



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

**Facultad de Ciencias**

**ELABORACION Y CARACTERIZACION  
DE  
GERMANIO AMORFO**

**T E S I S**

Que para obtener el Título de

**F I S I C O**

P r e s e n t a

**JOSE HUMBERTO MONDRAGON SUAREZ**



México, D. F.

1985



## **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 -

Prologo . . . . .	1
Introducción general . . . . .	2
CAPITULO I. GENERALIDADES TEORICAS . . . . .	4
I.1 Introducción . . . . .	5
I.2 Estructura . . . . .	7
I.3 Propiedades eléctricas . . . . .	9
I.4 Modelos de bandas. . . . .	22
I.5 Propiedades Ópticas. . . . .	34
CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL. . . . .	49
II.1 Introducción. . . . .	50
II.2 Elaboración . . . . .	51
II.3 Caracterización . . . . .	53
II.4 Propiedades eléctricas. . . . .	58
II.5 Propiedades Ópticas . . . . .	72
Conclusiones . . . . .	79
Bibliografía . . . . .	82
Referencias . . . . .	83

- P R O L O G O -

El interes de los semiconductores amorfos ha venido aumentando debido a las posibles aplicaciones que presentan, - tanto en dispositivos electrónicos, como en el aprovechamiento térmico y fotovoltaico de la energía solar (1, 2, 3, 4). - Sin embargo, la dificultad que existe para formular una teoría de sólidos amorfos sin el enfoque de simetría y periodicidad a largo alcance, han hecho que el estudio de los amorfos esté basado en una ciencia fenomenológica, no existiendo una teoría adecuada para describir su comportamiento general, de manera que los resultados obtenidos en este trabajo no se pretenden generalizar a todos los sólidos amorfos, sino que, únicamente son representativos del comportamiento particular del Germanio amorfo (a-Ge) bajo las condiciones de preparación que se especificarán más adelante.

## --INTRODUCCION--

Las características esenciales del " semiconductor cristalino " han sido extensamente estudiadas en uno o dos materiales típicos, como por ejemplo Si y Ge; a los que, introduciéndoles impurezas controladamente se les pueden modificar sus propiedades tales como: La densidad de portadores de carga, centros dispersores y trampas, quedando sin alterar notablemente, el ancho de banda, masa efectiva de portadores de carga, densidad de estados de banda y otras características básicas del material. Sin embargo, la tarea de caracterizar semiconductores amorfos es mucho más difícil, ya que no se puede por la incorporación de impurezas, controlar un parámetro dado. Además de que el mismo material puede existir en diferentes estados estructurales.

Tal vez, como consecuencia de lo anterior, no ha sido posible tomar uno o dos materiales que representen las características esenciales de todos los amorfos. Irónicamente; los materiales amorfos más estudiados son el Ge y Si, los cuales aparecen como típicos. Experimentos de difracción de electrones y rayos X efectuados en estos materiales, indican que se caracterizan aproximadamente como estructuras cristalinas pero de orden a corto alcance. Por otro lado, dispersión electrónica en ángulos pequeños, resonancia magnética de espín y medidas de la densidad efectuadas sobre películas de Germanio y Silicio; sugieren que los amarres libres aparecen solamente sobre la superficie interna de los huecos, los cuales surgen como una consecuencia del método de elaboración. Por tal motivo, los modelos teóricos propuestos para el Ge y Si consisten en estructuras covalentes "desordenadas" en las cuales los requerimientos de valencia de cada átomo están localmente satisfechas, de manera que no hay amarres libres,

existiendo la presencia de defectos estructurales, vacancias, huecos microscópicos, etc. Esto provoca que los modelos de - bandas de energía se vean modificados por medio de "caudas" que aparecen debido al desorden.

El presente trabajo se desgloza en dos partes principales: El capítulo I, que comprende una descripción de los aspectos teórico-experimentales de los materiales amorfos en - general, pero poniendo énfasis sobre el Germanio amorfo. Y - el capítulo II, que describe los resultados obtenidos en la caracterización de películas delgadas de a - Ge elaboradas - por evaporación, así como los efectos que provocan los trata mientos térmicos en atmósfera normal sobre sus propiedades - eléctricas y ópticas.

C

A

P

I

T

U

L

O

I

**GENERALIDADES TEORICAS**

\* INTRODUCCION \*

Los semiconductores constituyen uno de los tres grupos en los que se pueden dividir los materiales desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas, los restantes son: metales y aislantes.

La resistividad en los metales oscila entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  y su comportamiento respecto a la temperatura se caracteriza por:

$$\rho \approx \frac{\rho_0}{T_0} T, \quad \text{I-1}$$

donde  $T_0 = 273^\circ\text{K}$  y  $\rho_0$  es la resistividad a cero grados centígrados. Es evidente que si la temperatura se incrementa, la resistividad del metal aumenta de acuerdo a la ecuación (I-1), por lo cual, -- los metales se caracterizan por ser buenos conductores a bajas -- temperaturas.

El grupo de sustancias de resistividad comprendida entre  $10^{-4}$  y  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , pertenecen a los semiconductores. Para estos, -- las expresiones que representan el comportamiento de la resistividad y conductividad en función de la temperatura son respectivamente:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 e^{\beta/T} \\ \sigma &= \sigma_0 e^{-\beta/T} \end{aligned}, \quad \text{I-2}$$

donde  $\rho_0$ ,  $\sigma_0$  y  $\beta$  son constantes positivas y  $T$  es la temperatura en grados Kelvin.

De las ecuaciones (I-2) se puede observar que al disminuir la temperatura, la resistividad aumenta y la conductividad del semiconductor disminuye. Si esta temperatura se acerca al cero abso

luto, estos se comportan como aislantes. Finalmente, los aislantes son sustancias cuya resistividad es mayor que  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ . y se caracterizan por no conducir la corriente eléctrica. (5)

Dentro de los materiales considerados como sólidos existen -- dos categorías: Cristalinos y amorfos; los primeros se caracterizan por una periodicidad perfecta (o casi perfecta) en su estructura atómica. Cabe señalar que esta regularidad de estructura facilita la tarea de comprender y calcular sus propiedades físicas. Entre las sustancias amorfas, los átomos o moléculas pueden estar enlazados con bastante firmeza entre sí, pero poseen poca o ninguna periodicidad geométrica en la forma en que los átomos están -- dispuestos en el espacio. Estas sustancias son casi siempre viscoelásticas y normalmente tienen defectos estructurales del tipo de vacancias, amarres libres, huecos y desorden. (6)

## \* ESTRUCTURA \*

Para determinar la estructura de un sólido, deben ser enumeradas o localizadas las posiciones en equilibrio de todos los átomos que constituyen el material. En el caso de un cristal, esta tarea se reduce a especificar un número manejable de vectores de posición. Esta simplificación no es posible hacerla para el caso de un material amorfo, debido a que en éste no existe periodicidad atómica.

Una red amorfa ideal se le considera como una estructura tridimensional desordenada, en la cual los requerimientos de valencia de cada átomo están localmente satisfechos. Pero cualquier material real tiene desde luego imperfecciones y desviaciones con respecto a una red desordenada ideal, como pueden ser; amarres libres, huecos o densidad de fluctuaciones. Tales inhomogeneidades están asociadas con distribuciones de carga no uniformes que llevan a variaciones internas del potencial, produciendo un fuerte efecto sobre las propiedades eléctricas y ópticas del material. Estas imperfecciones son dependientes de las condiciones de elaboración. ( 7,8 )

Se cuenta con varias técnicas experimentales para la investigación de estructuras, que permiten ir modificando paulatinamente los modelos teóricos en base a los resultados obtenidos. Entre estas técnicas experimentales, se cuenta con: difracción de electrones, neutrones o rayos X; espectroscopía Raman e infraroja, resonancia magnética, etc. ( 8,9 )

De la dependencia angular de la intensidad de dispersión  $I(s)$  de rayos X, se determina una función de difracción  $F(s)$  dada -- por la siguiente ecuación:

$$F(s) = S \left( \frac{I(s)}{I^0(s)} - 1 \right) , \quad I-3$$

donde  $S = 4 \pi \chi^1 \sin \theta$  y  $f(s)$  es el factor de dispersión atómico. La función de distribución radial  $J(r)$  esta definida en términos de la densidad atómica  $\rho(r)$  a una distancia  $r$  de cualquier átomo escogido.

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi \rho_0 + rG(r) \quad ; \quad \text{I-4}$$

donde  $\rho_0$  es la densidad atómica promedio y

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int F(s) \text{SEN}(sr) ds . \quad \text{I-5}$$

La función de distribución radial (RDF) es por lo tanto la transformada de Fourier de la intensidad de dispersión y da una descripción unidimensional de la distribución atómica.

La conducta de las películas amorfas de Si y Ge no presentan un comportamiento coherente, ya que los resultados que surgen de los diferentes laboratorios tienen a menudo serias discrepancias (7). La mayor dificultad parece ser el hecho de que las películas crecen debido a la aparición de una red porosa de microhuecos, los cuales producen un aumento en la complejidad de la estructura de las películas de sólidos no cristalinos (NCS). Además al valor de la densidad medida no se le puede asignar un valor microscópico real puesto que debe de tomarse en cuenta los huecos físicos y su microestructura, obteniéndose entonces un valor aparente. Con relación a la del cristalino, un valor menor de la densidad (5 a 28%) no indica una red dilatada, ya que de pensarse así, habría un incremento en la conductividad, lo cual no concuerda con el comportamiento observado. (10, 11, 12, 13).

Operacionalmente se identifica a los materiales amorfos por su patrón de difracción, el cual consiste de halos anchos o aros que se desvanecen rápidamente conforme aumenta el ángulo de difracción, sin ninguna evidencia de puntos o anillos finos; los cuales indicarían algún grado de cristalización.

\* PROPIEDADES ELECTRICAS \*

En esta sección se introducen algunos de los conceptos teóricos apropiados para la discusión de los procesos electrónicos en materiales no cristalinos, particularmente la conducción eléctrica. Despreciando efectos de correlación.

En materiales cristalinos se describe cada electrón por una función de onda de bloch:

$$\Psi = \mathcal{U}(x,y,z) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad \text{I-6}$$

donde,  $\mathcal{U}(x,y,z)$  contiene la periodicidad de la red,  $k$  es un número cuántico para el electrón. En un material no cristalino, las funciones de onda  $\Psi_E(x,y,z)$  no son necesariamente de la forma I-1, sin embargo, pueden existir soluciones de la ecuación de Schrödinger, es decir,  $\Psi_E(x,y,z)$  tales que

$$\nabla^2 \Psi_E + \frac{2m}{\hbar} (E - V) \Psi_E = 0, \quad \text{I-7}$$

lo que conduce a pensar, que un primer concepto característico de un material cristalino, se puede también usar para materiales amorfos, como es el de la densidad de estados  $N(E)$  que se define de manera que  $N(E)dE$  sea el número de eigen-estados por unidad de volumen para un electrón en el sistema, con dirección de espín dada y con energía entre  $E$  y  $E+dE$ . Entonces a la temperatura  $T$  el número de electrones en el rango de energía  $dE$  es para cada dirección del espín  $N(E) f(E) d(E)$  donde  $f(E)$  es la función de distribución de Fermi:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_f}{kT}\right] + 1} \quad \text{I-8}$$

La energía de Fermi  $E_f$  es una función de  $T$  y tiende a valores límites, conforme  $T \rightarrow 0$ ,  $E_f$  separa los estados ocupados de los vacíos.

Para el cálculo de  $N(E)$  y sus correspondientes funciones de onda, hay que hacer dos consideraciones, la primera que se tome al electrón como libre y la segunda que el electrón no sea fuertemente dispersado. Con esto en mente se puede establecer que la energía para el electrón es:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad , \quad \text{I-9}$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva. En este caso, la superficie de Fermi y la densidad de estados para los electrones está dado para cada dirección de espín por la fórmula del electrón libre,

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{4\pi k^2}{8\pi^3} \frac{dE}{dk} \\ &= \frac{km}{2\pi^2 \hbar^2} = \frac{\left(\frac{Em}{2}\right)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} \end{aligned} \quad \text{I-10}$$

En materiales cristalinos, la interacción con el campo de la red puede ocasionar grandes desviaciones de la ecuación I-9, ya -- que la energía depende de la dirección de  $k$  y de la formación de las bandas prohibidas de energía.

Pequeñas desviaciones de una red perfecta, tales como fonones, impurezas o defectos, conducen a un camino libre medio " $L$ ", dado por la ecuación

$$\frac{1}{L} = N \int_0^\pi I(\theta) (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta \quad , \quad \text{I-11}$$

donde  $N$  es el número de impurezas por unidad de volumen, cada -- una con una sección transversal de dispersión diferente  $I(\theta)$ . -- Esta fórmula supone que la superficie de Fermi es esférica e --  $I(\theta)$  es independiente de la dirección inicial del movimiento de

los electrones . Pero esto es desde luego, característico de las bandas de conducción y valencia de muchos sólidos cristalinos, cuya energía  $E(k)$  corresponde a las funciones de onda I-6 que dependen de la dirección de  $k$ .

Para materiales no cristalinos existen dos posibilidades; una es que  $kL \gg 1$  y la otra que  $kL \sim 1$ , esto último indica un camino libre pequeño y marca la diferencia mas notoria entre la teoría cristalina y no cristalina. En los materiales amorfos el desorden es el responsable de que  $L$  sea finito y de la desviación de la ecuación I-10 de la densidad de estados.

Si la dispersión de los electrones es considerada, pueden surgir las siguientes situaciones:

1) Si es débil, entonces  $\Delta k/k \ll 1$ , las superficies de energía constante son esféricas y las ecuaciones I-9 y I-10 son válidas. Esta es la situación para metales líquidos, cuyos valores de  $E$  están cerca de la energía de Fermi.

2) La dispersión para cada átomo aumenta, de manera que,  $\Delta k/k \sim 1$ , en este caso,  $k$  no es un buen número para describir los eigen estados y el concepto de superficie de Fermi (para metales) no es válido (8). Para este caso, el valor de  $N(E)$  difiere notablemente de I-10.

3) Si la interacción es aún más fuerte, aparece un nuevo fenómeno, las funciones de onda  $\Psi_E$  son localizadas. Esto significa que cada una de éstas  $\Psi_E$  esta confinada a una región pequeña -- del espacio, que decrece exponencialmente con la distancia, como  $\exp(-\alpha R)$  y con un valor de energía cuantizada. Esta forma de localización es conocida como "localización de Anderson". El concepto de estado localizado lo podemos pensar como una trampa, y son estados para los cuales la movilidad de los electrones a temperatura  $T = 0$  desaparece. Siendo en los materiales amorfos don-

de su presencia es más evidente.

Se tiene entonces, que en los materiales no cristalinos existe una densidad casi continua de estados  $N(E)$ , existiendo en estos un rango de energías en la que todos los estados son trampas, o en otras palabras, localizados.

Cuando se dice que la  $\sigma_E$  desaparece, significa que,  $\langle \sigma_E \rangle = 0$ , donde los paréntesis triangulares denominan promedio. La contribución a  $\langle \sigma_E \rangle$  para configuraciones no localizadas puede tender a cero conforme el volumen de la muestra tiende a infinito, por esta razón, se piensa que la definición más satisfactoria de localización para funciones de onda con energía  $E$  esta dada por --

(8)

$$\langle \sigma_E \rangle = 0 \quad \text{I-12}$$

El método para el cálculo de esta cantidad, aplicable al caso de localización, donde los caminos libres medios son cortos - ( $\Delta k/k \sim 1$ ), así como para el caso normal cuando ( $\Delta k/k \ll 1$ ) en el que es aplicable la formulación de Boltzman. Se fundamenta al considerar una onda electromagnética de frecuencia pequeña  $\omega$  actuando sobre un medio en el cual los estados están llenos por arriba de una energía  $E$ . En esta situación, la conductividad dc para tal sistema esta dada por:

$$\sigma_E = \sigma_E(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_E(\omega) \quad \text{I-13}$$

Si ésta desaparece aún cuando  $N(E)$  es finita, al sistema se le denomina cristal de Fermi.

Para un semiconductor dado,  $\sigma_E$  describe la conductividad a una temperatura dada. Si la interacción con los fonones se des

precia se tiene que;

$$\bar{v} = - \int \bar{v}_E \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad , \quad \text{I-13'}$$

donde  $f$  es la función de distribución de Fermi. La contribución a la conductividad debida a los portadores en los estados de la banda de conducción arriba de  $E_c$  (estados extendidos) esta dada por:

$$\bar{v}_{\min} \exp \left\{ - \frac{(E_c - E_f)}{KT} \right\} \quad , \quad \text{I-14}$$

donde  $\bar{v}_{\min}$  es el valor de  $\bar{v}_E$  a  $E = E_c$ , y como

$$\bar{v}_{\min} = N(E_c)KT e \mu \quad , \quad \text{I-14'}$$

donde  $\mu$  es la movilidad para electrones con energía  $E_c$ ; entonces:

$$\mu = \frac{\bar{v}_{\min}}{N(E_c)eKT} \quad . \quad \text{I-15}$$

La movilidad para electrones con energías, por debajo de  $E_c$ , los cuales pueden brincar desde un estado a otro, involucran interacciones con fonones, y no puede ser determinada de  $\bar{v}_E$ .

Las cantidades  $\bar{v}_E(w)$  y  $\bar{v}_E(0)$  mencionadas anteriormente, se deducen al considerar que se tiene un gas de electrones degenerados (con el mismo número cuántico  $n$ ) a temperatura cero, donde -

los estados se ocuparán por encima de la energía  $E_f$ . Supónganse - que las eigenfunciones para un electrón con energía  $E$  en un campo no periódico, con condiciones de frontera apropiadas, son  $\Psi_E(x, y, z)$ , y que éstas están normalizadas para dar un electrón en un volumen  $\Omega$ . Si se tiene un campo alternante  $F \cos \omega t$  actuando sobre un - electrón de modo que la energía potencial sea  $e F \cos \omega t$ , entonces, el cambio por unidad de tiempo en el que un electrón hace una - transición desde un estado con energía  $E$  a cualquier estado con - energía  $E + \hbar \omega$  es:

$$\frac{1}{4} e^2 F^2 \frac{2\pi}{\hbar} |X_{E+\hbar\omega, E}|^2 \Omega N(E + \hbar \omega), \quad \text{I-16}$$

donde el elemento de matriz  $X_{E', E}$  está definido por

$$X_{E', E} = \int \Psi_{E'}^* X \Psi_E dE, \quad \text{I-16'}$$

y el sufijo  $av$  representa un promedio sobre todos los estados -- que tienen energías cercanas a  $E' = E + \hbar \omega$ . Es conveniente escri**bir**

$$X_{E+\hbar\omega, E} = \frac{\hbar}{m\omega} D_{E+\hbar\omega, E}, \quad \text{I-17}$$

donde

$$D_{E', E} = \int \Psi_{E'}^* \frac{\partial}{\partial x} (\Psi_E) d^3x. \quad \text{I-17'}$$

De manera que (I-16) queda como:

$$\frac{\pi e^2 \hbar \Omega}{2m^2 \omega^2} F^2 |D|_{av}^2 N(E + \hbar \omega). \quad \text{I-18}$$

El concepto de conductividad para una frecuencia  $\omega$ , se define de modo que  $\nabla_E(\omega) \times F^2$  sea la razón media de pérdida de energía por unidad de volumen. Para obtener esto, se multiplica la ecuación (I-18) por  $N(E) f(E) dE$ , que son el número de estados ocupados por unidad de volumen en el rango de energía  $dE$ ; por  $\{1 - f(E + \hbar\omega)\}$  que es, la probabilidad de que un estado con energía  $E + \hbar\omega$  este desocupado; por  $\hbar\omega$ , la energía absorbida en cada salto cuántico y finalmente por 2 para considerar las dos direcciones del espín. Integrando sobre todas las energías se obtiene

$$\nabla_E(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar \Omega}{m^2 \omega} \int [f(E) \{1 - f(E + \hbar\omega)\} - f(E - \hbar\omega) \{1 - f(E)\}] |D|_{2v}^2 N(E) N(E + \hbar\omega) dE \quad \text{I-19}$$

El segundo término en los paréntesis cuadrados, contiene la energía absorbida en saltos estimulados hacia niveles bajos de energía.  $|D|^2$  esta promediada ahora sobre todos los estados iniciales y finales. La cantidad en los paréntesis cuadrados se simplifica a:  $f(E) - f(E + \hbar\omega)$ , de modo que la ecuación I-16 y I-19, se reduce a:

$$\nabla_E(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{\{f(E) - f(E + \hbar\omega)\} |D|_{2v}^2 N(E) N(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE, \quad \text{I-20}$$

cuando  $T = 0$ , I-20 se convierte en

$$\nabla_E(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{|D|_{2v}^2 N(E) N(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \quad \text{I-21}$$

El límite bajo de la integral es  $E_f - \hbar\omega$ , y el límite superior es  $E_f$ , donde  $E_f$  es la energía de Fermi a la temperatura cero.

Para obtener la conductividad d.c. se aplica el límite de  $\nabla(\omega)$  cuando  $\omega \rightarrow 0$ . a la temperatura  $T = 0$ , donde ésta depende solamente de los valores de las cantidades en la integral cuando  $E = E_f$ . Se define  $\nabla_E(0)$  por:

$$\nabla_E(0) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} |D|_{av}^2 \{N(E)\}, \quad \text{I-22}$$

donde

$$D_E = \int \psi_{E'}^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_E d^3x \quad (E = E') \quad \text{I-22'}$$

La  $av$  representa un promedio sobre todos los estados  $E$  y estados  $E'$ , tales que  $E = E'$ , así que para  $T = 0$  la conductividad  $\nabla(0)$  esta dada por

$$\nabla(0) = \{ \nabla_E(0) \}_{E = E_f} \quad \text{I-22''}$$

La ecuación I-22 se conoce como la fórmula de Kubo-Greenwood -- (8).

Si los estados son localizados para la energía  $E$ , todas las funciones  $D_E$  desaparecen, porque I-22' es cero, y traslapes entre dos funciones localizadas  $\psi_1$  y  $\psi_2$  con la misma energía es imposible. Esto es porque, si el traslape es finito se pierde la degeneración, formándose dos funciones de la forma  $A_1\psi_1 + A_2\psi_2$  y  $B_1\psi_1 + B_2\psi_2$  con una separación de energía que dependerá del -- traslape.

Se ha mencionado que suficiente desorden pueden producir so-

luciones, características para la ecuación de Schrödinger las cuales son "localizadas" en el espacio. El primero que probó esto y dió un criterio cuantitativo para la localización fue Anderson (17). En resumen dijo que una red cristalina se puede aproximar como un arreglo de paredes de potencial formando una banda angosta nivelada, mientras que si aparecen impurezas o desorden entonces las paredes de potencial se desnivelan produciendo que  $N(E)$  cambie (ver Figura I-1), generándose una distribución con estados extendidos y estados localizados.

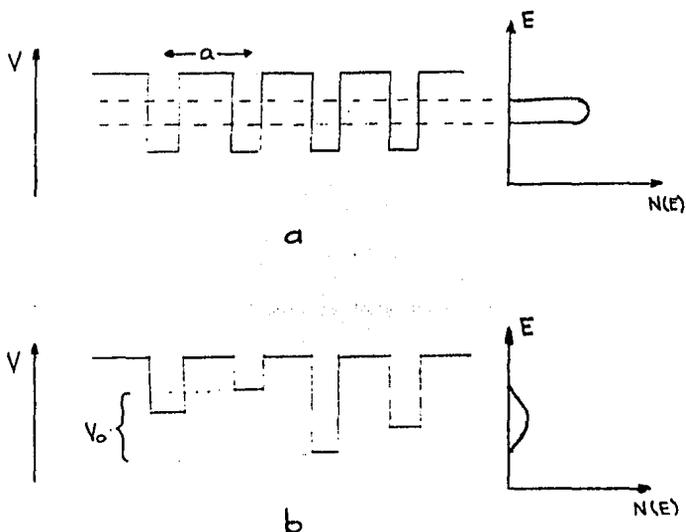


FIG. I-1 a) Paredes de potencial para una red cristalina.

b) Paredes de potencial para una red de Anderson. La  $N(E)$  también se muestra.

El modelo esquemático de Anderson, ilustra que los estados localizados aparecen abajo de la banda de conducción o arriba de la banda de valencia en los materiales no cristalinos. En la Figura I-2 se puede observar que el carácter de los estados cambia abrupta -

mente de extendidos a localizados, de manera que, para  $E < E_c$ , y  $E_c < E$  aparecen caudas de estados localizados. De acuerdo con este modelo, la pérdida de orden a largo alcance en el potencial - tiene un efecto dual; es decir, la banda se descompone en estados extendidos y estados localizados.

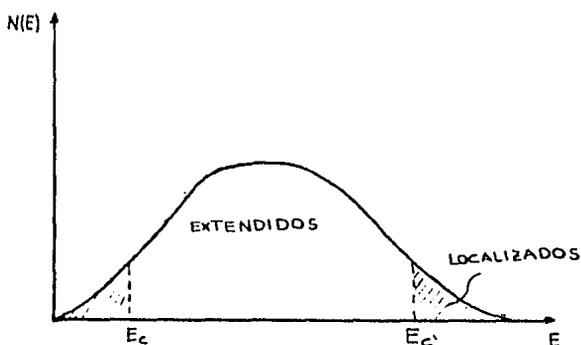


FIG. I-2.- Densidad de estados en el modelo de - Anderson, cuando los estados no son localizados en el centro de la banda, Estados localizados se muestran sombreados.  $E_c$  y  $E_c'$  separan los rangos de energía cuando los estados son localizados y no localizados.

Los eigenestados son extendidos en el sentido de que la partícula puede ser encontrada en cualquier lugar del espacio. En el caso de un potencial periódico la partícula puede ser encontrada en cualquier celda unitaria con igual probabilidad. En cambio, en sistemas desordenados se denomina a una función de onda "extendida" cuando en una región la función no es despreciable. Es decir, en un estado "extendido" un electrón puede viajar a través del sistema de uno a otro lado, produciendo consecuentemente una contribución a la conductividad eléctrica distinta de cero.

Por otro lado, para los estados en las caudas de las bandas, - el efecto del desorden es mas drástico, ya que fuerza la amplitud de la función de onda a ser distinta de cero, solo en una región-

finita, donde se cambia el caracter de estado "extendido" a "localizado". Estos no pueden permanecer a la misma energía excepto accidentalmente, cualquier perturbación infinitesimal mezclaría los estados, de manera que aparecen dos energías  $E_C$  y  $E_C'$ , que son llamadas bordes de movilidad. Los estados localizados no están -- en general asociados con impurezas simples. Estos aparecen debido a un pequeño grado de desorden y los bordes de movilidad tienden a moverse hacia el interior de la banda. Al mismo tiempo, el camino libre medio de los estados extendidos, se reduce cuando el desorden rebasa un valor crítico y los bordes de movilidad se juntan quedando entonces, solamente estados localizados.

En un "cristal de Fermi" la conductividad se visualiza por medio de un gas de electrones degenerados, en un medio altamente desordenado y considerando lo que pasa para la conductividad d.c. -- cuando la energía de Fermi cae en un rango de energías donde los estados son localizados. En este caso se tienen dos mecanismos de conducción posible.

(1) Excitación de electrones a  $E_C$ ; con lo que la contribución a la conductividad es

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right); \quad \text{I-23}$$

donde  $\sigma_{\min}$  es el valor de  $\sigma$  a  $E = E_C$ , y  $\epsilon = E_C - E_F$ . Esta forma de conducción generalmente predomina para altas temperaturas -- o cuando  $\epsilon$  es pequeña.

(2) Conducción por salto térmicamente activado, efectuado -- por electrones en estados cerca de la energía de Fermi. Esta se ilustra en la Figura I-3; donde se muestran los procesos de salto de un electrón desde un estado "A" abajo de la energía de Fermi -- a otro por arriba de esta "B". La probabilidad p por unidad de

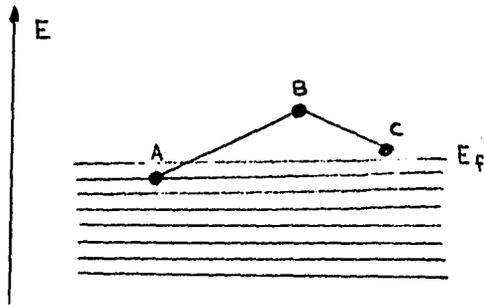


FIG. I-3.- Mecanismo de conducción por salto. Se muestran dos saltos, desde A (un estado ocupado) a B y desde B a C.

tiempo que esto ocurra es el producto de los siguientes factores.

(a) El factor de Boltzman  $\exp(-W/kT)$ , donde W es la diferencia de energía entre dos estados.

(b) Un factor  $\nu_{ph}$  que depende del espectro fonónico

(c) Un factor que depende de los traslapes de las funciones de onda, si la localización es muy fuerte, un electrón normalmente brincará a los estados más cercanos, debido a que el término  $\exp(-2aR)$  decae rápidamente con la distancia. Esto suele llamarse salto entre "vecinos cercanos".

El modelo que describe e incorpora las propiedades básicas de materiales desordenados se ilustra en la Figura I-4. Este modelo consta de una banda de valencia V con una cauda de estados localizados arriba de  $E_v$  y una banda de conducción C con una cauda de estados localizados abajo de  $E_c$ . Usando los resultados de Lax (16) la conductividad de cualquier semiconductor puede expresarse como

$$\sigma = \sum_{b=c,v} \int N_b(E) e \mu_b(E) f_b(E) dE, \quad I-24$$

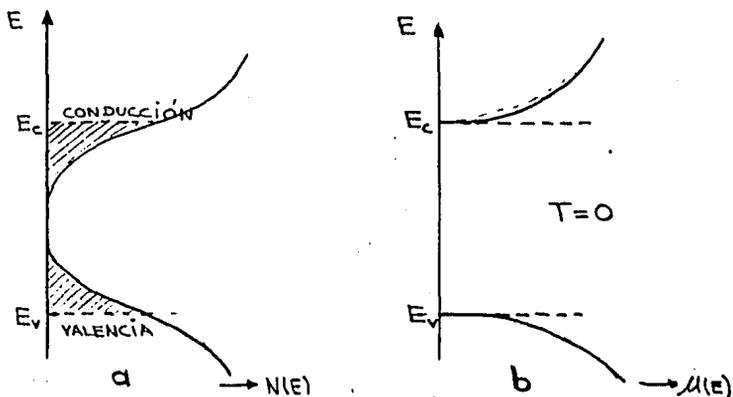


FIG. I-4.- Esquema simplificado para un modelo de -  
bandas de un semiconductor amorfo. a) estados lo-  
calizados aparecen como caudas de las bandas de -  
valencia y conducción b) brecha de movilidad bien  
definida.

donde  $b$  es el índice de banda,  $N(E)$  densidad de estado  $\mu(E)$  es la movilidad promedio para los portadores de energía  $E$  y  $f_b(E)$  es la probabilidad de ocupación para un estado de energía  $E$  por electrones cuando  $b = c$  y por huecos cuando  $b = v$ .

Anderson (1958) (17) mostró que los electrones no pueden difundirse en los estados localizados, es decir, su movilidad es cero cuando  $T = 0^\circ K$ . En cambio, a temperaturas finitas distintas de cero, los electrones pueden contribuir a la conductividad ayudados a "saltar" por fonones. Por lo tanto, se espera que a  $0^\circ K$  - haya una caída brusca de  $\mu(E)$  cerca de  $E_v$  o  $E_c$ , como se observa en la figura I-4 b. Las energías  $E_v$  y  $E_c$  son entonces los bordes de movilidad, de manera que valuando la ecuación I-24 con  $N_b(E)$  y  $\mu(E)$  dados por la figura I-4, se llega a una energía de activación en  $\Delta$ , la cual relaciona la brecha de movilidad  $E_c - E_v$  en lugar de la brecha en la densidad de estados. Los electrones y huecos en estados extendidos con energías alrededor de  $KT$  de-

los bordes de movilidad son los que conducen la corriente. En resumen, este es un modelo de bandas con caudas de estados localizados y energías definidas de transición a estados extendidos -- con bordes de movilidad.

En vista de las grandes diferencias entre los distintos grupos de semiconductores amorfos, es evidente que un solo modelo de banda simple no puede describir las características esenciales de todos los materiales no cristalinos. Por tal motivo, se mencionan a continuación algunos modelos que están actualmente en uso y que toman las consideraciones y simplificaciones fundamentales, como lo son, los modelos CFO-MOTT, DAVIS-MOTT, MARSHALL OWEN, etc.

MODELO CFO - MOTT

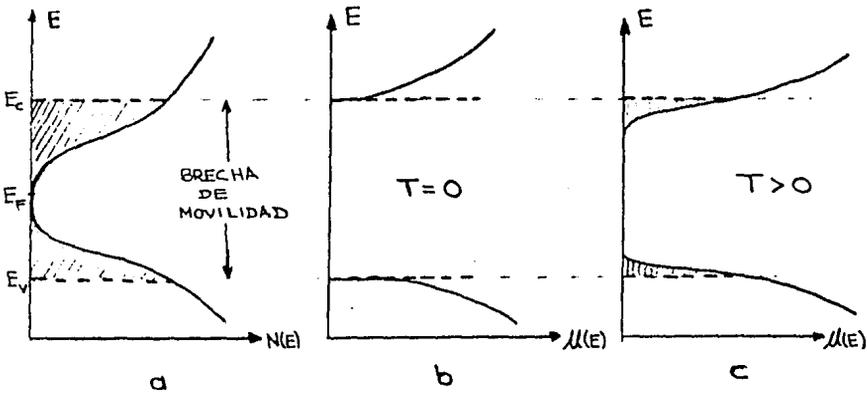


FIG. I-5 a), b) y c) .- Esquema del modelo CFO - MOTT para semiconductores covalentes.

Este modelo esquematizado en la Figura I-5 a), b) y c), proviene de considerar una red de estructura desordenada.

Consideraciones químicas, así como observaciones de transparencia al infrarrojo y la exhibición de conductividad activada -térmicamente, sugieren que las bandas de valencia y conducción-están separadas por una brecha de energía prohibida. Desorden -composicional y traslacional es supuestamente la causa de fluctuaciones en el potencial de suficiente magnitud como para producir los estados localizados dentro de la brecha de energía entre las bandas de valencia y conducción. Estos estados localizados no están asociados con imperfecciones definidas; sino más -bien se consideran como el resultado de los desórdenes del potencial. Su número y energía se incrementan con el grado de desorden y la intensidad de dispersión. Es importante hacer notar que los estados de cauda de la banda de valencia se suponen neutros cuando están ocupados y los estados de cauda de la banda -de conducción son neutros cuando están desocupados.

En una red desordenada las vacancias, amarres libres y de-fectos estructurales, contribuyen a la formación de estados localizados en ciertos intervalos de energía. Mott notó que el -carácter de las funciones de onda cambia a energías críticas --  $E_c$  y  $E_v$ , las cuales separan los estados extendidos de los localizados. A esas energías la movilidad de los electrones y hue-cos cae bruscamente, desde una banda de transporte de baja movilidad pero finita a un tunelaje activado térmicamente entre estados localizados de la brecha de energía que desaparecen a ---T = 0°. Estos que son llamados bordes de movilidad definen una brecha de movilidad  $E_c - E_v$  que contienen solamente estados localizados. Este modelo puede ser aplicado también a aleaciones-cristalinas que contengan tanto desorden posicional como traslacional.

#### MODELO DAVIS - MOTT

Un modelo de bandas como se muestra en la Figura I-6 fue -

propuesto por Davis-Mott. Los bordes de movilidad para electrones y huecos se encuentran de nuevo en  $E_c$  y  $E_v$ . Una diferencia significativa es debido al hecho de que algunos estados localizados se originan debido al desorden a largo alcance y otros debido a defectos estructurales.

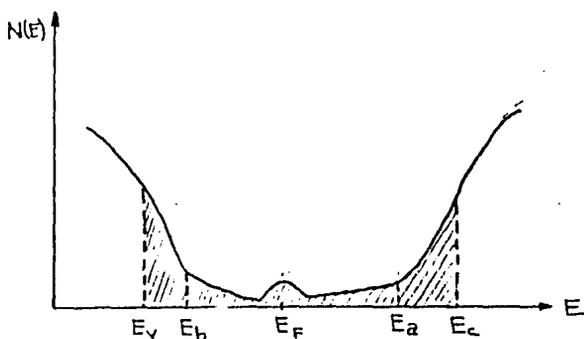


FIG. I-6.- Densidad de estados  $N(E)$  sugerida por Davis-Mott.

El primer género de estados localizados se extiende solamente desde  $E_a$  hasta  $E_b$  en la brecha de movilidad. Los estados por defectos forman las caudas grandes pero de densidad insuficiente como para fijar el nivel de Fermi. Por tal motivo, los autores proponen una banda de niveles compensada cerca del centro de la brecha.

El propósito de los modelos descritos anteriormente es el de proporcionar la densidad de estados extendidos y localizados --  $N(E)$ , así como la movilidad  $\mu(E)$  como una función de la energía, de modo que se puede proceder a calcular la conductividad a partir de (18, 19).

$$\sigma = e \int N(E) \mu(E) f(E) [1 - f(E)] dE \quad . \quad \text{I-25}$$

La energía de Fermi  $E_F$ ; esta determinada por la distribución, el estado de carga de los estados en la brecha de energía y la condición de que el material sea neutro. La tarea de caracterizar un material es entonces, el de determinar de los datos experimentales los parámetros que describen  $N(E)$  y  $\mu(E)$ , así como la sección eficaz de dispersión y captura de los estados localizados. Esta aproximación esta basada en algunas suposiciones que no son fácilmente justificadas en materiales amorfos. El modelo de bandas y la ecuación (25) suponen que los eigenestados de energía son independientes de el lugar que ocupe. Esta es una aproximación particular que descuida efectos de correlación, los cuales son importantes para estados localizados; pero aún para estados extendidos los efectos de correlación intervienen en la cinética de los electrones. Estos efectos son de más importancia cerca de los bordes de movilidad, los cuales son sensibles a fluctuaciones del potencial. Una sustancial redistribución de electrones sobre los estados localizados causado por ejemplo; por una fuerte excitación fonónica o altos campos magnéticos producen grandes densidades de centros cargados, los cuales modifican el potencial inferior y consecuentemente  $N(E)$ , así como los bordes de movilidad. (20)

Una de las suposiciones fundamentales y menos justificadas de la ecuación (25), es la de considerar al material homogéneo, puesto que defectos composicionales y estructurales acompañados de fluctuaciones en el potencial juegan un papel importante en sistemas no cristalinos.

El concepto de borde de movilidad esta definido como la energía de separación de los estados extendidos y localizados, y es una característica de todos los modelos expuestos anteriormente. Se cree que una energía de este género existe siempre para las bandas de valencia y conducción en sistemas amorfos. Su existencia esta basada en medidas eléctricas, particularmente; conductividad, termopotencia, efecto hall, etc. (8). Estos bordes de mo

alidad surgen debido a la presencia de desorden a corto alcance y a defectos estructurales.

A continuación se considerará la naturaleza de los procesos de conducción arriba y abajo de los bordes de movilidad bajo las consideraciones: de no degeneración; es decir, cuando  $E_f$  esta muchos múltiplos de  $KT$  abajo de  $E_a$  (ver figura I-6 a) por lo que se considera válida la estadística de Boltzman; los portadores pueden ser excitados térmicamente y ópticamente a través de la brecha de energía prohibida o también inyectados desde un electrodo.

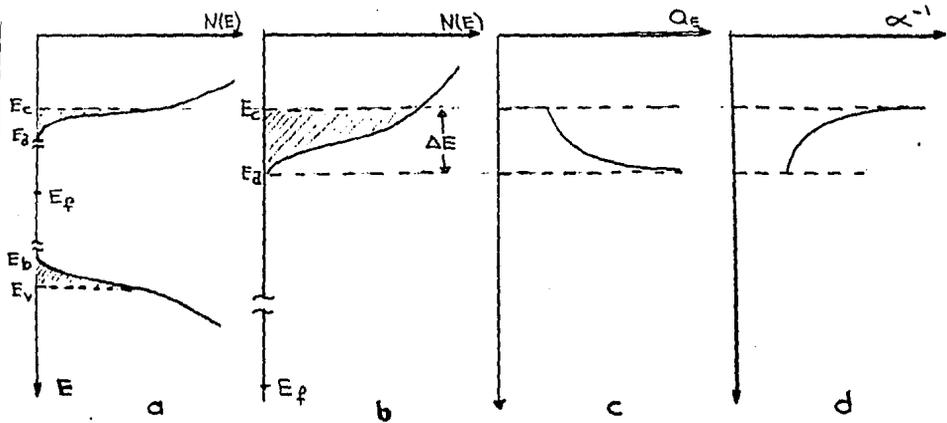


FIG. I-6 b).- Densidad de estados  $N(E)$  en el borde de una banda de conducción en un intervalo  $\Delta E$  de estado localizados c) variación con la energía de la separación promedio  $Q_E$  entre estados localizados d) variación con la energía del decaimiento de la longitud  $\alpha^{-1}$  de los estados localizados. En el borde de movilidad  $E_a$ .

Conducción por salto entre  $E_c$  y  $E_a$ . En esta situación se supone que la densidad de estados cerca de la base de la banda de conducción es de la forma  $N(E) = C (E-E_a)^n$ . Donde se define una separación  $Q_E$  como el espacio entre estados localizados tal que:

$$\alpha_E^3 = \frac{1}{N(E)V_0} \quad , \quad \text{I-26}$$

donde  $V_0$  es un parámetro característico del desorden. (ver figura II-1). El espacio exento de estados localizados variará también con la energía; para  $E_c$  con  $\alpha^{-1} \rightarrow \infty$ , los estados se vuelven extendidos, abajo de  $E_c$  y cerca de  $E_c$ , la variación con la energía del decaimiento de la longitud  $\alpha^{-1}$  de los estados localizados decrece como  $(E_c - E)^{2/3}$  (8). se asume que el salto entre vecinos aparece solamente bajo la condición de que  $KT$  sea comparable con el intervalo de energía total de los estados localizados. Si  $KT \sim E$  entonces la conducción entre estados extendidos- $E_c$  sería ciertamente dominante. En cambio, Grant y Davis consideraron que la probabilidad de salto cae dentro de cierto intervalo de tipo variable y proceden a determinar alrededor de que energía éste aparece, así como el cálculo de la dependencia con la temperatura en el intervalo del salto, la energía de salto y la movilidad. El análisis de este cálculo se muestra en la Ref. (8).

La conductividad asociada con saltos en la cauda de banda puede escribirse como  $n\mu_{\text{hop}}$  donde  $n$  es el número de electrones en la cauda, dado por

$$n = \int N(E) \exp\left(-\frac{E-E_f}{kT}\right) dE \quad , \quad \text{I-27}$$

con

$$\mu_{\text{hop}} = C \nu_{\text{ph}} T^{-\frac{(n+3)}{2}} \exp\left(-ET - \frac{(n+1)}{4}\right) \quad , \quad \text{I-28}$$

donde la ecuación I-27 al integrarse produce un término que --

contiene  $\exp(-(E_c - E_f)/KT)$ . Esta marcada dependencia con la temperatura normalmente dominará sobre la movilidad.

Cuando la temperatura se aumenta, el proceso de conducción-descrito anteriormente dará una corriente máxima al incrementar se el valor de la energía en la cauda de la banda. Sin embargo, el transporte no se llevará a cabo dentro de estados localizados cerca de  $E_c$ , suponiendo que hay un salto brusco en la movilidad ahí. Más bien a una temperatura crítica o más exactamente sobre algún intervalo de temperatura, habrá una transición a conducción por portadores en estados extendidos. Aquí la movilidad para estados extendidos estará dada por

$$\mu_{EXT} = \frac{eD}{KT} ; D = \frac{1}{6} v_{el} a^2 , \quad I-29$$

donde  $v_{el}$  es una frecuencia electrónica ( $\sim \hbar/m\alpha^2$ ) y  $a$  es ahora la distancia a la cual se pierde la fase coherente.

Con los modelos descritos anteriormente para la densidad de estados y bordes de movilidad en semiconductores amorfos existen tres mecanismos de conducción que se deben observar para encontrar la dependencia de la conductividad dentro de un intervalo apropiado de temperatura.

a) Transporte por portadores extendidos más allá de los bordes de movilidad en estados no localizados (extendidos) a  $E_c$  o  $E_v$ . La conductividad está dada por: (8)

$$\sigma = \sigma_{min} \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{KT}\right) , \quad I-30$$

donde  $\sigma_{min}$  ya se discutió anteriormente. Una gráfica de  $\ln \sigma$

contra  $1/T$  nos daría una línea recta si  $E_c - E_f$  es una función lineal de  $T$  sobre un intervalo de temperatura dado. De tal manera que

$$E_c - E_f = E(0) - \gamma T \quad , \quad \text{I-31}$$

por lo cual la pendiente de la gráfica estará dada por  $E(0)/K$  y la intersección con el eje  $\nabla$  será  $\nabla_{\min} \exp(\gamma/K)$ .

b) Transporte por portadores excitados dentro de estados localizados en los bordes de banda y saltando a energías cercanas a  $E_a$  o  $E_b$ . En esta situación se tiene que

$$\nabla = \nabla_1 \exp \left\{ - \frac{E_a - E_f + W_1}{KT} \right\} \quad , \quad \text{I-32}$$

donde  $W_1$  es la energía de activación de salto, la cual decrece conforme la temperatura baja. Sin embargo, como la dependencia principal con la temperatura es debido al término de activación, se espera de nuevo una aproximación de dependencia lineal entre  $\ln \nabla$  y  $1/T$ . Una estimación de  $\nabla$  no es fácil de hacer, pero su magnitud es algunas decenas más pequeña que  $\nabla_{\min}$ , particularmente debido a una densidad efectiva menor de estados cerca de  $E_a$  comparada con  $E_c$  y también debido a una movilidad más baja. Aunado a esto la pendiente experimental y la intersección de  $\ln \nabla$  contra  $1/T$  a  $1/T = 0$ , será afectada por cualquier dependencia con la temperatura de  $E_a - E_f$ , análogamente al efectuado con la pendiente e intersección asociada con el proceso a). (8) y por último

c) Si la densidad de estados es finita a  $E_f$ , entonces habrá una contribución de portadores con energías cerca de  $E_f$ , los cua

les pueden saltar entre estados localizados por procesos análogos a la conducción de impurezas en semiconductores cristalinos escasamente contaminados. De tal manera que

$$\nabla = \nabla_2 \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right), \quad \text{I-32}$$

donde  $\nabla_2 < \nabla_1$  y  $W_2$  es la energía de salto del orden de la mitad del ancho de la banda de estados, si la forma de la densidad de estados es como la ilustrada en la Figura I-8c, a temperatura tal que  $kT$  es menor que el ancho de banda, o si  $N(E)$  es como se muestra en la Figura I-8 a) o d), los saltos no serían entre vecinos cercanos y el intervalo variable de salto sería de la forma

$$\nabla = \nabla_2' \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right), \quad \text{I-33}$$

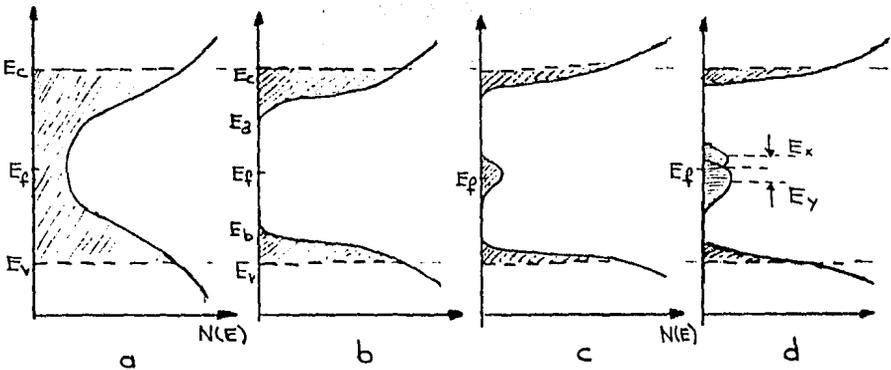


FIG. I-8 a), b), c) y d).- Varias formas propuestas para la densidad de estados en semiconductores amorfos.

donde  $B = 2 \left\{ \alpha^3 / k N(E_f) \right\}^k$  a una temperatura suficientemente baja tal que  $N(E_f)$  sea considerada constante sobre un intervalo de energía del orden de  $kT$ . Tomando en cuenta lo anterior, Mott derivó la relación

$$\sigma = \text{CONST. EXP} \left[ - T_0 / T \right]^{1/4}, \quad \text{I-33}$$

y Ambegaokar, Halperin y Langer ( 25 ) encontraron para  $T_0$  la expresión

$$T_0 = 16 \alpha^3 / k N(E_f) ; \quad \text{I-34}$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de decaimiento exponencial de la función de onda de los estados localizados e independiente de  $E$ .

La conductividad total para todos los procesos se obtiene como una integral sobre todos los estados de energía posible.-- Así, para estados por arriba de  $E_f$

$$\sigma = \int \sigma(E) dE ; \quad \text{I-35}$$

donde (8)

$$\sigma(E) = e N(E) \mu(E) k T \frac{d f(E)}{d E} ; \quad \text{I-36}$$

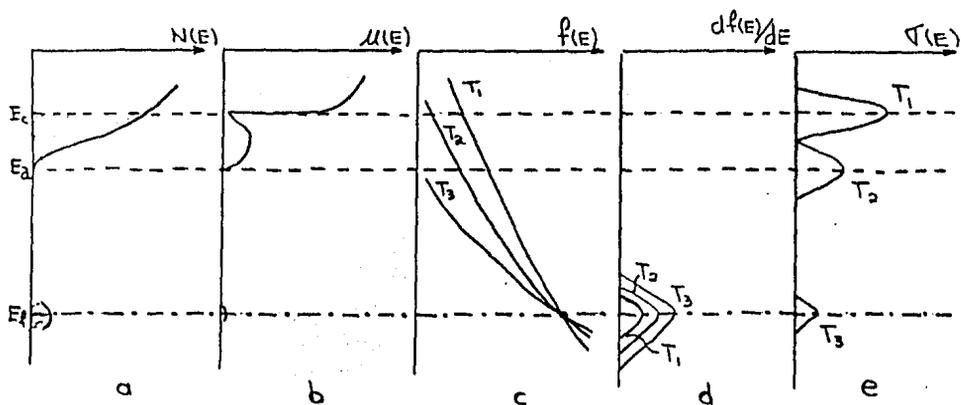


FIG. I-9.- Ilustración del efecto de la temperatura sobre el modo de conducción;

La Figura I-9 muestra esquemáticamente la variación de  $N(E)$ ,  $f(E)$ ,  $\mu(E)$  y  $f(E)/dE$  con  $E$  para estados arriba de  $E_f$ , y la manera en la cual  $\sigma(E)$  puede variar con la temperatura. Esto se ilustra también en la gráfica  $\ln \sigma$  contra  $1/T$  en la Figura I-10.

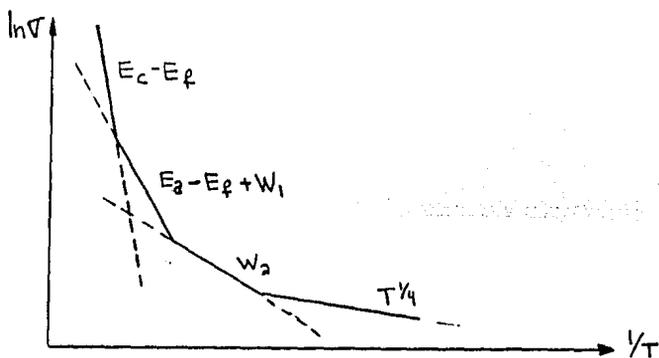


FIG. I-10.- Ilustración de la dependencia de la conductividad con la temperatura esperada sobre el modelo de la Fig. I-8. Las energías de activación asociadas con varios procesos descritos son identificadas.

Si la densidad de estados de defecto es grande, entonces el proceso b) puede no ser dominante resultando una transición directa desde a) hasta c).

Davis y Mott (22) expresan la conductividad en el intervalo de altas temperaturas para semiconductores amorfos utilizando la forma  $C \exp(-E/KT)$ , y encontraron valores de C alrededor de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  para la mayoría de los materiales, los cuales correspondieron muy bien a los encontrados con  $\sqrt{\min} \exp(\delta/K)$ .

\* PROPIEDADES OPTICAS \*

Básicamente hay dos tipos de transiciones ópticas: La directa y la indirecta. Ambas incluyen la interacción de un fotón -- con un electrón en la banda de valencia, el cual es llevado a través de la brecha de energía prohibida a la banda de conducción. De manera que cuando el electrón adquiere la energía suficiente se produce la transición; ahora bien, cuando ésta es asistida por los fonones, es decir, cuando incluye simultáneamente la interacción con las vibraciones de la red se dice entonces que es indirecta. La regla que gobierna estos mecanismos, es la de la conservación del cuasimomento, ya sea de electrón sólo o la suma de los cuasimomentos del electrón y fonón en las indirectas. En general, las transiciones directas e indirectas ocurren simultáneamente en un semiconductor. Sin embargo, en materiales en los cuales la brecha de energía es más angosta, la probabilidad de que predominen las transiciones directas, es mayor que la de las indirectas. (26, 5) (Ver Figura I-11)

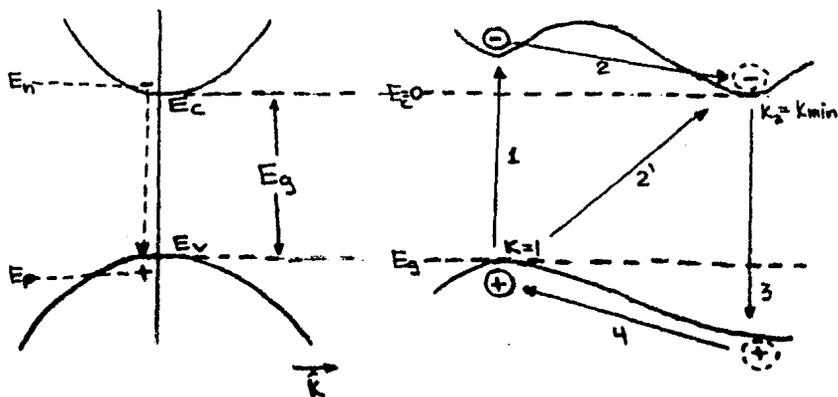


FIG. I-11.- Esquema que representa las transiciones directas e indirectas en un semiconductor

En varios compuestos semiconductores amorfos, el borde de absorción tiene la forma mostrada en la Figura I-12, donde se puede distinguir la región de alta absorción "A", cuando  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , la parte exponencial "B" que se extiende sobre cuatro órdenes de magnitud de  $\alpha$  y la cauda de poca absorción "C". (Ver Figura I-12)

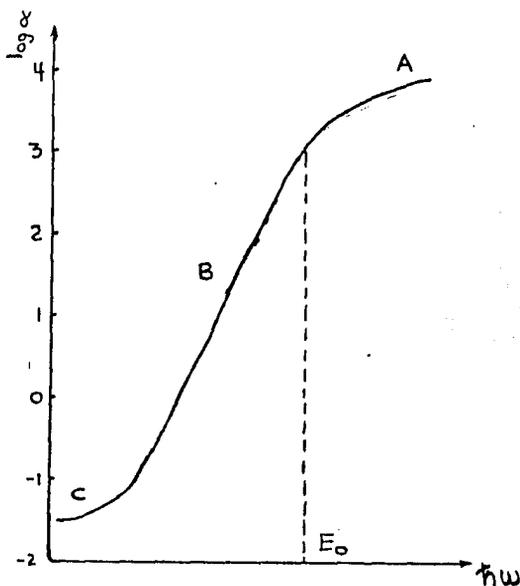


FIG. I-12.- Partes A.B.C. del borde de absorción.

A fin de comparación se presentan en la Figura I-13 los bordes de absorción del C-Ge y a-Ge. La forma del borde en el Germanio amorfo dependerá de su preparación e historia térmica.

Analicemos primero la región de alta absorción "A". Si la formación excitónica, es decir, la interacción hueco-electrón es despreciable, las formas del coeficiente de absorción  $\alpha$  como

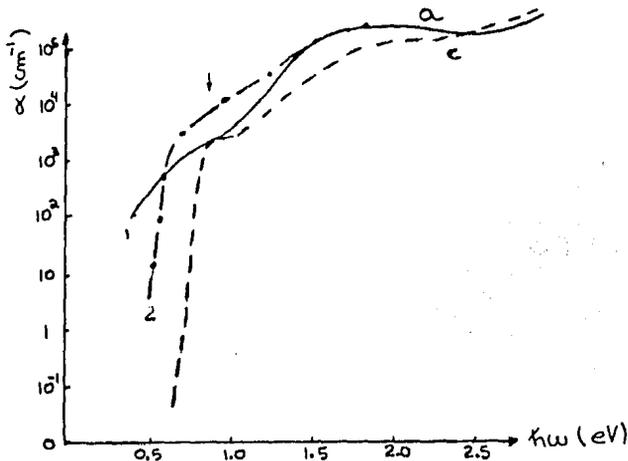


FIG. I-13.- Borde de absorción del c-Ge y a-Ge.

una función de la energía del fotón  $h\nu$ , depende de la energía de  $N(E)$  para las bandas que contienen los estados inicial y final. Para bandas parabólicas simples  $N(E)$  es proporcional a  $E^{1/2}$  y para transiciones directas se observa en varios semiconductores -- que para el nivel de alta absorción ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) la constante  $\alpha$  tiene la forma:

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_0)^n$$

I-37

con  $n$  una constante que varía entre  $1/2$  y  $3/2$  dependiendo si la transición es prohibida o no, en el sentido de la mecánica cuántica. La ecuación (I-37) define la brecha óptica  $E_0$  que es diferente de la brecha eléctrica  $E_g$ . La brecha de energía  $E_g$ , que es característica de toda la banda de absorción, esta conectada con las propiedades químicas de los materiales y se puede determinar por la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura, debe distinguirse de la brecha de energía óptica - que depende mas bien de una subdivisión de la estructura, así -

como de los valores del pseudopotencial en el cristal y que puede obtenerse encontrando el punto focal de la familia de bordes obtenida como función de la temperatura.

El modelo a usar para la descripción de transiciones ópticas en semiconductores amorfos, tendrá una diferencia básica -- con respecto al de los semiconductores cristalinos, la cual consiste en que el vector  $k$  no se conserva. Esto se debe al cambio de carácter de las funciones de onda. Despreciando los efectos de correlación y considerando solamente transiciones entre estados en los cuales uno es localizado y el otro extendido o ambos son localizados, se tiene que la constante de absorción queda como: (27)

$$\alpha = \frac{2\pi^2 e^2}{m^2 c \omega n_0} P^2 \int V(E) N_i(E) N_f(\hbar\omega + E) dE, \quad I-38$$

donde  $n_0$  es el índice de refracción,  $N_i$  y  $N_f$  son las densidades de los estados inicial y final, y  $P$  es una constante ( $\approx \hbar/a$ , donde  $a$  es la constante de red)

Regresando a la curva de absorción mostrada en la Figura -- (I-12), se tiene que la parte "A" del borde de absorción de acuerdo con la ecuación I-37 esta asociada muy probablemente con -- transiciones desde los estados localizados de la banda de valencia que se encuentran por debajo de  $E_v$  a estados localizados de la banda de conducción, que se encuentran por encima de  $E_c^m$  o viceversa (Ver Figura I-14). Si se supone que la densidad de estados no muy cercanos a  $E_v$  o  $E_c$  es de la forma

$$N_v \sim (E_v - E)^{n_1}; \quad N_c \sim (E - E_c)^{n_2}, \quad I-39$$

entonces se sigue de (I-38) que

$$\omega \alpha \sim (\hbar \omega - E_0)^{n_1 + n_2 + 1}, \quad \text{I-40}$$

donde

$$E_0 = E_c - E_v \quad \text{I-41}$$

El caso más simple aparece cuando  $n_1 = n_2 = 1/2$  como en los cristales, quedando en (I-37)  $n = 2$ . Esto ha sido observado en muchos cristales (28, 29) (Ver Figura I14)

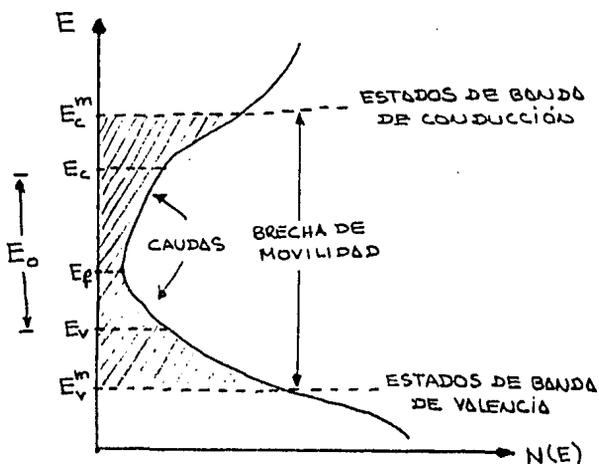


FIG. I-14.- Densidad de los estados  $N(E)$  como función de la energía  $E$  en semiconductores amorfos, de acuerdo al modelo de Mott-CFO.  $E_0$  esta determinada por la extrapolación de los estados deslocalizados.  $E_v^m$  y  $E_c^m$  son bordes de movilidad.

Bajo esta interpretación se determinó  $E_0$  (brecha de energía óptica), de una extrapolación de la densidad de estados sumergida en la banda. Davis y Mott (1970), interpretaron las observaciones experimentales relacionadas con la ecuación (I-37) (22) en una forma diferente, como transiciones desde estados localizados por arriba de la banda de valencia a estados no localizados en la banda de conducción o viceversa. Sus razonamientos se basaron en los cálculos de Mott (1969, 1970) (30), los cuales muestran que bajo ciertas suposiciones la densidad de estados no localizados dentro de la banda cerca del máximo, tienen una función lineal con la energía. Bajo esta interpretación  $E_0$  tiene el significado de la diferencia de energía más pequeña entre las fronteras de los estados localizados en la banda de valencia y estados extendidos en la banda de conducción o viceversa, aproximadamente el más pequeño entre  $E_C^m - E_V$  y  $E_C - E_V^m$  (Ver Figura I-14).

La región exponencial de el borde de absorción (parte B de la Figura I-12) tiene las siguientes propiedades características: En el intervalo de  $1\text{cm}^{-1}$  (o menos) hasta  $10^4\text{cm}^{-1}$  donde la absorción es constante,  $\alpha(\omega)$  se describe por la fórmula

$$\alpha\omega \sim \exp(\hbar\omega/E_C) \cdot \quad \text{I-42}$$

La energía  $E_C$  que caracteriza la pendiente es en su mayor parte independiente de T a bajas temperaturas (usualmente abajo de la temperatura ambiente) y tiene para varios semiconductores amorfos vitreos valores entre 0.05eV y 0.18eV. Cuando las temperaturas son altas, la pendiente decrece.

En muchos semiconductores amorfos las partes A. y B del -- borde de absorción se mueven como un todo. La dependencia de -

la pendiente de la parte exponencial con la temperatura es pequeña aunque distinta de cero y está limitada a bajos niveles de absorción. (31)

Se han hecho varios intentos para explicar esta región exponencial. El trabajo teórico ha llevado a la conclusión de que el desorden puede introducir niveles de energía en la brecha de -- energía prohibida de un semiconductor. Tauc (32) sugirió que la parte exponencial del borde de absorción se debía precisamente a tales estados; usando la ecuación (I-38) se obtiene para la constante de absorción debido a las transiciones entre estados vecinos de la banda de valencia y estados extendidos en la banda de conducción ( por encima de  $E_c$  en la Figura I-14,  $\hbar\omega < E_0$  )

$$\alpha = \frac{\pi^2 e^2 \hbar^2 f V_{cell}}{m c n_0} \int_{E_0 - \hbar\omega}^{\infty} N_{caud.}(E_i) N_c(\hbar\omega - E_0 - E_i) dE, \quad I-43$$

donde  $V_{cell}$  es el volumen de la celda primitiva del cristal,  $E_i$  se mide como se muestra en la Figura I-14,  $N_{caud.}(E)$  es la densidad de estados en la cauda de la banda de valencia, la fuerza -- oscilatoria  $f = 2p^2/m\hbar\omega$ . Una ecuación similar se puede obtener -- para transiciones desde estados extendidos de la banda de valencia a los estados de la cauda de la banda de conducción, se supone que

$$N_{caud.}(E_i) = E_t^{-1} N \exp[E_i/E_t], \quad I-44$$

donde  $E_t$  es constante,  $N$  es la concentración total de estados entre  $E_i = 0$  e  $\infty$ , entonces

$$\alpha = \frac{\pi^{5/2} e^2 \hbar^2 f}{a m c n_0} N_c(E_t) V_{cell} N \exp[\hbar\omega/E_t]. \quad I-45$$

Se puede asociar la parte "B" y la parte "C" del borde de absorción con esta forma de absorción.  $N_C(E_t)$  se puede considerar como la densidad de electrones libres. Esta interpretación parece dar una distribución aceptable de campos eléctricos en un borde exponencial, sin embargo, da una dependencia incorrecta de la pendiente con la temperatura. (33)

A continuación se discutirá un modelo simple que describe intuitivamente las transiciones ópticas en presencia de campos eléctricos. (29)

Supongase que un semiconductor amorfo es penetrado por campos eléctricos internos ( su posible origen se mencionará más tarde ); El potencial interno como se muestra en la Figura I-15

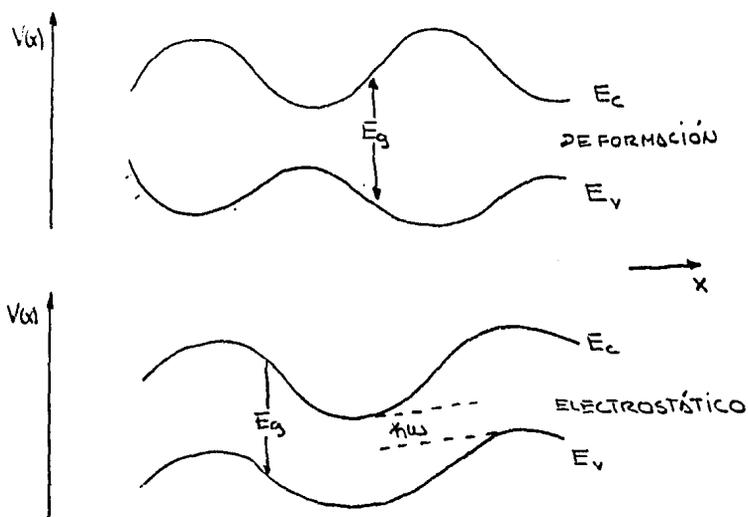


FIG. I-15.- Parte electrostática y de deformación de la fluctuación del potencial interno.

tiene un máximo en el cual todos los estados en la banda de va-

lencia son localizados y un mínimo en el cual los estados electrónicos en la banda de conducción son localizados. La transición desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción, tiene una energía más pequeña que  $E_0$  pero su probabilidad se ve disminuida por la separación espacial entre ambos estados. Con la suposición de que las amplitudes de las funciones de onda decrece como  $\exp(-r/L)$  donde  $r$  es la distancia desde los centros dispersores y que decrece como  $\exp(-2R/L)$  con  $R$  la distancia entre centros y  $L$  una constante, se llega a que el borde de absorción será dominado por el factor (26)

$$\alpha(\omega) \sim \exp(\hbar\omega L_D / e\phi L) \cdot$$

I-46

La dependencia con la temperatura de la pendiente  $d\ln\alpha/d\hbar\omega$  a altas temperaturas, se debe adjudicar a un aumento del campo eléctrico interno debido a vibraciones térmicas.

La forma de deformación produce fluctuaciones de el ancho de la brecha prohibida  $E_0$ . En el caso más simple, ellas se deben a las fluctuaciones de densidad  $d\rho/\rho$ :

$$dE_g = E_g - E'_g = (E_{ic} - E_{iv}) d\rho/\rho, \quad \text{I-47}$$

donde  $E_{ic}$  y  $E_{iv}$  son los potenciales deformados de la banda de conducción y valencia respectivamente. En el equilibrio térmico

$d\rho$  tiene una distribución gaussiana  $P(\rho)$  alrededor de  $d\rho=0$  así como de  $dE_g$ . Calculando  $\alpha(\hbar\omega)$  se obtiene:

$$\alpha(\hbar\omega) = \int P(E_g) \alpha_0(\hbar\omega - E_g) dE_g,$$

I-48

donde  $\alpha_0(\hbar\omega)$  es la constante de absorción para  $E_0 = E_0'$ . Para  $\hbar\omega$  suficientemente abajo de  $E_0$  se encuentra:

$$\alpha(\omega) \sim \text{EXP}[-(\hbar\omega - E_0')/2(\delta E_0)^2] \cdot \quad \text{I-49}$$

Esta forma gaussiana no se observa, y se puede concluir que la fluctuación de densidad no es responsable de la parte "B" de el borde de absorción (39). Las fluctuaciones de  $E_0$  puede también deberse a la inhomogéneidad de la muestra asociada con el cambio de composición. (36) Este efecto puede contribuir al ensanchamiento del borde, aunque no se ha reportado ninguna evidencia experimental. Es probable por lo tanto, que la parte -- "E" este asociada con la forma electrostática de la fluctuación del potencial. Existen algunas fuentes posibles de campos eléctricos. Uno de ellos es la fluctuación de densidad vía el efecto piezoeléctrico, en semiconductores con una constante piezoeléctrica diferente de cero; se ha mostrado que este efecto es probablemente pequeño. (38, 39) Además, las fluctuaciones de densidad oscilante en sólidos cristalinos están asociados con fonones acústicos longitudinales. En un sólido amorfo estas fluctuaciones no cambian con el tiempo y se pueden considerar como debidas a fonones enfriados.

Se ha sugerido que en analogía con fonones acústicos longitudinales, se pueden considerar también fonones ópticos longitudinales enfriados, para describir la forma de un tipo de desorden en sólidos amorfos. Es aceptable suponer que los fonones enfriados tienen una distribución gaussiana (37). Los campos eléctricos producidos por fonones enfriados estarán sujetos a efec

tos de pantalla, los cuales se pueden tomar en cuenta, limitando la extensión de las barreras de potencial a la longitud de pantalla. Los fonones ópticos pueden crear campos eléctricos lo suficientemente grandes como para explicar la parte "B" del borde de absorción con una plausible aceptación (38, 39). Con esta interpretación del borde de absorción podría esperarse que el crecimiento exponencial del borde (parte B) debería estar presente en compuestos semiconductores, en los cuales el momento dipolar eléctrico es distinto de cero. Esto parece estar de acuerdo con las observaciones del borde del Germanio amorfo. Si los fonones en frío son responsables de la parte "B" se esperaría que  $E_c$  aumentara conforme aumenta la ionicidad del compuesto.

Otra fuente de campo eléctrico interno son las impurezas cargadas. Y otra más puede ser las fluctuaciones de composición química, las cuales pueden contribuir a las partes electrostáticas y de deformación de las fluctuaciones del potencial interno (37).

Se han mencionado varias posibles fuentes de fluctuaciones de potencial en sólidos amorfos que pueden ser responsables del ensanchamiento de los bordes. Es sorprendente que con tan gran variedad de fuentes, la parte "B" de varios semiconductores amorfos sean tan similares. Esta observación sugiere que debe haber un mecanismo interno que se ajusta al valor promedio de los campos internos dentro de límites relativamente pequeños.

La parte electrostática de las fluctuaciones del potencial interno se observa indirectamente en el espectro óptico como un ensanchamiento en el borde. Así, las fluctuaciones de el borde de la banda de valencia (Figura I-15) debería ser observada en experimentos de fotoemisión en el análisis de las energías emitidas por electrones. Nielsen (1971) checó este punto en  $As_2S_3$  y no encontró evidencia para la ondulación del borde de la banda de valencia, de aquí se sigue que el valor promedio de la fluctua -

ción del potencial está por debajo de la resolución de sus experimentos, los cuales son de 0.15eV. Esto está de acuerdo con la previa estimación de estas fluctuaciones. Parece ser que la concentración de fluctuaciones de potencial extendidas dentro del intervalo es pequeña. La mayoría de estas fluctuaciones tienen amplitudes por debajo de 0.1 a 0.2 eV (40).

Por último, en la parte de abajo del borde de absorción se observa una cauda de absorción (parte C) en la Figura I-12), cuya forma depende de la preparación, pureza e historia térmica del material (34, 35).

Dentro de las transiciones ópticas pueden existir los siguientes géneros.

- Los estados inicial y final están localizados en un centro.
- Los estados inicial y final están localizados en diferentes centros.
- El estado inicial es localizado y el final extendido o viceversa.

Transiciones de esta última forma, han sido discutidas como una posible interpretación de la parte "C" (29, 33).

Con base en lo anterior, se puede analizar el borde de absorción del Germanio amorfo, que para empezar sabemos que su forma y energía depende de su preparación, así como de su historia térmica. En niveles de alta absorción ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), se encontró concordancia con la relación  $\chi\omega \propto \sim (\chi\omega - E_0)^2$  (41). También se ha encontrado un borde definido, y no se obtuvieron caudas de baja energía (curva 2 de la Figura I-13). Otras observaciones de este tipo también se han reportado. (42)

Parece ser aceptable entonces, desde este punto de vista -

que el ancho del borde observado por varios autores, se debe a estados en la brecha de energía prohibida de muestras sin hornear. Se han tomado medidas de ESR (43) en películas delgadas de a-Ge, Si y SiC; encontrándose concentraciones de espín libres, del orden de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , la cual decrece drásticamente de lado al hornear. De el valor medido de estos estados, concluyeron que están asociados con amarres libres sobre superficies internas de huecos.

De los trabajos hechos sobre películas de Germanio se han obtenido las curvas representadas en la Figura I-16, donde aparece que los mismos estados son responsables de la absorción óptica adicional observado en películas de a-Ge sin hornear. Otros investigadores confirmaron la existencia de huecos por observación directa en el microscópico electrónico de películas muy delgadas ( $100 \text{ \AA}$ ) de a-Ge. Galeener (1971 a, b) (44),

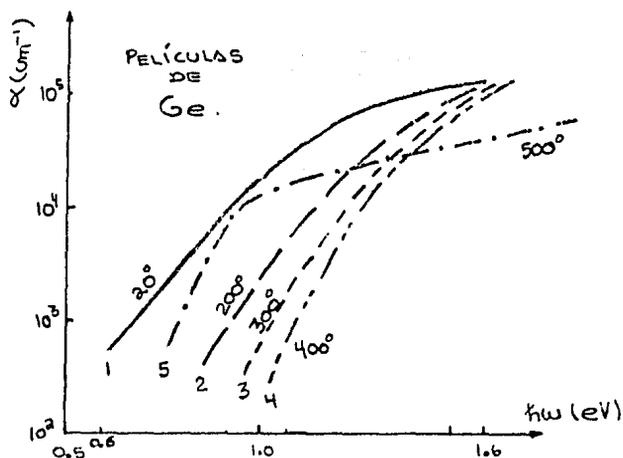


FIG. I-16.- Dependencia del borde de absorción - con la temperatura de hornado del a-Ge.

1: Depositada a 20°C sin hornear, curvas 2,3,4 y 5 horneadas a 200, 300, 400 y 500°C, respectivamente.

predijo una banda en la región UV, debido a los huecos de dimensiones lineales del orden de  $10 \text{ \AA}$ , la cual se ha observado --- realmente en películas de a - Ge sin hornear. Las medidas tomadas en ultra alto vacío mostraron que el borde de absorción fue de 0.6eV. Esto puede corroborarse con las medidas de fotoconductividad, de las cuales se obtuvo un umbral cerca de 0.56eV. -- Cuando estas películas fueron expuestas al aire y horneadas a  $400^\circ\text{C}$  a  $10^{-6}$  torr se observó un decaimiento fuerte en la absorción entre 0.6 y 1.2eV. La reacción con el oxígeno fue sugerida como una posible razón para este comportamiento. Koc et al (1972) y Zavetova et al (1972) (45), reportaron algunas observaciones acerca de la influencia del oxígeno en los bordes de absorción del a - Ge.

Es evidente que los bordes de absorción que se obtienen de las películas de a - Ge dependen fuertemente de las condiciones de preparación y horneado. Como sea, en esta búsqueda, un modelo que relacione la dependencia de las variadas observaciones, no se tiene.

Los resultados obtenidos por los diferentes investigadores, sugieren que es posible preparar películas de a - Ge con bajas concentraciones de estados en la brecha de energía prohibida. -- Es probablemente imposible construir estructuras covalentes no cristalinas sin que se produzcan estados de cauda en la brecha de energía prohibida. Se sugiere que este ensanchamiento de las bandas, debe ser pequeño de acuerdo con el siguiente principio general:

En películas amorfas cuidadosamente preparadas, los átomos se arreglan ellos mismos, de tal manera que se maximicen las -- energías de amarre. Una gran concentración de estados en la brecha de energía prohibida es energéticamente desfavorable y durante el arreglo de auto consistencia, estos estados son localizados por encima del borde de la banda. Parece que un desorden-

puramente geométrico, no introduce gran concentración de esta -  
dos en la brecha prohibida, de acuerdo con las medidas de la --  
forma del borde en a-Ge cuidadosamente preparadas (libres de de  
factos).

En fin, en base a lo expuesto anteriormente, se puede decir  
que no obstante la gran cantidad de información no se han encon  
trado resultados generales, sino más bien, resultados parciales  
que pueden ser de ayuda para casos muy particulares, sin embar  
go, una cosa es cierta, las condiciones de preparación de la --  
muestra, así como su historia térmica influyen fuertemente en -  
los resultados.

C

\*\*

A

P

I

T

U

L

\*\*

O

II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

\* INTRODUCCION \*

En este capítulo se describen las diferentes etapas experimentales que se llevaron a cabo, para caracterizar películas -- delgadas de Germanio amorfo ( a-Ge ), desde el punto de vista - estructural, eléctrico y óptico. Se iniciará este desarrollo -- describiendo el método seguido en la elaboración de las muestras.

\* ELABORACION \*

Las películas delgadas de Germanio amorfo ( a-Ge ), fueron preparadas por evaporación térmica de Germanio ultrapuro ( Ge-MO43 ) en vacío a una presión del orden de  $10^{-5}$  torr. El proceso consistió de los siguientes pasos:

El polvo de Germanio se colocó sobre un crisol de Molibdeno, cuyos extremos estaban fijos a dos electrodos, pudiéndose de esta manera hacer pasar a través del crisol una corriente, controlando de esta forma, la temperatura hasta el momento de la evaporación, (ver Fig. II-1).

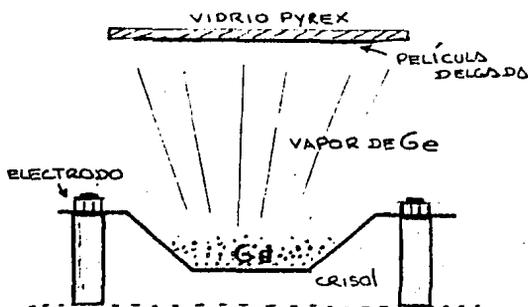


FIG. II-1.- Esquema simplificado de la evaporación del Ge sobre un sustrato de vidrio pyrex.

Se colocaron sustratos de vidrio pyrex con un área de  $15 \times 10 \text{ mm}^2$  (tratados previamente con acetona, metanol y ultrasonido), así como cristales de NaCl en una placa especial, situada por encima del crisol a una distancia aproximada de 20 cm, manteniéndolos a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , por medio de un sistema de enfriamiento a base de agua circulante.

Se incrementó la temperatura del crisol lentamente con la ayuda de una fuente de corriente, provocando así la evaporación del Ge.

Al concluir el proceso, antes de abrir la cámara, se esperó el tiempo necesario para que fuera extraído todo el vapor residual mientras el medio ambiente interno se enfriaba; evitando que en esta etapa las películas quedaran expuestas al aire, pues ésto podría generar amarres del tipo GeO, alterando de alguna forma las propiedades del sistema.

Finalmente la mayoría de las películas de Ge se sometieron a tratamientos térmicos en atmosfera normal, dentro de una mufla ( Lindberg 51848 ) a las temperaturas (  $T_c$  ) de 100, 150, 200, 250, 300 y 350°C, durante cinco minutos, quedando así las muestras listas para su caracterización.

\* CARACTERIZACION \*

Para examinar el orden estructural y la microestructura de las películas delgadas de Germanio, se utilizaron las muestras evaporadas en los cristales de NaCl. Dichas películas fueron observadas en un microscopio óptico (Carl Zeiss 63338 Germany), así como en un microscopio electrónico de transmisión (JEOL-TEM 200) operando a 200 KV. El proceso de separación entre las películas de Ge y el cristal de NaCl, se llevó a cabo sumergiéndolos en agua hasta disolverse completamente la sal. Quedando así, la muestra lista para ser observada.

Los patrones de difracción fueron obtenidos por ayuda del microscopio electrónico, mostrándose a continuación dos de estos.

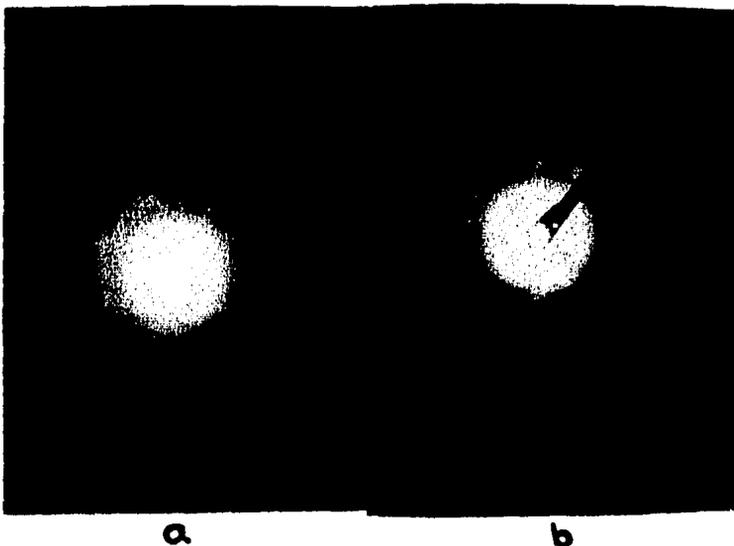


FIG. II-2 Patrones de difracción obtenidos de películas delgadas de Germanio Amorfo, para: a) muestra a temperatura ambiente y b) muestra horneada a 350°C.

Las observaciones se hicieron sobre distintas áreas de las muestras, obteniéndose patrones de difracción similares (ver - Fig. II-2 a). Sin embargo, las películas con tratamientos térmicos a temperaturas mayores de 300°C muestran un anillo bien de finido que aparece claramente en sus patrones de difracción -- (ver Fig. II-2 b). Este hecho nos lleva a concluir la presencia de cristalitas ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ). No obstante, podemos decir que operacionalmente ambos patrones son representativos de un material amorfo; ya que las difracciones que aparecen consisten de halos difusos.

Para estudiar su topografía las muestras fueron observadas en el microscopio óptico, lográndose un aumento neto de 25,000-veces, el cual se tradujo a una escala que se puede observar sobre las Figuras II-3 a, b, c, y d.

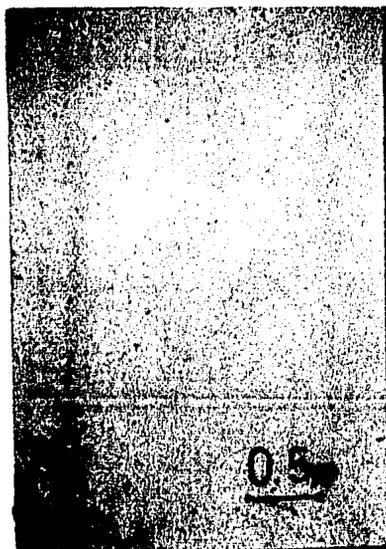
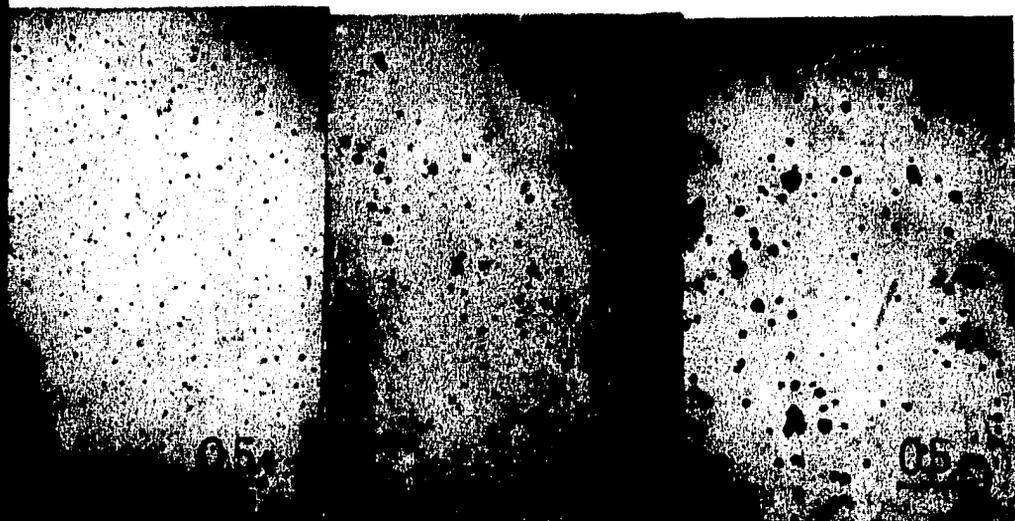


FIG. II-3 a) Topografía de la muestra sin hornear. Elaborada a una temperatura de 20°C.



b

c

d

FIG. II-3.- Topografía de las muestras horneadas: b) T=100°C, c) T=200°C, d) T=350°C.

Encontrándose que, las películas sin tratamiento térmico mostraban solamente pequeñas imperfecciones que se consideraron como huecos. ( $\sim 150 \text{ \AA}$ ), cuya magnitud se determinó en base a las impresiones tomadas; (ver FIG. II-3 a). Conforme se incrementó la temperatura de horneado, se manifiesta la presencia de cristalitas sobre todo en la muestra horneada a mayor temperatura (350°C) (Ver FIG. II-3 d)

Las dimensiones de las películas fueron obtenidas con ayuda de un vernier en lo que a largo y ancho se refiere, el grosor fue encontrado indirectamente utilizando la ecuación:

$$(\text{DENSIDAD}) = \frac{M}{V} \quad \begin{array}{l} \text{(masa)} \\ \text{(volumen)} \end{array} \quad \text{II-1}$$

De donde 
$$g = \frac{M}{l \cdot a} \quad \text{II-2}$$

Con: g = gruego, l = largo, a = ancho

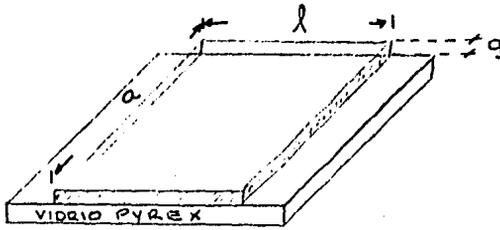


FIG. II-4.- Película delgada de Germanio amorfo evaporada sobre vidrio pyrex.

El valor de la masa utilizado se asignó a la diferencia entre las masas del sustrato con la película evaporada y el sustrato solamente. Las cuales se midieron con una microbalanza -- (METLER H-18) y la densidad se obtuvo del promedio de las densidades encontradas en la literatura para el Germanio amorfo, las cuales fluctúan entre los límites  $4.85 \text{ g/cm}^3 \leq \rho_i \leq 5.28 \text{ g/cm}^3$ , -- (52), por lo que se consideró  $\rho = 5.06 \pm 0.22 \text{ g/cm}^3$ . Este valor comparado con el de la densidad para el Germanio cristalino -- ( $5.38 \text{ g/cm}^3$ ) nos indica que  $\rho_a < \rho_c$  en un 6%. Esta diferencia puede variar dependiendo de las condiciones de evaporación. (7)

Con esta información y utilizando la ecuación II-2 se determinaron los groesos de las diferentes muestras, encontrándose -- un valor promedio de  $\bar{g} = 1950 \pm 121 \text{ \AA}$ , donde el error se calculó por medio de la desviación standar.

Solo por comprobación, se calculó el espesor de una de las muestras, analizando los picos de interferencia en el espectro de transmisión obtenido en un espectrofotómetro microcomputarizado (UV/VIS/NIR-PERKIN ELMER 330, operando en el intervalo de 0.3 a 2.6  $\mu\text{m}$ ) conectado a una graficadora, teniendo como parámetros transmitancia Vs. longitud de onda. La ecuación utilizada para obtener el grosor fue:

$$g = \frac{\Delta m}{2n \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)}$$

II-3

Donde:

$\Delta m$  = Diferencia entre picos consecutivos ( $\Delta m = 1$ )

$\bar{n}$  = Índice de refracción promedio

$\lambda_i$  = Longitud de onda en los picos 1 y 2

Los valores obtenidos para  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  fueron respectivamente  $5500 \pm 50 \text{ \AA}$  y  $7900 \pm 100 \text{ \AA}$ . El índice de refracción para estas longitudes de onda encontrado en la literatura (1) fue 3.8 y 4.3, por lo que se consideró el promedio  $4.1 \pm 0.2$

De manera, que el valor encontrado para el grueso de la película fue en promedio de  $2209.3 \pm 240 \text{ \AA}$ ; donde el error se calculo a partir de la ecuación:

$$dg = \frac{\partial g}{\partial n} dn + \frac{\partial g}{\partial \lambda_1} d\lambda_1 + \frac{\partial g}{\partial \lambda_2} d\lambda_2$$

El resultado encontrado por este método, difiere del anterior en un 11.7%.

\* PROPIEDADES ELECTRICAS \*

Para determinar las propiedades eléctricas de las películas de Germanio amorfo, se les depositaron cuatro electrodos de plata por evaporación, (ver fig. II-5) a una presión de  $2 \times 10^{-5}$  torr.

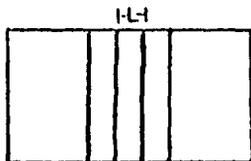


FIG. II-5.- Cuatro electrodos evaporados sobre una película delgada de Germanio amorfo.

Su resistividad se obtuvo indirectamente, midiendo primero la resistencia de la muestra con ayuda del dispositivo que se esquematiza en la fig. II-6. En donde para su construcción se utilizaron una graficadora HP 7046, un generador de funciones HP 3310 A y una década de resistencias G. Radio (0.1 ohm-7.0 MΩ).

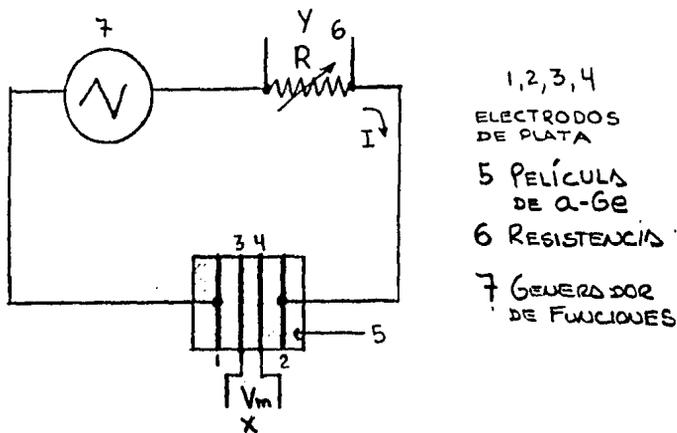


FIG. II-6.- Dispositivo experimental para la medida de la conductividad eléctrica de películas delgadas de Germanio amorfo.

La caída de potencial entre los extremos de la resistencia  $R$  se registraba en el eje "Y" de la graficadora, mientras que el voltaje entre los electrodos 3 y 4 de la muestra se medía en el eje "X". La señal que se mandó con el generador de funciones, fue triangular.

La forma como se encontró la resistencia de las muestras ( $R_m$ ), fue a partir de las gráficas obtenidas bajo el siguiente razonamiento:

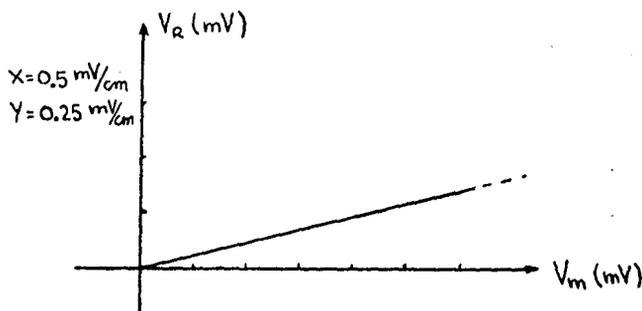


FIG. II-.- Gráfica de  $V_R$  Vs  $V_m$  de donde se obtuvo el valor de  $R_m$ , utilizando una  $R = 900 \text{ K}\Omega$ .

Como las gráficas obtenidas fueron rectas que pasaban por el origen, se pudo asegurar que la dependencia entre  $V_R$  y  $V_m$ , era directamente proporcional, es decir:

$$V = m V_m$$

$$V = \left( \frac{V_{R_2} - V_{R_1}}{V_{m_2} - V_{m_1}} \right) V_m \quad , \quad \text{II-4}$$

Ahora bien, como:

$$V_R = R I_R$$

$$V_m = R_m I_m \quad , \quad \text{II-5}$$

y además como sabemos  $I_R = I_m$ , puesto que las dos resistencias - están en serie, tenemos que, al sustituir 5 en 4 llegamos a la expresión para la resistencia  $R_m$ , dada por:

$$R_m = \frac{R}{m}$$

$$R_m = R \left( \frac{V_{m2} - V_{m1}}{V_{R2} - V_{R1}} \right) \quad , \quad \text{II-6}$$

finalmente, conociendo la resistencia de las muestras, podemos - calcular su resistividad mediante la siguiente expresión:

$$R_m = \rho \frac{L}{A} \quad . \quad \text{II-7}$$

Donde:

$L$  = Distancia entre electrodos 3 y 4

$A$  = Area transversal de la película

$\rho$  = Resistividad

Entonces:

$$\rho = R_m \frac{g \cdot a}{L} \quad , \quad \text{II-8}$$

el error calculado para la resistividad a partir de la expresión

$$d\rho = \frac{\partial \rho}{\partial R_m} dR_m + \frac{\partial \rho}{\partial g} dg + \frac{\partial \rho}{\partial a} da + \frac{\partial \rho}{\partial L} dL \quad , \quad \text{II-8'}$$

fue del orden del 14%.

Pero como sabemos, la conductividad es el inverso de la resistividad, por lo que:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad . \quad \text{II-9}$$

Donde:

$$\sigma = \text{Conductividad} \quad .$$

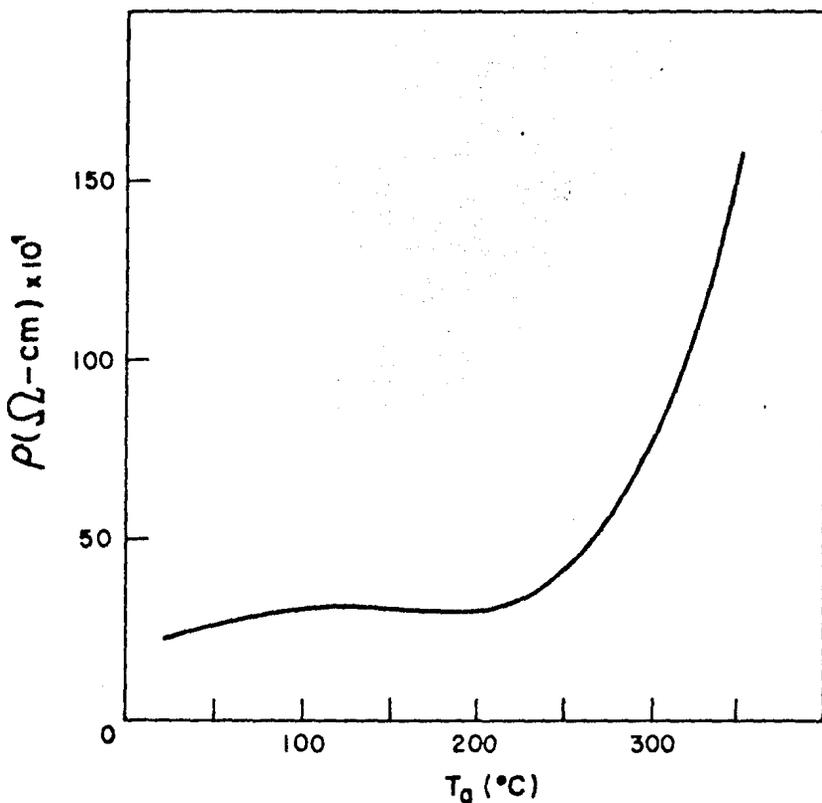
A continuación se muestra una tabla de valores que incluye la resistencia, la resistividad y la conductividad eléctrica de las muestras de a - Ge.

Dimensiones (cm.)			T. Horneado		Resistencia	Resistiv. Cond. Elec.
l	a	$gx10^{-4}$	$^{\circ}C$	$^{\circ}K$	$K\Omega \times 10^1$	$\Omega.cm$ ( $\Omega.cm$ ) $^{-1}$
1.08	0.87	0.2071	20	293	R 360.0	240.2 41.63x10 $^{-4}$
1.09	1.0	0.2128	100	373	R 428.44	319.9 31.26x10 $^{-4}$
1.1	0.91	0.198	150	423	R 508.0	332.8 30.05x10 $^{-4}$
1.45	1.04	0.1989	200	473	R 453.1	323.1 30.95x10 $^{-4}$
1.11	1.01	0.180	250	523	R 535.0	335.4 29.82x10 $^{-4}$
1.4	1.03	0.178	300	573	R 1200.0	772.0 12.95x10 $^{-4}$
1.11	0.98	0.189	350	623	R 2400.0	1559.7 6.41x10 $^{-4}$

TABLA II-1.- Donde se muestran los generales de las películas delgadas de Germanio amorfo, refiriéndose a -- sus características físicas y eléctricas.

Para observar cual fue el efecto provocado por el horneado sobre la resistividad en las muestras de a - Ge, se graficó en papel milimétrico la resistividad  $\rho$  ( $\Omega.cm$ ) contra temperatura  $T_a$  ( $^{\circ}C$ ), obteniéndose la siguiente curva. (ver Gráfica II-1)

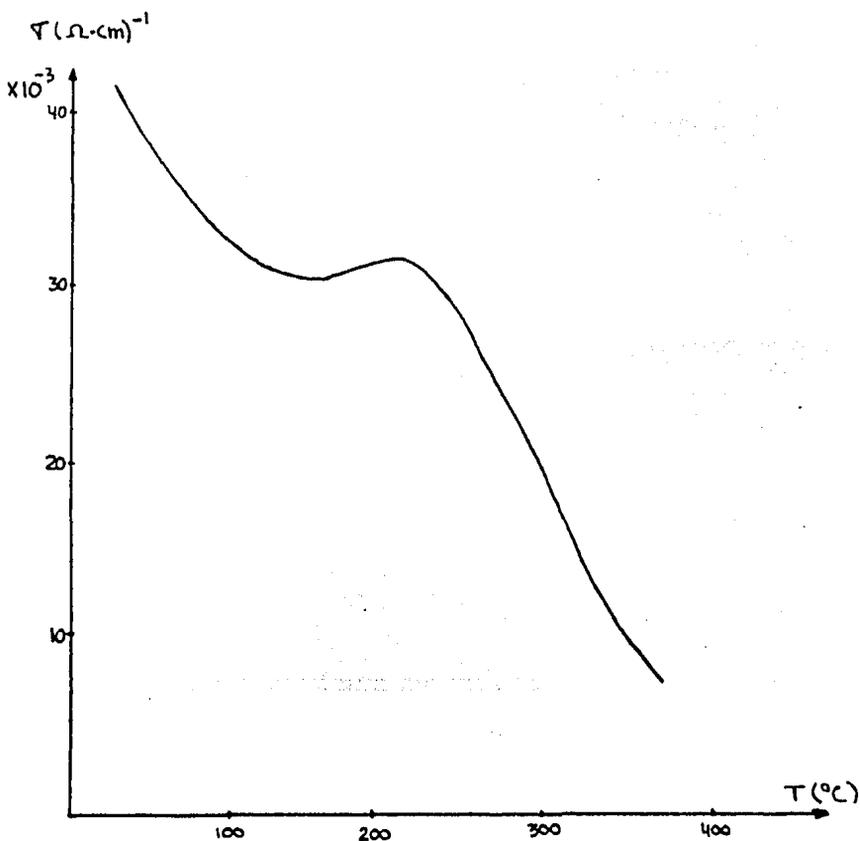
Como se puede observar, la dependencia de la resistividad con la temperatura de horneado, presenta un comportamiento tal, que la primera se incrementa de 240 a 1560 ohms.cm, dividiéndose este aumento en dos regiones principales; para  $T_a \leq 200^{\circ}C$ , en donde  $\rho$  casi no -- cambia. Hecho que se puede interpretar presuponiendo que el horneado a esas temperaturas probablemente solo provocan un rearrreglo de huecos, manteniéndose la muestra con una estructura similar. Sin embargo, para la segunda región, es decir, para  $T_a \geq 250^{\circ}C$ , es notorio el aumento de la resistividad. Este incremento puede estar asociado



GRAFICA II-1.- Dependencia de  $\rho$  Vs T de horneado en películas delgadas de a - Ge.

con un proceso de aniquilamiento de defectos, debido tal vez, a la generación de amarres del tipo  $\text{GeO}$  que reducen la cantidad de amarres libres y defectos eléctricamente activos.

Los resultados obtenidos para la dependencia de la conductividad con la temperatura de horneado, se muestra en la gráfica - II-2, donde se puede observar que las películas horneadas a mayor temperatura presentan una conductividad menor. (ver gráfica).



GRAFICA II-2.- Conductividad contra temperatura de horneado.

La conductividad como función de la temperatura en las muestras de a - Ge, se midió en el intervalo de 149°K a 300°K. Esta variación se obtuvo indirectamente, encontrando primero la resistencia de las películas en el intervalo de temperaturas antes mencionado. Para tal efecto, se colocó la película en contacto con un termopar, (NICKEL-CHROMIUM Vs NICKEL ALUMINUM) dentro de un "dedo frío", al cual se le hizo vacío. Posteriormente se le introdujo nitrógeno líquido, produciendo una disminución continua en la temperatura hasta 149°K. El dispositivo utilizado se muestra en la figura II-8, donde se usó una fuente de voltaje DC -- HP6215A y un multímetro digital FLUKE 8600 A.

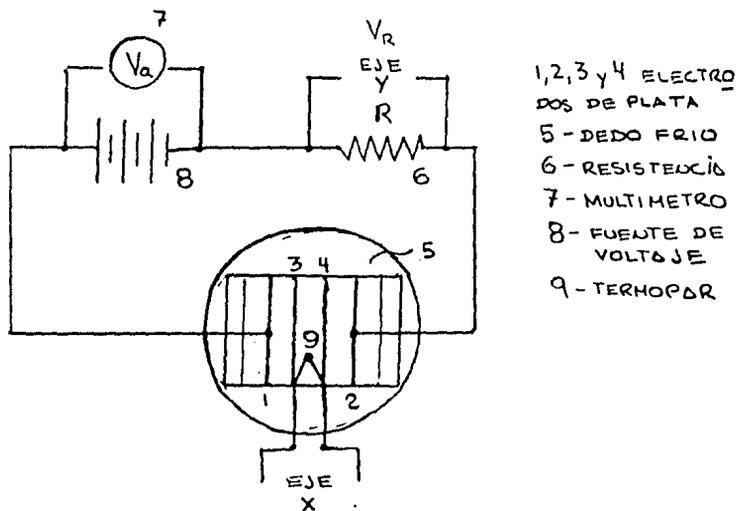
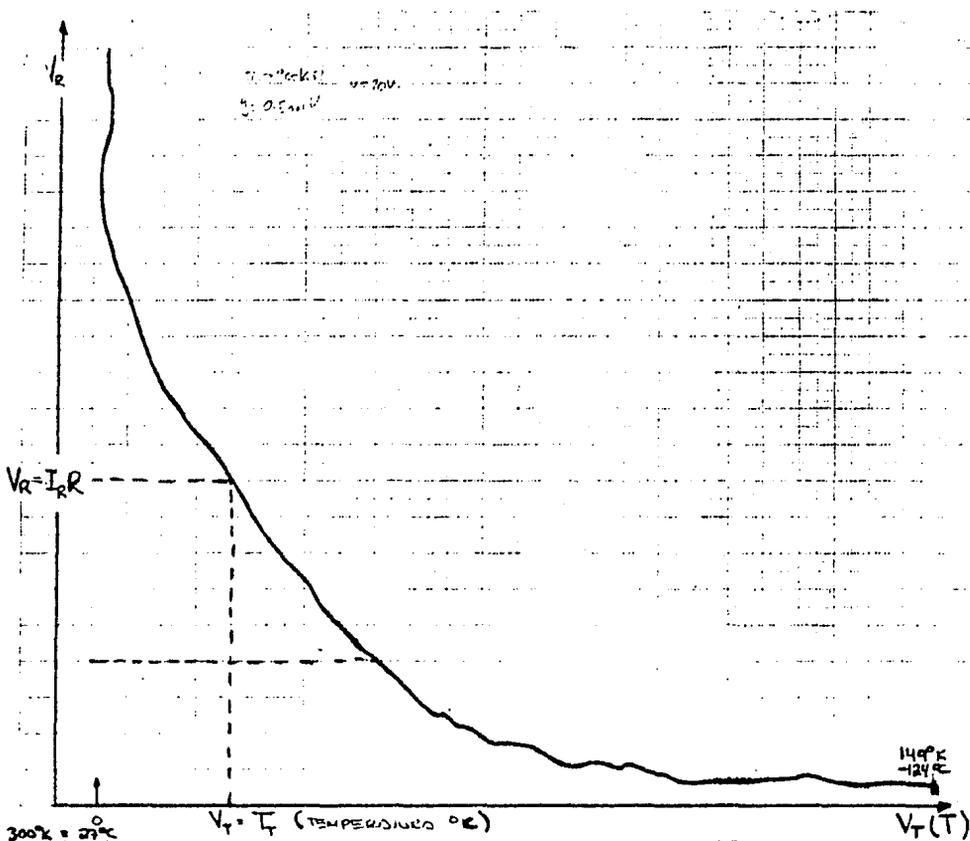


FIGURA II-8.- Dispositivo para medir la dependencia de la conductividad con la temperatura.

Las curvas obtenidas para las diferentes muestras son similares a la mostrada en la gráfica II-3. De donde con la ayuda de una tabla de calibración del termopar utilizado (TABLA II TYPE K New Reference Tables Supersedes N.B.S. Circular # 561) y el si -

guiente desarrollo analítico, se obtuvieron las conductividades en función de la temperatura.



GRAFICA II-3.- Curva obtenida en la graficadora con  $V_R$  Vs  $V_T$  (Voltaje en R contra Voltaje del termopar).

Tenemos que:

$$V_a = V + I_m R_m$$

$$149^\circ \leq T_i \leq 300^\circ$$

$$R_m = \frac{V_a - V_R}{I_m T_i}$$

Pero para una  $T_1$  dada  $V_R = I_{R_{T_1}} R$ , y como  $I_{R_{T_1}} = I_m$  entonces:

$$R_m = \frac{R(V_a - V_R)}{V} \quad \text{II-10}$$

de donde con este valor podemos encontrar  $\rho_{T_1}$  y posteriormente - la conductividad  $\nabla(T)$ ; (ver Tabla II-2)

$^{\circ}\text{K}$	$(^{\circ}\text{K})^{-1/4}$	$1/^{\circ}\text{K}$	$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$			
$T$	$1/T^{1/4}$	$1/T \times 10^3$	$\nabla(T)$	$\nabla(T)$	$\nabla(T)$	$\nabla(T)$
151.59	0.285		$2.3 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-5}$
162.69	0.2799		$4.5 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-6}$	$7.9 \times 10^{-6}$	$3.8 \times 10^{-5}$
168.64	0.2775		$6.3 \times 10^{-7}$	$3.0 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$5.2 \times 10^{-5}$
174.85	0.2749		$9.0 \times 10^{-7}$	$4.0 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-5}$
181.36	0.2724		$1.25 \times 10^{-6}$	$5.8 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-5}$
188.17	0.2700		$1.8 \times 10^{-6}$	$8.0 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-4}$
195.3	0.2674		$2.5 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$
202.78		4.93		$2.2 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-4}$
210.61		4.74		$3.7 \times 10^{-5}$	$9.4 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-4}$
218.83		4.56		$6.0 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-4}$
227.45		4.39		$7.9 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-4}$
236.51		4.22		$1.3 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$
246.01		4.06		$2.1 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$
256.0		3.90		$3.0 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-3}$
266.50		3.75		$4.3 \times 10^{-4}$	$8.2 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-3}$
277.55		3.60		$6.0 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$
289.17		3.45		$8.0 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$
			350°C	300°C	200°C	20°C

TABLA II-2.- Datos que muestran la dependencia de la conductividad con respecto a  $T^{-1/4}$  y  $T^{-1}$  en los intervalos  $300 \geq T \geq 195$  y  $195 \geq T \geq 149^{\circ}\text{K}$  respectivamente.

Se puede observar que la relación entre  $\nabla(T)$  y  $T$  no es lineal.- Por lo que basándonos en la teoría, supusimos que el comportamiento era del tipo:

$$\nabla(T) = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right), \quad \text{II-11}$$

donde  $C$  es una constante,  $\Delta E$  es la energía de activación en el proceso de transporte,  $K$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura en grados absolutos. Si este era el caso, se tendría:

$$\ln \nabla(T) = -\frac{\Delta E}{K} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln C, \quad \text{II-12}$$

Por lo que al graficar  $\ln \nabla(T)$  Vs  $1/T$  se esperaba una recta con pendiente  $m = -\Delta E/K$ . Sin embargo, se pudo observar que sólo se linealizó la parte de la curva en el intervalo de  $300 \geq T \geq 195$ . Por lo que se pensó en otro mecanismo de transporte, esta vez - del tipo:

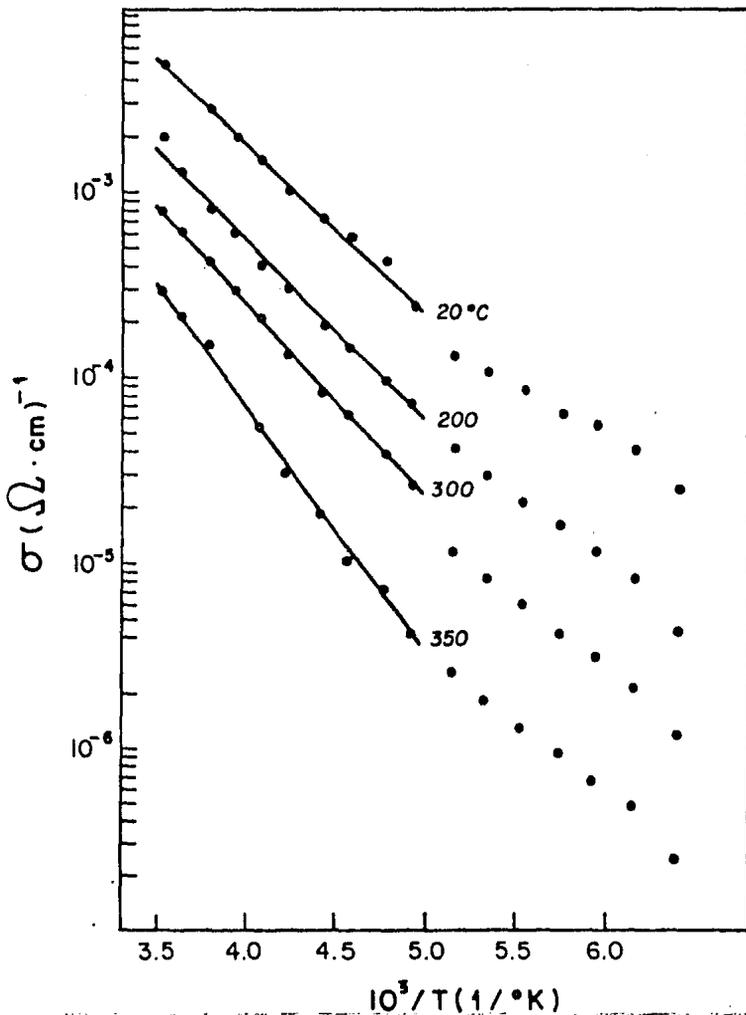
$$\nabla(T) = \nabla_0 \exp \left\{ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right\}, \quad \text{II-13}$$

Con  $\nabla_0$  y  $T_0$  constantes. De manera que si lo que estaba ocurriendo con la conductividad, era de esta forma entonces, se podría linealizar la curva al graficar  $\ln \nabla(T)$  Vs  $1/T^{1/4}$ , ya que:

$$\ln \nabla(T) = - T_0^{1/4} \left( \frac{1}{T} \right)^{1/4} + \ln \nabla_0, \quad \text{II-14}$$

Pero la curva solo presentó forma de recta continua en el intervalo de temperaturas de  $195 \geq T \geq 149$ . Por lo que se concluyó - que en la región de temperaturas  $300 \geq T \geq 149$  existían dos mecanismos de transporte (ver gráficas II-4 y II-5).

En dichas gráficas las pendientes fueron calculadas utilizando mínimos cuadrados, obteniéndose un error en estas de  $30.35^\circ\text{K}$ -equivalente a un error porcentual del 2% .



GRAFICA II-4.- Dependencia de la conductividad con la temperatura en el intervalo  $300 \geq T \geq 195$ .

Como se mencionó anteriormente de la ecuación II-12, las pendientes de estas rectas nos dan la energía de activación, ya que:

$$m = - \frac{\Delta E}{K} \quad , \quad \text{II-15}$$

obteniéndose valores para  $\Delta E$  de

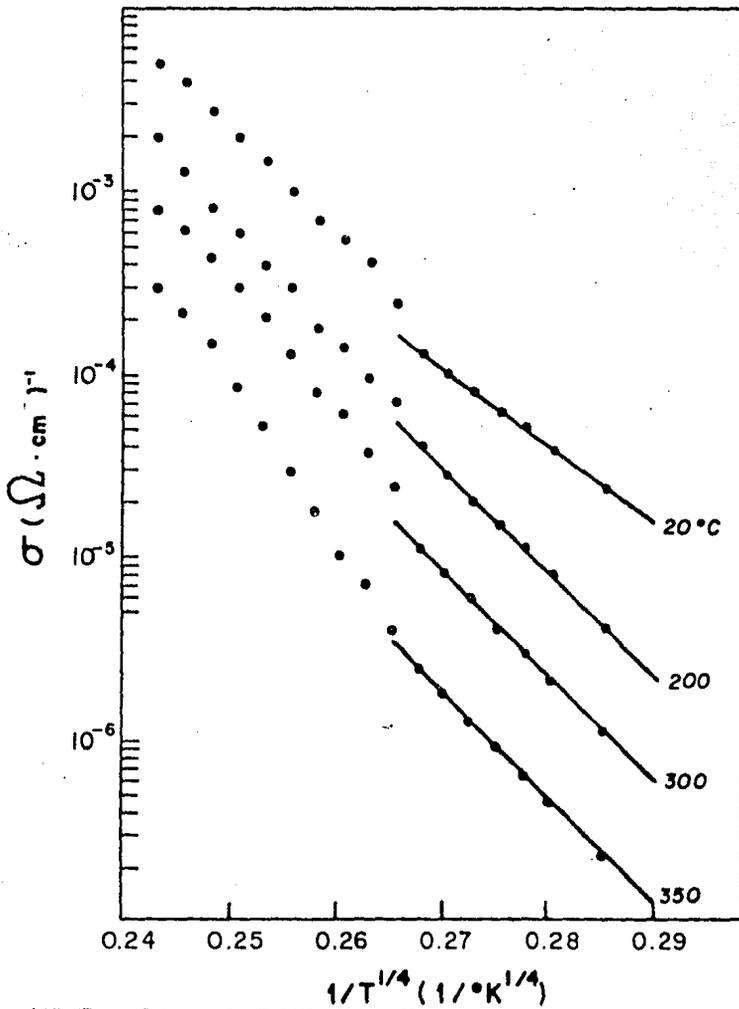
$$\begin{aligned} \Delta E_{20} &= 0.18 \text{ eV} \\ \Delta E_{200} &= 0.19 \text{ eV} \\ \Delta E_{300} &= 0.20 \text{ eV} \\ \Delta E_{350} &= 0.26 \text{ eV} \end{aligned}$$

La razón por la cual las pendientes varían un poco, fué sugerida por J. Tauc (46), al considerar la posibilidad de que la conductividad eléctrica decrezca debido a que los portadores de carga tienen que pasar sobre barreras de potencial irregulares. Estas se pueden deber a una concentración diferente de defectos, por esfuerzos internos en diferentes regiones o por discontinuidad en las películas, producidas durante el proceso de evaporación. Es evidente que el tratamiento térmico afecta a lo anterior, manifestándose como un cambio en la energía de activación, ya que ésta se incrementa conforme se va aumentando la temperatura de horneado.

Por otro lado, el conjunto de datos en la gráfica II-5 indica un proceso distinto de transporte en el intervalo  $195 \geq T \geq 149$ , representado por la ecuación II-13 donde:

$$T_0 = 18 \propto^3 / KN(E_f) \quad , \quad \text{II-16}$$

es una constante obtenida por Sir N. Mott. (47) Donde K es la constante de Boltzmann,  $N(E_f)$  es la densidad de estados de energía localizados en la energía de Fermi y  $\propto$  es la razón de decaimiento de la función de onda asociada a esos estados.



GRAFICA II-5.- Dependencia de la conductividad con la temperatura en el intervalo  $195^\circ \geq T \geq 149$ .

A partir de las pendientes de las rectas, dados por:

$$m = - T_0^{1/4}, \quad \text{II-17}$$

se obtiene la densidad de estados de energía localizados

$$N(E_f) = \frac{18 \alpha^3}{K T_0} \quad \text{II-17'}$$

donde  $\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$ , (48, 49).

Nótese que las pendientes aumentan respecto a la temperatura de horneado. Lo cual quiere decir, que la densidad de estados localizados disminuye obteniéndose los valores de:

$$\begin{aligned} N(E_f)_{20} &= 2.3 \times 10^{18} \text{ (cm}^3 \cdot \text{eV)}^{-1} \\ N(E_f)_{200} &= 7.4 \times 10^{17} \text{ (cm}^3 \cdot \text{eV)}^{-1} \\ N(E_f)_{300} &= 6.9 \times 10^{17} \text{ (cm}^3 \cdot \text{eV)}^{-1} \\ N(E_f)_{350} &= 6.0 \times 10^{17} \text{ (cm}^3 \cdot \text{eV)}^{-1} \end{aligned}$$

De esto se puede inferir que el efecto del tratamiento térmico - consiste en disminuir la densidad de estados de energía localizados por aniquilación de defectos. Estos valores ( $10^{18} \rightarrow 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ ) coinciden con los reportados en la literatura (50).

\* PROPIEDADES OPTICAS \*

El análisis de las propiedades ópticas se llevó a cabo por medio de un espectrofotometro microcomputarizado UV/VIS/NIR - Perkin Elemer 330 operando en un intervalo de 0.3 a 2.6  $\mu\text{m}$ ; donde se midió la transmitancia óptica a temperatura ambiente, con una incertidumbre no mayor de 1.0%.

Se hace incidir un haz de luz de intensidad  $I_0$  sobre un cuerpo "transparente" de grosor "g", la intensidad  $I$  que emerge del otro lado del cuerpo es menor que  $I_0$  ( $I < I_0$ ), e  $I$  dependerá del grueso del cuerpo y del coeficiente de absorción.

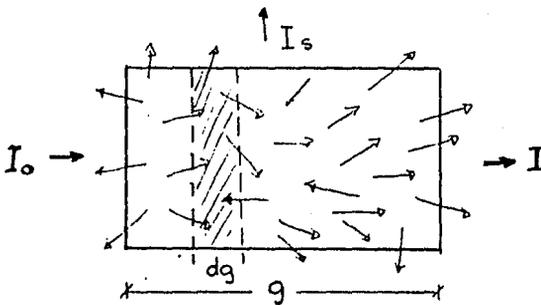


FIG. II-9.- Dispersión de la luz por centros dispersores en la muestra.

Considerando un haz de intensidad  $I_0$  incidiendo sobre un medio (semiconductor para nuestro caso) en la dirección  $x$  normal al plano. La intensidad perdida  $dI$  es proporcional a  $dx$  y a la intensidad incidente  $I$ , es decir:

$$dI \propto I \cdot dx$$

$$dI = -\alpha(\lambda) \cdot I \cdot dx$$

II-18

Donde el factor de proporcionalidad es la energía perdida por unidad de volumen de un haz de intensidad arbitraria  $I_0$  y reci-

be el nombre de coeficiente de absorción.

Se tiene que

$$\frac{dI}{I} = - \alpha \cdot dx \quad , \quad \text{II-18'}$$

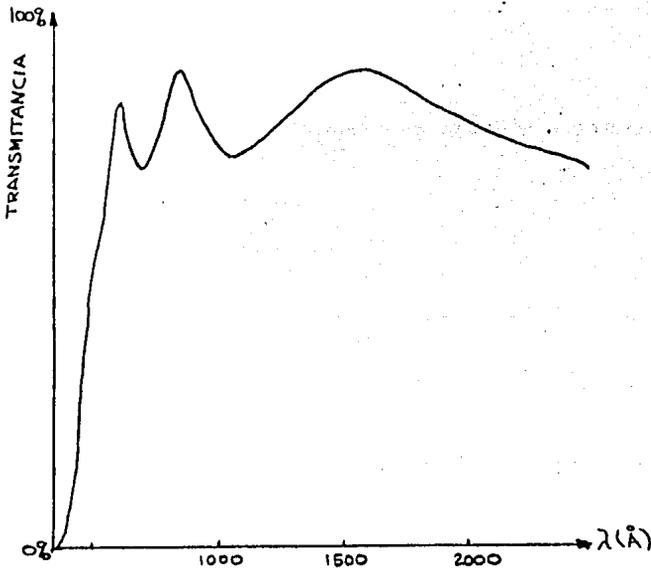
de donde integrando

$$I = I_0 \exp (-\alpha g) \quad , \quad \text{II-19}$$

despejando  $\alpha$  de II-19, llegamos a:

$$\alpha = - \frac{\ln (I/I_0)}{g} \quad , \quad \text{II-20}$$

al cociente  $I/I_0$  se le llama transmitancia "T".



GRAFICA II-6.- Curva de T Vs  $\lambda$  para una muestra arbitraria de Germanio amorfo.

A partir de las curvas de transmitancia se obtiene el coeficiente de absorción  $\alpha$  el cual es el resultado de transiciones indirectas a grandes longitudes de onda; y de transiciones directas a longitudes de onda pequeñas. (ver capítulo I).

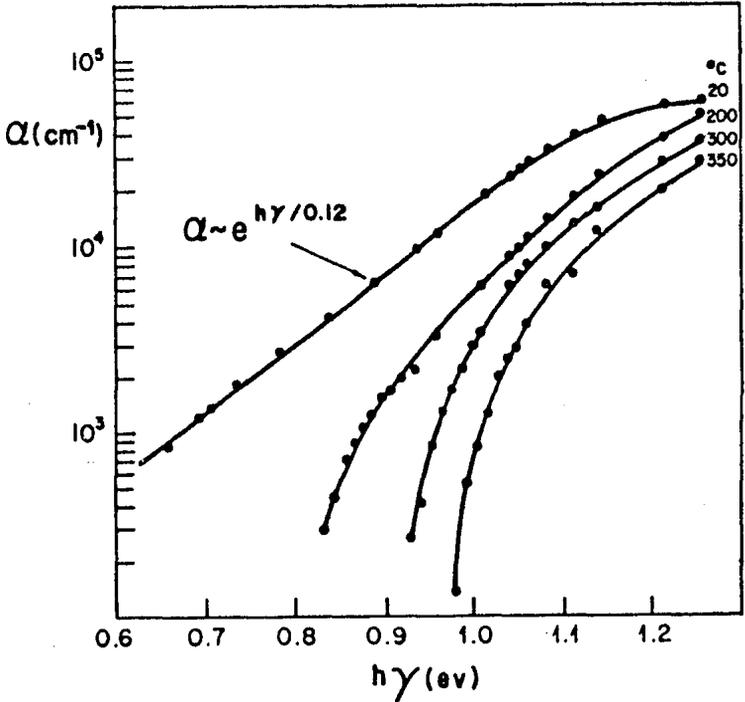
De la misma gráfica de transmitancia Vs longitud de onda. Para cada  $\lambda$  se encontraba  $h\nu$  ya que:

$$c = \lambda\nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \therefore \quad h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

II-21

donde  $h = 6.63 \times 10^{-34}$  Joules es la constante de Planck.



GRAFICA II-7.- Bordes de absorción de las películas delgadas de Germanio amorfo.

En la gráfica II-7 de  $\alpha$  Vs  $h\nu$  se observa que la forma de las curvas son típicas del Germanio amorfo. Además se puede notar que hay un corrimiento del borde de absorción hacia mayores energías de fotón. Para la muestra sin hornear vemos que el comportamiento del borde de absorción en el intervalo de energías de fotón  $0,6 \leq h \leq 1/eV$  es del tipo

$$\alpha \sim \exp ( h\nu/A) \quad \text{II-22}$$

donde  $A = 0.12$  eV. Mientras que las películas con tratamiento térmico presentan un borde de absorción de crecimiento rápido.

De acuerdo a los resultados de H.P.D. Lanyon (51) desde un punto de vista teórico, un borde de absorción del tipo exponencial es consecuencia directa de una distribución de estados de energía localizados del tipo exponencial. Por lo que, la gráfica II-7 sugiere este tipo de distribución con un decaimiento en  $\alpha$  en la razón  $e : 1$  para un cambio en la energía del fotón de  $A = 0.12$ eV.

Ahora bien, para determinar la brecha de energías  $E_0$  de las muestras se graficó  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  Vs  $h\nu$ , ya que:

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_0)^2 \quad \text{II-23}$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón y  $E_0$  es la brecha de energía óptica. (ver gráfica II-8). Teniendo entonces que:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu) - BE_0 ; B = \text{constante}$$

De donde, si prolongamos la parte lineal de la gráfica corta al eje de las abscisas ( $h\nu$ ) precisamente en  $E_0$ . (ver figura II-7).

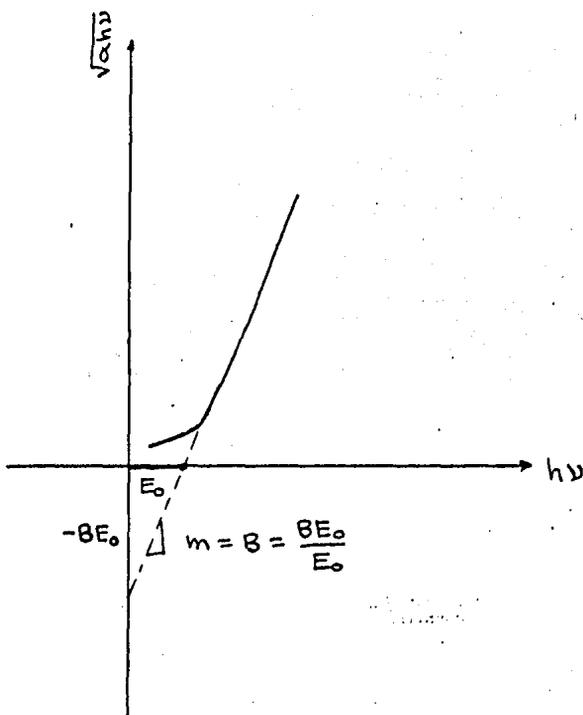
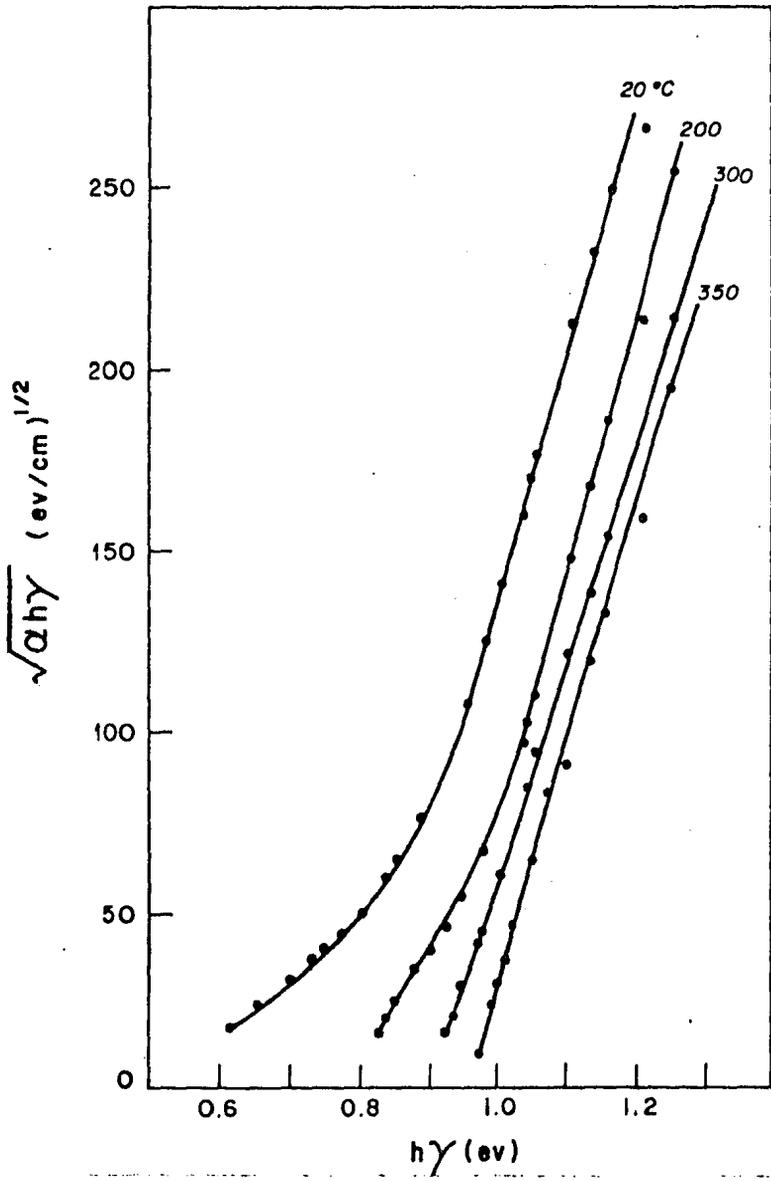


FIG. II-10.-Obtención de  $E_0$  a partir de la gráfica  $\sqrt{\alpha h\nu}$  Vs  $h\nu$ .

Los valores encontrados para la brecha óptica, extrapolando la región lineal de la gráfica II-8 en el eje de energías de fotón, fueron;

$$E_0 = 0.78; 0.84; 0.90 \text{ y } 0.96 \text{ eV}$$

De esto se deduce que los tratamientos térmicos provocan un ensanchamiento de la brecha óptica, al modificar de alguna manera la distribución de estados localizados.



GRAFICA II-8.- Bordes de absorción de a - Ge para diferentes temperaturas.

Por otro lado, los resultados obtenidos están completamente de acuerdo con la observación; de que disminuyendo el desorden estructural de las muestras por medio de tratamientos térmicos, el borde de absorción óptica se traslada a mayores energías de fotón y en consecuencia la brecha óptica se ensancha.

## \* CONCLUSIONES \*

Los semiconductores amorfos son sistemas de gran complejidad, puesto que requieren para su caracterización un gran número de parámetros. Es por esto que surge la dificultad teórica de calcu - lar la distribución de estados electrónicos y sus propiedades de transporte, obteniéndose solo resultados escasos por aproximacio - nes simplificadas provenientes de expresiones teóricas muy genera - les. Al mismo tiempo los semiconductores amorfos arrojan datos experimentales que son típicamente menos estructurados y por supues - to menos ricos en información, que los equivalentes obtenidos pa - ra semiconductores cristalinos. A consecuencia de esto, el adelan - te en el entendimiento de los semiconductores amorfos es irónica - mente a menudo obstaculizado por "un buen acuerdo" con la teoría. Es decir, se quiere forzar a que los resultados experimentales -- coincidan con la teoría y no, como sería lo deseable, formular - una teoría de acuerdo a las observaciones. Muchos experimentos -- fracasan al tratar de explicar comportamientos que son de origen - físico completamente distinto ( 7 ). Esto hace que el problema - de extraer un esquema coherente de los experimentos sea particu - larmente difícil. Y por otro lado, la misma composición química - puede existir en muchos estados estructurales, ya que estos dependen de su elaboración, así como de su historia térmica.

En caso de que la evaporación se haga a temperatura ambiente, aparecen regiones amorfas y regiones microcristalinas mezcladas; por tal motivo, las películas de Germanio amorfo deben ser prepara - das bajo condiciones de depósito muy cuidadoso, para que los resultados arrojados sean útiles. Sin olvidar que éstas deben examinarse en los microscopios óptico y electrónico antes de comenzar a tomar cualquier medida.

El comportamiento eléctrico de las películas de Germanio amorfo, puede ser entendido en base a un diagrama de bandas de ener - gía del Germanio cristalino, pero modificado por caudas y estados

localizados cerca de los bordes de la banda, causados por el desorden.

Los diagramas de bandas de energía propuestos son consistentes con el comportamiento de el coeficiente de absorción óptica, el cual como se observa en la gráfica II-7 decae exponencialmente.

Se tiene entonces, que si se toma como referencia a las películas de Germanio Amorfo sin tratamiento térmico; el horneado a temperaturas cada vez mayores provoca los siguientes efectos:

Los patrones de difracción de halos difusos presentan un anillo bien definido que implica la presencia de microcristales en la matriz amorfa de la muestra, los cuales se observan en la fotografía II-d.

Un incremento en la resistividad.

Un aumento en la energía de activación.

Un decremento en la densidad de estados de energía localizados.

Un corrimiento en el borde de absorción hacia energías de fotón mayores.

Un cambio en la forma del borde de absorción, y

Un ensanchamiento en la brecha óptica de energías prohibidas.

Tales modificaciones en las propiedades ópticas y eléctricas, pueden interpretarse como debidas a una minimización en la cantidad de alguna clase de imperfecciones en las películas; como podrían ser: amarres libres, huecos, vacancias y desorden.

Se puede resumir entonces, que el conjunto de experimentos llevados a cabo, permiten establecer, que la cantidad de defectos que contiene una película amorfa, puede modificarse por medio de tratamientos térmicos. Desafortunadamente, no se ha podido especificar que tipo de defectos son modificados. El siguiente paso sería el estudio de las condiciones de evaporación y el efecto que

tiene el modificarlas sobre sus propiedades; con el objeto de de ducir un modelo estructural y de bandas de energía que expliquen los resultados experimentales.

Finalmente, quisiera recalcar que otro de los puntos importan tes, además de el de elaborar y caracterizar películas delgadas - de Germanio amorfo, en cuanto a propiedades eléctricas y ópticas, fué el de aprender una metodología para este tipo de investiga -- ción; la cual servirá de base para futuras caracterizaciones.

\* BIBLIOGRAFIA \*

- I K.V. Shalimova, " Física de los semiconductores " Editorial Mir Moscú (1975) I,II y X.
- II John P. Mckelvey, " Física del estado sólido y de semiconductores ", Editorial Limusa. (1980) I,V y VIII.
- III N.F. Mott and E.A. Davis, " Electronic processes in non crystalline materials ". Second edition Clarendon Press Oxford. (1979) II y VI.
- IV B.G. Bagley, " The Nature of the Amorphous State ". Bell Laboratories Incorporated, Hurray Hill. New Jersey 07974 (1975) 3-45.
- V J. Tauc, " Optical Properties of Amorphous Semiconductors ", Division of Engineering and Department of Physics, Brown University, Providence, Rhode Island. (1975) 159-217.
- VI H.Fritzsche, " Electronic Properties of Amorphous Semiconductors ". Department of Physics and The James Franck Institute, The University of Chicago, Chicago Illinois 60637. (1975), 221-310.
- VII Charles Kittel, " Introducción a la Física del Estado Sólido ". Ed. Reverté, S.A. (1976),

\* REFERENCIAS \*

- 1) M. Janay, D.D. Allred, D.C. Booth and B.O. Seraphin. "Optical properties and structure of amorphous silicon films prepared by CVD" Solar Energy Materials. V1, No. 1, 2. (1979) 1-27.
- 2) J.I. Gittleman, E.K. Sichel and Y. Arie. "Composite-semiconductors: Sselective absorbers of solar energy" Solar Energy Materials. V1, No. 1, 2. (1979) 93-104.
- 3) D.E. Carlson. "Amorphous silicon solar cells". IEEE Trans. Electron Dev. ED-24, No. 4 (1977) 499-453.
- 4) R. Williams and R.S. Crandall. "Carrier Generation, recombination, and transport in amorphous silicon--solar cells". RCA. Rev. V40 (1979) 371-389.
- 5) K.V. Shalimova, "Física de los semiconductores" Editorial Mir Moscú. (1975) 15-17.
- 6) John P. Mckelvey. "Física del estado sólido y de se miconductores". Ed. Limusa. (1980) 13-14.
- 7) K.L. Chopra and S.K. Bahl, "Structural, electrical- and optical properties of amorphous Germanium Films" Physical Review B. V1. No. 6 , (1970) 2545-2556.
- 8) N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic processes in- ionic crystalline materials". Second edition Clarendon Press Oxford. (1979) 8-17: 204-220.
- 9) B.G. Bagley, "The Nature of the Amorphous State".-- Bell Laboratories, Incorporated, Murray Hill, New - Jersey 07974 (1975) 15-17.
- 10) T.M. Donovan, W.E. Spicer and J.M. Bennett, Phys.- Rev. Letters 22, (1969) 1058.

- 11) A.H. Clark. Phys. Rev. 154, (1967) 750. .
- 12) T.B. Light. Phys. Rev. Letters 22, (1969) 999
- 13) F. Herman and J.P. Van Dyke, Phys. Rev. Letters 21 (1968) 1575.
- 14) Charles Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido". Ed. Reverté, S.A. (1976)
- 15) Miller A. and Abrahams's. Phys. 120 (1960) 745.
- 16) Lax M. Phys. Rev. 109, (1958 b) 1921.
- 17) Anderson P.W. Phys. Rev. 109, (1958) 1492.
- 18) Kubo R. J., Phys. Soc. Sap. 12, (1957) 570.
- 19) Greenwood D.A., Proc. Phys. SOC.London, 71, (1958) 585.
- 20) H. Fritzsche, "Electronic Properties of Amorphous se miconductors, Departaments of Physics and the James Franck Institute, The University of Chicago, Illinois 60637, (1975) 230-233.
- 21) Grant A. J. and Davis E.A. Solid State Phys. 4, (1974) 2237.
- 22) Davis y Mott L.F. Phil. Mag. 22, (1970) 903.
- 23) N.F. Mott Phil. Mag. 19, (1969) 835.
- 24) Mott N.F.J. non crit. solids.1, (1972) 8-10.

- 25) Ambegoacar V., Halperin B.I. and Langer J.S., Phys.-  
Rev. V4, (1971) 2613.
- 26) J. Tauc, "Optical Properties of Amorphous Semiconduc-  
tors". Division of engineering and departament of -  
Physics, Brown University, Providence, Rhode Island.-  
(1975) 171-185.
- 27) Tauc J. Abraham A. Pajasova, L. Grigorovici, R. and  
Vancu, A., (1965), Proc. Int. conference Physics of  
non cristalline solids, North Holland, Amsterdam  
(1965) 606.
- 28) Tauc j. Abraham A., Zallen, Rand Slade, M., non cris-  
talline solid, 4, (1970a) 279.
- 29) Tauc J. Menth, A. and Wood, D.L., Phys. Rev. Lett. 25  
(1970b) 749.
- 30) N.E. Mott Phil Mag., 19 (1970) 835.
- 31) Coseck F. and Tauc J., Czech J. Phys. B, V20 (1970) 94
- 32) Tauc J., Mat. Res bull, 3, (1968) 37.
- 33) Wood D.L. and Tauc J., Phys. Rev., 5 (1972) 3144.
- 34) Edmond J.T., Brit J. Appl. Phys. 17, (1966) 979.
- 35) Vasko A., The Physics of Selenium and Tellurium (W.  
C. Cooper Editor), Pergamon, New York (1969) 241.
- 36) Inglis G.B. and Williams F., Phys. Rev. Lett. 25  
(1970) 1275.
- 37) Dow J.d. and Redfiel D., Phys. Rev., 5 (1972) 594.

- 38) Tauc J., The optical properties of solids (F. Abeles Editor), North Holland, Amsterdam. (1970) 227.
- 39) Tauc J., Mat. Res Bull, 5, (1970b) 721.
- 40) Nielsen P., Solid State Communications. 9, (1971) 1745.
- 41) Tauc J., Grigorovici R. and Vancu A., Phys. Stat. Sol. 15, (1966) 627.
- 42) Chopra K.L., and Bahi S.K., Phys. Rev. V1, (1970) 2545.
- 43) Brodsky M.H. and Title R.S., Phys. Rev. Lett. 25, (1969) 581.
- 44) Gleener F.L., Phys. Rev. Lett. 27 (1971b) 421, b.d. 27, 1716.
- 45) Koc S., Renner O., Zavetova M. and Zemek J., J. Phys. B, (1972) 222.
- 46) J. Tauc "Optical properties and Structure of amorphous Ge and Si" Res. Bull. V3 (1968) 37-46.
- 47) E. Davis and N.F. Mott "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, Optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors" Phil. Mag. V22 (1970) 903-922.
- 48) P. Viscor and A.D. Yoffe "Amorphous Germanium prepared in ultra high-vacuum and measured in situ; - The D.C. Electrical conductivity" . J. Non-crystal-Solids V35-36 (1980) 409-414.
- 49) N. Apsley and H.P. Hyghes. "Temperature and field-dependence of hopping conduction in disordered system, II". Phil. Mag. V31 (1975) 1237-1339.

- 50) A.J. Lewis, "Conductivity and thermoelectric power of amorphous Germanium and amorphous Silicon" Phys. Rev. B, V13, No. 6 (1976) 2565-2575.
- 51) H.P.D. Lanyon, "Electrical and optical properties - of vitreous selenium". Phys. Rev. v130, No. 1 (1963) 134-143
- 52) M.M. Theye, "Influence of Annealing on the Optical Properties of Amorphous Germanium films". Res. Bull. V6, (1971) 103-108.