cambio en n cuando se tomaron diferentes valores de α),
 mientras que $1/S'$ corresponde a la pendiente de la recta.
 De manera que llamando a a la ordenada al origen, b a
 la pendiente y usando la relación (2), se tiene una ex-
 presión del tipo:

$$y = a + bx$$

- Usando análisis de regresión lineal, a par-
 tir de f datos experimentales, es decir parejas de datos
 x, y , se calculó a ordenada al origen, b pendiente de la
 recta y r coeficiente de linealidad.

- Al variar f , es decir el número de datos ex-
 perimentales tomados en cuenta, variaba a y por ende el

valor de E_{g0} ; de entre las diferentes cifras calculadas se seleccionó el valor de E_{g0} correspondiente al número de datos para el cual r se acercaba más a 1. Como se sabe, r indica qué tan buena es una relación lineal, de manera que cuando más se acercaba a 1, mejor se cumplía la expresión dada por (4) (ver figura 6.2).

Desde el punto de vista matemático ese era el procedimiento, pero faltan hacer algunas consideraciones de tipo físico. En primer lugar hay que hacer notar que a veces era necesario ignorar los puntos que se notaba no encajaban en la recta, como eran los correspondientes a una baja absorción donde 3.26 no era ya válida, o bien los de muy alta absorción (cuando el coeficiente de -- transmisión T era $\times .1\%$) pues en la medición no era del todo confiable.

Cuando la película no es muy delgada, la densidad de estados es prácticamente independiente del espesor de la película, y el valor de E_{g0} no varía con este parámetro, aunque podría pensarse lo contrario si se combinan las ecuaciones 4.11 y 3.20. Desde el punto de vista matemático esto significa que para la recta construída de las mediciones hechas en una muestra, la abscisa -- en el origen es siempre la misma, aunque la pendiente sí

varíe al cambiar el valor del espesor de la película, (ver figura 6.3).

Entonces para efectos del cálculo de E_{g0} , la determinación exacta del valor del grosor de la película no es importante; basta una simple aproximación, la cual se hizo al calcular d estimando sobre la gráfica los valores de las longitudes de onda en que la transmitancia era máxima y usando la ecuación 3.23.

$$d = \frac{1}{2n} \frac{[\lambda_1 \lambda_2]}{[\lambda_1 - \lambda_2]} \quad d = \text{espesor de la película}$$

como ni para λ_1 , ni para λ_2 se tenían valores sumamente confiables, el dato calculado para d probablemente tenía un margen de error, pero respecto al cálculo de E_{g0} no hay problema si el valor de d es inexacto. Pero surge la pregunta ¿qué decir acerca de n , índice de propagación de la película?; en vista de lo anotado en los capítulos 2 y 4 caben las preguntas: si las propiedades del silicio amorfo pueden variar según el método y las condiciones de fabricación ¿qué tan confiables son los datos tomados de una tabla basada en mediciones hechas en muestras diferentes a las producidas en el IIM?; si el índice de propagación cambia tanto en las inmediacio-

nes de una banda de absorción ¿cómo estar seguros de que los valores de n no cambian mucho de una muestra a otra, si en estas varió la posición de la banda de absorción?

Hay que aclarar que el modelo presentado en el capítulo 4 para explicar lo que son el índice de propagación y el índice de extinción, corresponde al de átomos independientes y sólo da una idea cualitativa del asunto⁽³⁾ en los sólidos reales n tiene un comportamiento más suave cuando se grafica contra la longitud de la onda, y si bien depende de la posición y anchura de las bandas de absorción el cambio no es tan violento como el que podría sugerir la figura 5.3.

Para las distintas muestras analizadas el cambio en la posición de la banda de absorción no fué muy grande como se verá más adelante.⁽⁺⁾ Por otro lado existen hechos experimentales que hacen pensar que en el caso del silicio amorfo hidrogenado, la modificación de -- ciertas características de una muestra a otra no implica una variación muy marcada del índice de propagación n . Según Cody⁽⁴⁾, n difiere muy poco de un silicio amorfo hidrogenado a otro altamente contaminado con oxígeno, --

(+) La máxima diferencia encontrada fue del orden del 10% del valor de E_{g0} de la muestra intrínseca.

agua y otros elementos presentes en el aire; tampoco cambia mucho de una película fabricada mediante descarga gaseosa a otra fabricada por espurreo (sputtering), en ambos casos la diferencia con los valores de n que se usaron en la tesis -dentro de la región del espectro analizado- es menor al 15% de estos últimos (compárense los valores de la referencia (2) con los que aparecen anotados en (4). Incluso para un amplio rango de energías --fotónicas, los valores de este índice son muy similares en el simple silicio amorfo y en el silicio amorfo hidrogenado.

Por lo tanto no hay motivo para suponer que el valor real de n de las muestras fabricadas en el IIM --aún para frecuencias cercanas a la del centro de la banda de absorción- difiera en más del 15% respecto a los valores tomados de la tabla; como se verá en el análisis de errores, esta diferencia no afecta grandemente el cálculo de E_{go} .

Finalmente, antes de pasar a los resultados, en sí, se anota algo referente a las muestras a fin de que el lector entienda las tablas. Las muestras se identifican con una letra E seguida de un número y en la mayoría de los casos luego por un guión y un índice que va

ría de 1 a 4; el número indica que corrida de la serie E se trata, el índice especifica la posición de la muestra dentro de la cámara de depósito; cuando se habla de corrida, se habla en realidad de un depósito según se anotó en el capítulo 2 (en cada depósito se cambiaron las proporciones de los gases en el plasma); ya que en el electrodo superior hay espacio para 4 sustratos, en cada depósito o corrida se producen 4 muestras y se numeran según su posición en el electrodo (ver figura 6.4)

R E S U L T A D O S

I.- Presentación de los datos obtenidos.

Los resultados de las lecturas en el espectrofotómetro están en la tabla 6-I. Nótese que los intervalos de alta absorción varían de una muestra a otra, lo que es signo de que el centro de la banda de absorción y por tanto el ancho de la brecha óptica cambian de una muestra a otra.

Estos datos fueron utilizados para calcular el coeficiente de absorción y el ancho de la brecha según lo establecido en la sección anterior. Por otro lado se midió indirectamente el ancho de las películas así como la proporción de gas-envenenador/silano que tenía el plasma (ver ecuaciones 3.32 y 2.7 respectivamente). Los valores así obtenidos se presentan en la tabla 6-II la cual es el resumen experimental de la tesis. A partir de los datos del grosor de la película se construyó la antepenúltima columna de dicha tabla, correspondiente a tasa de depósito o velocidad de formación de las diferentes muestras.

Finalmente, a fin de tener un marco de referencia, se mencionan las condiciones bajo las cuales se fabrica

TABLA 6-II. Características de las Muestras.

Muestra	Grosor Película (nm)	E_{go} (eV)	% de dopante	Tasa de Depósito (A/seg.)	Energía(9) Activación (eV)	Coefficiente linealidad r
<u>Intrinseca</u>						
E-52	560	1.77	---	(+)	.79	.9979
<u>Tipo n</u>						
E-187	2300	1.73	0.1	4	.59	.9977
E-188-2	1600	1.71	0.5	3.4	.37	.9982
E-188-4	1600	1.71	0.5	3.2	.37	.9984
E-189-2	2080	1.64	0.8	3.2	.33	.9984
E-189-4	2100	1.66	0.8	3.2	.33	.9971
E-190-1	3100	1.60	4.5	8.1	(+)	.9967
E-190-2	3080	1.60	4.5	8.1	(+)	.9953
<u>Tipo p</u>						
E-191-1	1200	1.74	.04	3.8	(+)	.9990
E-191-3	1200	1.73	.04	3.8	(+)	.9984
E-192-2	1300	1.71	.14	3.8	(+)	.9981
E-192-3	1260	1.70	.14	3.8	(+)	.9963
E-193-2	1710	1.71	.47	5	.56	.9961
E-193-3	1300	1.71	.47	4.1	.56	.9990
E-194-2	1430	1.75	1.4	4.3	.37	.9969
E-194-3	1480	1.74	1.4	4.3	.37	.9983
E-195-2	1050	1.72	4.7	4.6	.40	.9983
E-195-3	1180	1.72	4.7	4.6	.40	.9991
E-196-1	4150	1.60 $\pm .26$ eV	10.3	8.0	(+) (++)	.9939

(+) No se contó con los datos para α calcularla.

(++) No se precisó el margen de error.

carón todas las películas. Estas se expresan a continuación en la tabla 6-III

TABLA 6-III

Condiciones que no sufrieron variación durante todos los depósitos.

- Potencia disipada	10 watts
- Frecuencia del Voltaje Aplicado	30 kHz
- Distancia entre los -- Electrodo	.03 metros
- Flujo del silano	25 cc/minuto
- Temperatura de los Sustratos	275°C
- Presión de la Cámara	.4 Torricellis
- Presión Inicial de la Mezcla	1000 Torricellis

II) Análisis de Errores.

Si se considera la expresión para α , el coeficiente de absorción, en términos de los parámetros experimentales observados en las mediciones se verá que:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln (C_1(n)T) \quad (95)$$

Por lo que el error en α y por tanto en E_{g0} , dependerá de los errores en d , T y n . Dado que el error en

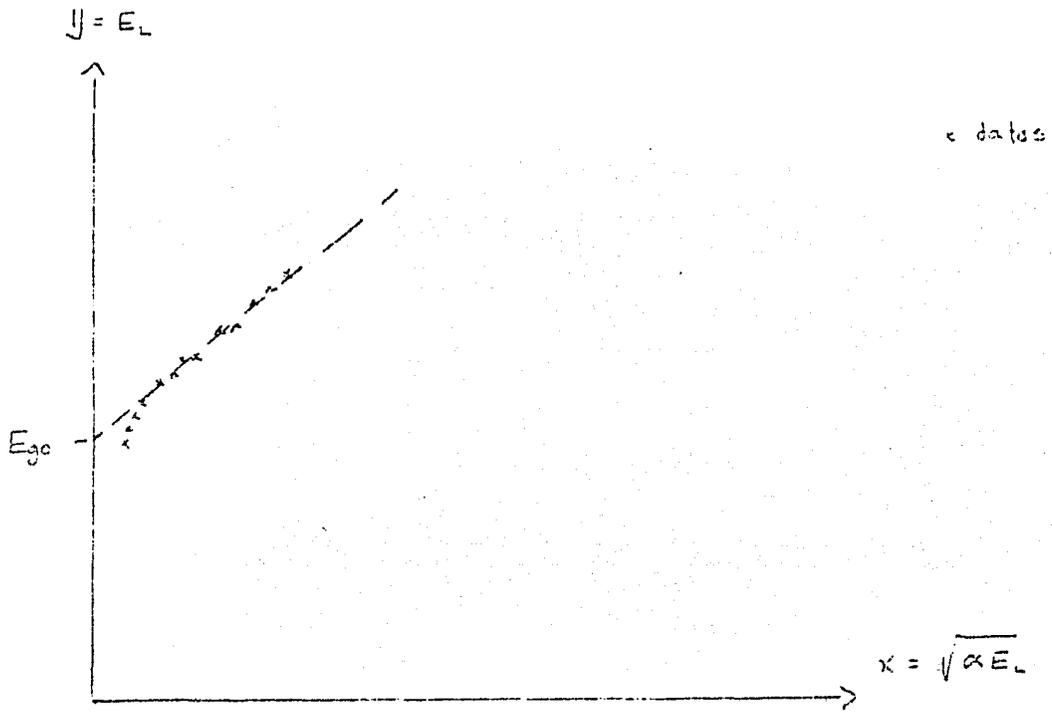


Fig. 6.2 Ejemplo de una recta ajustada a los datos experimentales según se explica en la sección 6.1. E_{g0} es la ordenada al origen.

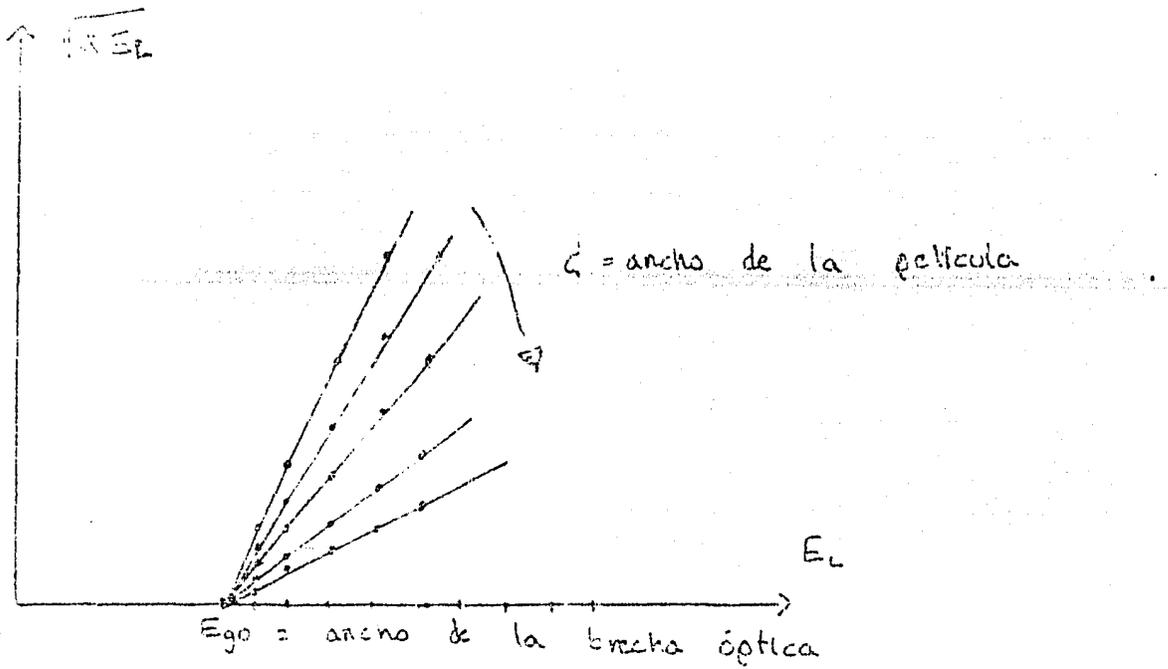


Fig. 6.3 Variación de la pendiente de la recta que relaciona el coeficiente de absorción y la energía de los fotones incidentes, al variar el ancho de la película.

d no afectará a E_{go} y el error en la transmitancia T es despreciable (la confiabilidad del espectrofotómetro es de $\pm .1\% T$), se analiza a continuación el error relativo de α según el posible error en n , el cual será una desviación constante en todo caso. Es fácil deducir que:

$$\frac{dC_1}{C_1} = 2 \frac{1}{n+1} + \frac{1}{n+n_s} + \frac{-1}{n}$$

y que por lo tanto, designando al término entre paréntesis como C_2 se tiene:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{2 C_2 \Delta n}{\text{Inc}, T}$$

Asimismo, dado que el cálculo de E_{go} implica manejar estadísticamente a $(E_L)^{\frac{1}{2}}$, el error relativo en esta cantidad es:

$$\frac{\Delta \sqrt{E_L \alpha}}{\sqrt{E_L \alpha}} = \frac{C_2}{\text{Inc}, T} \Delta$$

Para obtener la brecha óptica se llevó a cabo un análisis de regresión lineal, el valor de la ordenada al origen correspondía a dicho parámetro, observando la ecuación (4) se tiene:

$$E_{go} = a = \bar{y} - b\bar{x} = E_L - b \frac{(E_L)^{1/2}}{(\dots)}$$

La barra arriba indica el promedio de los datos

Por lo cual el error en la brecha es el error en el segundo término, ya que el error en el cálculo de las energías es despreciable, es decir:

$$E_{go} = a = -(b\bar{x} - \bar{y}) = \bar{E}_L = (E_L \alpha)^{1/2} b$$

el error en b es cero, pues al depender de variables experimentales aleatorias, b no puede tener un error de este tipo, más bien debe hacerse un análisis de confianza de a (ordenada al origen) para deducir la confiabilidad de E_{go} (ver más adelante); esto es, b depende de la dispersión de los datos, si a cada uno de estos se les modifica por aproximadamente el mismo factor -que sería lo que podría esperarse de los valores de n-, la dispersión es la misma y b no sufrirá cambio alguno. Ahora bien el cambio en E_{go} debido a un posible error en los valores de n, es -olvidándose de la confiabilidad-:

$$\Delta E_{go} = b \Delta (E_L \alpha)^{1/2} \quad (6)$$

El error del promedio es el promedio de los errores; hay que ver entonces el error de un dato, despejando de (9) se tiene para un α_i ; (coeficiente de absorción calculado con la i -ésima pareja de datos):

$$\Delta(E_{L\alpha_i})^{\frac{1}{2}} = (E_{L\alpha_i})^{\frac{1}{2}} \left[\frac{2C_2}{\ln C_1 T} \right] \Delta n$$

$(E_{L\alpha})^{\frac{1}{2}}$ decrece con λ y varía dentro de los datos manejados de .75 a 3.5 dependiendo de la muestra, pero $\frac{2C_2}{\ln C_1 T}$ crece en valor absoluto con la longitud de onda, pues con ella crece la transmitancia (ver figura 6.1). Si n es un sub-múltiplo de n , por ejemplo $n = .15 n$ al tomar valores típicos se tiene:

$$b = \frac{1}{5} \bar{n} = 4, \quad T_2 = \frac{1}{8}$$

al sustituir en (6)

$$b \Delta \sqrt{E\alpha} = \frac{4 \times .15}{8 \times 5} \sqrt{E\alpha} \left[\frac{1}{\ln C_1 T} \right]$$

y como el valor absoluto de $\frac{1}{\ln(C_1 T)}$ siempre fué menor que uno para todos los datos considerados, su promedio también será menor que 1, entonces:

$$\Delta E_{go} = b \Delta \sqrt{E_L \kappa} - \sqrt{E \alpha_i} \frac{15}{1000} \sim 5 \frac{\sqrt{2}}{1000} = .022 \text{ eV}$$

Por lo tanto un cambio del 15% en n implica un cambio de alrededor de .02 eV en el valor calculado para la brecha óptica, es decir un poco más del 1% de éste, -- dependiendo de los valores de T .

A manera de ejemplo obsérvese la tabla 6-IV -- donde, para la muestra E-187, se calculan las diferencias de E_{go} para distintas longitudes de onda, entre los valores de la brecha óptica calculados con la tabla y los que tendrían si a estos se les aumentara un 20% su valor (se exagera para acentuar lo antes dicho) Se nota que la diferencia crece con λ , pues el error crece con la longitud de onda; sin embargo en ningún caso ésta representa más del 2% del valor que se presenta en la tabla 6-II.

No se calcularon los primeros cinco datos de -- E_{go} debido a que se tiene más confiabilidad a mayor número de datos.

Por otro lado, el error experimental, es decir, el debido a la aleatoriedad de las medidas, se calculó suponiendo una distribución normal en los errores y entonces se usó la fórmula⁽⁵⁾:

TABLA 6-IV. Cálculo de la Brecha Óptica con un aumento del 20% en el valor de n.
 (n= índice de propagación)

(1)	(2) $n^{(+)}$	(3) C_1	(4) $C_1^{20\%}$	(5) $\sqrt{\alpha E}$	(6) $\sqrt{\alpha E}^{20\%}$	(7) E_{E_0}	(8) $E_{E_0}^{20\%}$	(8)-(7) E_{E_0}	$\frac{(8)}{(7)} - 1$ $(\frac{E_{E_0}^{20\%}}{E_{E_0}}) - 1$
580	4.32	2.119	2.543	2.39	2.36	-	-	-	-
590	4.3	2.108	2.531	2.15	2.12	-	-	-	-
600	4.24	2.076	2.491	1.951	1.91	-	-	-	-
610	4.2	2.055	2.466	1.76	1.71	-	-	-	-
620	4.16	2.034	2.441	1.62	1.57	-	-	-	-
630	4.11	2.007	2.414	1.4	1.34	1.732	1.745	.013	.7 %
640	4.08	1.992	2.391	1.25	1.19	1.729	1.744	.015	.85 %
650	4.05	1.976	2.371	1.11	1.04	1.714	1.730	.016	.95 %
660	4.02	1.961	2.353	0.99	0.97	1.708	1.725	.017	1.05 %
670	4.00	1.951	2.341	0.68	0.72	1.698	1.728	.03	1.71 %
680	3.94	1.917	2.352	-	0.65	-	1.725	-	-

(+) Según datos de la tabla de la referencia (2).

$$E_{go} \ 95\% = b \times 1.96 \sqrt{\frac{\sum (\delta x_i)^2 \sum v_i^2}{(F-2) (F \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}} \quad (7)$$

F = # de datos

$\sqrt{\sum (\delta x_i)^2}$ es la suma de los errores o diferencias entre la abcisa predicha por el ajuste de la recta y los valores medidos. Se consideró que los errores más notables estarían sobre el eje de las x, o sea los valores de las $(E_L \alpha)^{\frac{1}{2}}$ pues los valores de E_L sólo tienen el error del redondeo al calcular la energía fotónica con la ecuación⁽¹⁾

Como es de suponerse $\sum \delta x_i^2$ depende de la bondad del ajuste lineal; no es difícil deducir que:

$$\sum (\delta x_i)^2 = r_x^2 (1-r^2) \text{ y sustituir en (7)}$$

Quizá pudiera surgir la objeción de que lo hecho para calcular E_{go} y su posible error, haya sido simplemente el intercambio de abcisa por ordenadas a fin de calcular más fácilmente la ordenada al origen, y que eso conlleve a un error pues el coeficiente de linearidad no es 1 y por tanto las pendientes de las rectas obtenidas de una y otra forma difieran mucho, sin embargo no es el caso, se sabe que

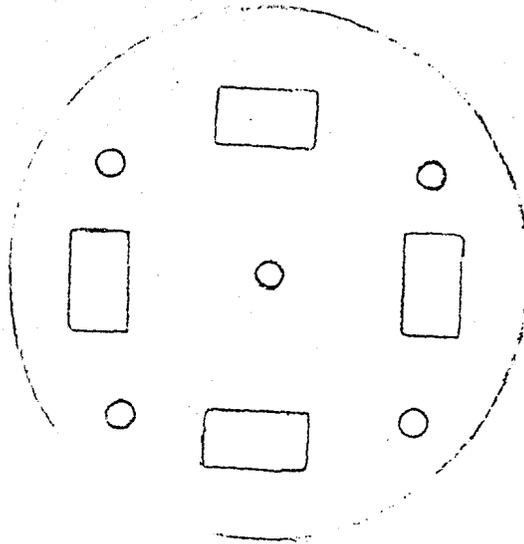


Fig. 6.4 Vista inferior del electrodo superior donde se muestran los huecos o ventanas donde se colocan los sustratos sobre los que se deposita el a-Si:H.

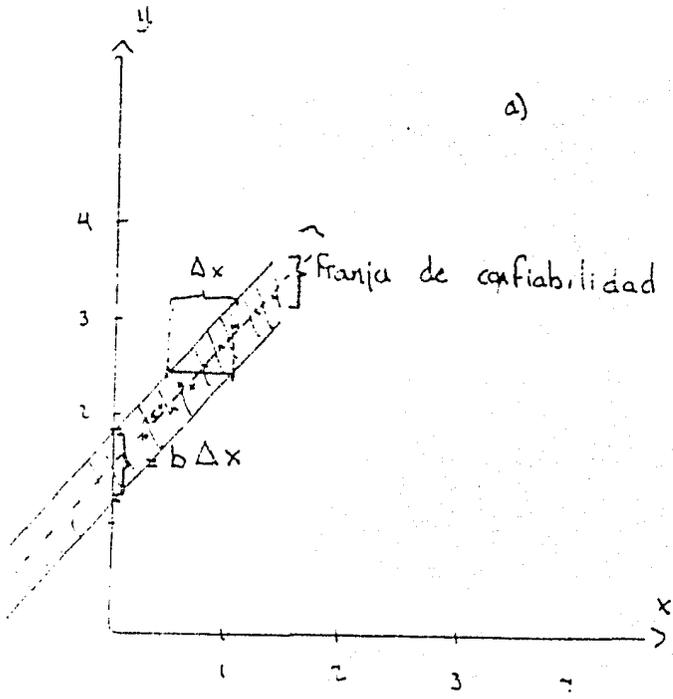
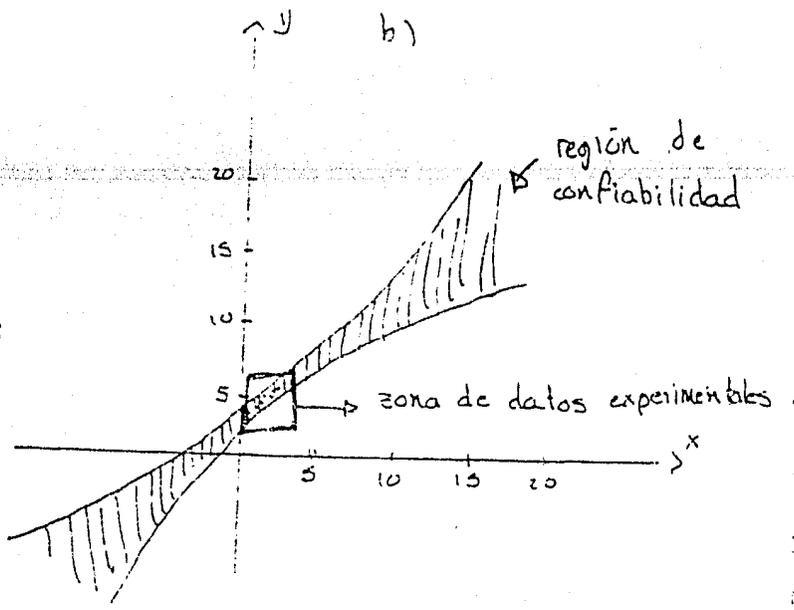


Fig. 5.5 Regiones de confiabilidad para una recta ajustada a partir de datos experimentales. Las zonas sombreadas se amplian si se aumenta el margen de confiabilidad.



$$b_{x,y} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x^2} \quad \text{y} \quad b_{y,x} = \frac{\sigma_x \sigma_y}{\sigma_y^2}$$

La primera variable considerase como las abscisas

y de ahí se ve que no necesariamente $b_{x,y} = 1/b_{y,x}$ pero lo que sucede es que para los coeficientes calculados, r era siempre mayor que .995, (ver tabla 6-II) y por lo tanto de la definición de r :

$$.995 = r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \Rightarrow r^2 = \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_x \sigma_y} = .99$$

y así

$$\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x^2} = .99 \frac{\sigma_x}{\sigma_{xy}}$$

Por lo tanto el error cometido al hacer tal -- intercambio es menor al 1%. De manera que sustituyendo (12) en (11); dividiendo el numerador y denominador entre ; se tiene:

$$\Delta E_{go \ 95\%} = b \times 1.96 \sqrt{\frac{\sigma_x (1-r^2)}{(F-2) \left(F - \frac{(\sum y_i)^2}{\sum y_i^2} \right)}} \quad (8)$$

La ecuación (8) da una confiabilidad del 95% en los valores de y , pues para tener ese grado de exactitud la recta se convierte en una franja delimitada por dos rectas (ver figura 6.5a) en la que deben de caer por lo menos el 95% de los datos medidos. En realidad la zona de confiabilidad está definida por las ramas de una hipérbola (ver. figura 6.5b), pues entre más lejana del conjunto de datos se desee hacer una extrapolación, mayor será su probabilidad de error; sin embargo cuando se encuentra cerca de la "zona de datos", se puede aproximar tal curva por un par de rectas⁽⁶⁾.

El error calculado por (8) dió en la mayoría de los casos un valor de $\pm .025$ eV, lo que representa algo así como el 1.5% de los valores obtenidos. En conclusión el valor real de E_{g0} para las muestras está -con un 95% de seguridad- dentro de un margen de $\pm 1.6\%$ del valor anotado en la tabla 6-II.

6.3 CONCLUSIONES

En esta tesis se ha revisado la teoría de los semiconductores cristalinos para analizar luego algunas de las propiedades de los semiconductores amorfos, haciendo notar los efectos que sufren al ser envenenados con átomos donadores o aceptores de electrones. Además se ha visto como mediante mediciones ópticas se pueden determinar el ancho de películas delgadas y su respectivo coeficiente de absorción, el cual está íntimamente ligado con el ancho de la banda prohibida en los semiconductores cristalinos⁽⁸⁾ y con el de la brecha de movilidad en los amorfos. En base a la información vertida sobre estos temas y los resultados recién expuestos -producto de las mediciones de transmisión a incidencia normal en películas delgadas de a-Si:H se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1- La amplitud de la brecha de movilidad se ve disminuida en los materiales altamente contaminados, los cuales también se forman más rápido, es decir, tienen una tasa de depósito más alta. En realidad para tan altas concentraciones del elemento envenenador, el material que se estudia es más bien una aleación de a-Si:H con el elemento en cuestión.

2- El ancho de la brecha disminuye al contaminar con fósforo el silicio amorfo hidrogenado, mientras que al hacerlo con boro este ancho no varía notoriamente, a menos que, como se apuntó arriba, se envenene fuertemente; esto se deduce del hecho de que la diferencia entre los valores de E_{g0} apuntados para los materiales tipo n sean mayores que el margen de error experimental, por lo que es posible afirmar que efectivamente disminuye el ancho de la brecha en estas películas; mientras que la máxima diferencia entre los valores de muestras tipo p -no dopadas fuertemente- es de 2 veces el margen de error. Otros autores⁽⁷⁾ han reportado que sucede lo contrario: con la presencia de boro disminuye la brecha, mientras que con fósforo permanece casi sin alteraciones; sin embargo, hay que remarcar que la preparación de sus muestras usaron PH_3 y B_2H_6 para introducir elementos envenenadores al plasma, en tanto que en el I.I. M., se utilizan PF_5 y BF_3 para el mismo fin.

3- Estos hechos sugieren que se podrían hacer celdas o dispositivos de a-Si:H dopado, de tal forma que la amplitud de la brecha fuera casi igual en los materiales extrínsecos e intrínsecos (ver figura 6.5), si los pri-

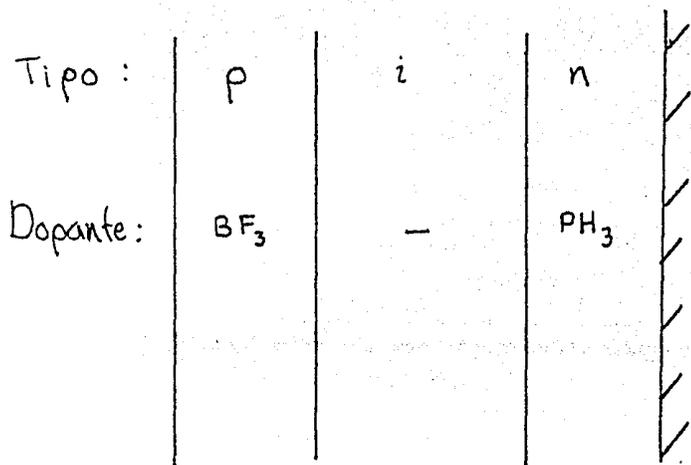


Fig. 6.6 Esquema de una celda solar de a-Si:H. Si se usan los dopantes indicados el ancho de la brecha de movilidad de todo el dispositivo será casi la misma.

meros son envenenados con los gases adecuados. Además, se puede decir que un material tipo p es más económico si se contamina en tal proporción (menor a 5%) que se - deposite más rápidamente.

4: Es importante subrayar que es necesario hacer una caracterización más completa de las películas de --- a-Si:H producidas en el Instituto de Investigación en Materiales; por ejemplo: medir con mayor exactitud el índice de refracción por métodos elipsométricos y hacer un - análisis químico a fin de determinar la composición del material, para así contar con argumentos más concluyentes acerca de la relación entre la brecha óptica y el grado y tipo de envenenamiento.

R E F E R E N C I A S

CAPITULO 1

- 1.- Tagüeña, J.
Sistemas Desordenados
Capítulo 5 de La Física Contemporánea
U.N.A.M. MEXICO 1983.
- 2.- Hamakawa, Y.
Recent Progress Of The Amorphous Silicon
Solar Cells Technology in Japan
KINAM 4C (1982) 225.

CAPITULO 2

- 1.- Gasiorowicz, S.
Quantum Physics
John Wiley and Sons, New York 1974.
- 2.- Millman J. y Halkias, C. C.
Electronic Devices and Circuits
Mc-Graw Hill International, Tokio 1976.
- 3.- Hyde, F. J.
Semiconductores
Ediciones URMO, Bilbao 1971.
- 4.- Weaire, D.
Structure and Electronic Properties of -
Amorphous Silicon.
KINAM 4C (1982) 33.
- 5.- Hall, H. E.
Física del Estado Sólido.
LIMUSA, México 1978.

- 6.- Paul, W.
Preparation, Characterization and Property Measurements on a-Si:H Films
 KINAM 4C (1982) 121
- 7.- Thorton, J.
 Annual Review of Material Science 7 (1977) 239 y
 Vacuum Science Technology 11 (1974) 666.
 Citados en (6)
- 8.- Paul, W. y Anderson, D.A.
 Solar Energy Materials 5 (1980) 229
 citado en (6)
- 9.- Handbook of Thin Film Technology
 Editado por Maissel y Glang
 Mc-Graw Hill, New York 1970
- 10.- Pearson, G. L. y Brattain, W.H.
 Proc. IRE 43 (1955) 1794
 y Conwell, E. M.
Properties of Silicon and Germanium. Part II.
 Proc. IRE 46 (1958) 1821.
 Citados en (2)

CAPITULO 3

- 1.- Herpin, A.
 Compt. Rend. 225 (1947) 182
 citado por 2)
- 2.- Abeles, F.
Optics of Thin Films
 Capítulo 5 de Advanced Optical Techniques
 editado por Van-Heel, A. C. S.
 North Holland - John Wiley, New York 1967

CAPITULO 3
(continúa)

- 3.- Wronski et. al.
Optical Characterization of a-Si:H Films
Solar Cells 2 (3) (1980) 227

CAPITULO 4

- 1.- Heitler
Quantum Theory of Radiation
Oxford Press, London 1954.
- 2.- Wooten, F.
Optical Properties of Solids
Academic Press, New York 1972.
- 3.- Beard, P.
Quantum Mechanics
Allyn and Bacon, Boston 1963.
- 4.- Mott F. N. y Davis, E. A.
Conduction in Non-Crystalline Systems.
Part V.
Phil. Mag 22 (1970) 903
- 5.- Tauc, J.
Optical Properties of Amorphous Semiconductors
Capítulo 4 de Amorphous and Liquid Semiconductors
Editado por Tauc, J.
Plenum Press, London 1974
- 6.- Cody, G. D.
Optical Properties of a-Si:H
Capítulo 4 del Vol. 21 (Editado por de
Semiconductors and Semimetals Academic
Press, Orlando 1984.

CAPITULO 4
(continúa)

- 7.- Reitz y Milford
Principios de Teoría Electromagnética
U.T.E.H.A. México 1980.

CAPITULO 5

- 1.- Abeles, op. cit.
- 2.- Strong
Principles of Classical Optics
Freeman, San Francisco 1958.
- 3.- Ziman, J. M.
Principles of The Theory of Solids
Cambridge University Press, Cambridge 1972
- 4.- Gore et. al
Journal Opt. Soc. Am. 37 (1947) 23
citado en Bauman, R. P.
Absorption Spectroscopy
John Wiley and Sons,
New York, 1962

CAPITULO 6

- 1.- Abeles, F. op cit.
- 2.- Comunicación escrita de H. Majar (SERI)
A. Sánchez Juárez.
- 3.- Ziman, J. M. op. cit.
- 4.- Cody, G. D. op. cit.

CAPITULO 6
(continúa)

- 5.- Kreysig
Introducción a la Estadística Matemática
LIMUSA México 1976
- 6.- Giardina, B.
Manual de Estadística
CECSA, México 1967.
- 7.- Okamoto et. al.
J. Non-Crys. Solids 35 y 36 (1980) 201
citada en Kiwano, Y.
Properties and Effects Of Impurity Doping
in a-Si:H Films.
Sec. 3.3 de Amorphous Semiconductors
editado por Hamakawa, Y.
North Holland-OHMSA, Japón 1982.
- 8.- Wooten op. cit.
- 9.- Nota a la tabla 6-II
Las energías de activación E_a , fueron medidas en una muestra producida en la misma corrida que las anotadas con el mismo Número, pero que no fue analizada con el espectrofotómetro, por ello para índices diferentes se anota el mismo valor de E_a
Las mediciones fueron llevadas a cabo por J. Licea en el laboratorio de medición de I.I.M.
- 10.- Corning Glass Work
Material Information, clave 7059,
New Yor, Marzo 1977.