

65
2ej



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

IMPUREZAS EN SILICIO 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 :

Renela María Valladares Mc Nelis



México, D. F.

FALLA DE ORIGEN

1991



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.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1 SEMICONDUCTORES CRISTALINOS	5
1.1 CLASIFICACION DE MATERIALES. ESTRUCTURA DE BANDAS.	
1.2 SEMICONDUCTORES EN EQUILIBRIO	
1.2.1 CLASIFICACION DE SEMICONDUCTORES	
1.2.2 TRATAMIENTO ESTADISTICO	
1.3 EL SILICIO	
1.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA	
1.3.2 ESTRUCTURA ELECTRONICA	
CAPITULO 2 SISTEMAS DESORDENADOS	35
2.1 DESORDEN ESPACIAL	
2.1.1 TIPOS DE DESORDEN	
2.1.2 SEMEJANZAS Y DIFERENCIAS ENTRE MATERIALES CRISTALINOS Y AMORFOS	
2.2 MODELOS DE ESTRUCTURA ELECTRONICA	
2.2.1 MODELO BASICO PARA SISTEMAS DESORDENADOS	
2.2.2 MODELO DE BANDAS. SEMICONDUCTORES AMORFOS	
CAPITULO 3 ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL a-Si Y DEL a-Si:H. EVIDENCIA EXPERIMENTAL	53
3.1 ESTADOS ELECTRONICOS DENTRO DE LAS BANDAS ENERGETICAS	
3.2 ESTADOS ELECTRONICOS EN O CERCA DE LA BRECHA ENERGETICA	
3.3 IMPUREZAS	
CAPITULO 4 ALGUNOS MODELOS Y METODOS EMPLEADOS PARA SEMICONDUCTORES AMORFOS	65
4.1 MODELOS ESTRUCTURALES	
4.1.1 MODELO MICROCRISTALINO	
4.1.2 MODELO DE RED ALEATORIA (RN)	
4.2 MODELOS DE HAMILTONIANOS	
4.2.1 METODOS DE ENLACE FUERTE	
4.2.2 METODO DE ENLACE FUERTE <i>Ab-Initio</i> o METODO LCAO	
4.2.3 METODOS PSEUDOPOTENCIALES	
4.2.4 METODOS AUTOCONSISTENTES DE QUIMICA CUANTICA	
4.2.5 OTROS METODOS	
4.3 TEORIA DE CAMPO AUTOCONSISTENTE	
4.3.1 TEORIA DE HARTREE-FOCK	
4.3.2 TEORIA DE HARTREE-FOCK RESTRINGIDA	
CAPITULO 5 CALCULOS Y RESULTADOS	93
5.1 DESCRIPCION DE LOS CUMULOS	
5.2 EL METODO	
5.2.1 EL PROGRAMA	
5.2.2 PROCESO DE RELAJAMIENTO	
5.3 CALCULOS Y RESULTADOS	
5.3.1 DISTRIBUCION DE CARGA	
5.3.2 EIGENVECTORES COMO DENSIDAD LOCAL DE ESTADOS (LDOS)	
CONCLUSIONES	143

APENDICES

I. TIPO DE DATOS REQUERIDOS POR LOS PROGRAMAS UTILIZADOS 147

II. LISTA DE ABREVIACIONES UTILIZADAS EN EL TEXTO 155

REFERENCIAS 157

INTRODUCCION

En la naturaleza existen una gran variedad de materiales que se pueden clasificar, de acuerdo a su estructura, como ordenados y desordenados. Los materiales cristalinos ordenados han sido estudiados desde hace mucho tiempo y para ello se han utilizado sus propiedades de simetría. En el caso de los materiales desordenados amorfos no es posible utilizar los métodos clásicos de los cristalinos ya que algunas de las simetrías, principalmente la translacional u orden de largo alcance, se pierden.

En la actualidad se está presenciando el desarrollo de un nuevo campo de la física del estado sólido: el de los sistemas desordenados. Estos materiales han sido utilizados por tanto o más tiempo que los ordenados y forman parte de nuestra vida diaria. El vidrio, por ejemplo, se ha conocido por más de 10,000 años y en el transcurso de un día uno se topa seguramente con más materiales amorfos que cristalinos. Si bien se ha avanzado enormemente hacia el conocimiento y entendimiento de la estructura y propiedades de estos materiales quedan muchas preguntas por resolver.

Un semiconductor, tanto amorfo como cristalino, es una sustancia que exhibe conducción eléctrica que depende de dos tipos de portadores: los electrones y los huecos que estos dejan. En estos materiales se pueden introducir algunas impurezas cuyo efecto, lejos de ser nocivo, ha revolucionado la tecnología de nuestra época. Al envenenar con la impureza adecuada se puede conseguir exceso de un portador u otro. A este tipo de semiconductores se les denomina de tipo n ó de tipo p si el exceso es de electrones ó huecos respectivamente y con ellos se forman las juntas n-p, base de los dispositivos electrónicos.

El comienzo de los estudios realizados sobre semiconductores amorfos⁽¹⁾ es difícil de ubicar, pero alrededor de los años

cincuenta se demostró que los vidrios calcogenoides se comportaban como semiconductores intrínsecos. Hacia fines de los años cincuenta se reportaron las primeras mediciones de movilidad en el selenio vítreo y a principios de los años sesenta se reportaron los primeros estudios sobre el germanio amorfo. El campo atrajo la atención de un número creciente de investigadores al encontrarse que algunas sustancias amorfas se comportaban como interruptores eléctricos con propiedades no comunes mismas que podrían ser útiles además en dispositivos de memoria⁽¹⁾.

El campo se vió ampliado, a mediados de los años setenta, con el descubrimiento de Spear y Le Comber⁽²⁾ que el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) preparado por descarga gaseosa podía ser envenenado tanto de forma n como de forma p. A partir de este descubrimiento se ha desarrollado un interés muy fuerte tanto en la ciencia como en la tecnología, para entender sus propiedades.

Desde el punto de vista de la tecnología se tiene interés en estudiarlos por su posible aplicación en la construcción de dispositivos de memoria, en la construcción de celdas fotovoltaicas (celda solares), de interruptores, etc. Los materiales amorfos son en general de manufactura más barata que los materiales cristalinos y el uso extenso de materiales amorfos en electrónica podría reducir significativamente los costos.

Desde el punto de vista de la ciencia los esfuerzos tanto teóricos como experimentales se han encaminado hacia el entendimiento de la física subyacente en una gran variedad de fenómenos interesantes y no comunes que presentan estos materiales.

Un problema esencial es entender tanto teórica como experimentalmente, el mecanismo de envenenamiento así como la naturaleza de los niveles de energía en semiconductores amorfos.

El objetivo del presente trabajo es el estudio del efecto del envenenamiento en el silicio amorfo sobre la distribución de carga y la densidad local de estados (LDOS). El estudio se hace utilizando cúmulos del tipo $ISi_{20}H_{28}$, donde I representa la impureza. El utilizar un cúmulo para representar al sólido es válido ya que, como se verá en el desarrollo del trabajo, las propiedades de mayor interés en estos materiales están determinados básicamente por el orden de corto alcance. Los

cálculos de cúmulos para determinar el efecto de las impurezas en los sólidos contribuyen a un mejor entendimiento de las propiedades locales así como del papel que desempeñan en el comportamiento global. Esto conducirá a un tratamiento mejor y más sencillo de fenómenos importantes en semiconductores amorfos, así como a un entendimiento más profundo de los mismos.

En el Capítulo 1, se hace un repaso muy breve del concepto de un cristal y sus propiedades de simetría. Se da la clasificación de los materiales de acuerdo a su estructura de bandas y se discuten los materiales semiconductores con más profundidad por ser los de interés en este trabajo. Se discute además la estructura del silicio cristalino (c-Si) y se presentan algunos resultados, tanto teóricos como experimentales para el mismo. Estos son importantes ya que el conocimiento de los mismos permitirá efectuar la comparación con su contraparte amorfa.

En el Capítulo 2, se establecen las semejanzas y diferencias entre materiales cristalinos y amorfos enlazados tetraédricamente enfatizando la importancia dominante del orden de corto alcance. Se establecen además los tipos de desorden presentes en el silicio amorfo (a-Si) así como el modelo básico de la estructura electrónica en semiconductores amorfos.

En el Capítulo 3, se incluyen algunas de las observaciones experimentales que aportan información acerca de los estados electrónicos en el a-Si:H. Se pone énfasis en los resultados experimentales para el a-Si:H ya que es éste y no el a-Si el que puede ser envenenado. Los resultados experimentales se clasifican en dos grupos. El primer grupo se refiere a aquéllos que sondan principalmente las bandas del material como fotoemisión y el segundo a aquéllos que sondan la brecha energética y las colas de la banda como experimentos ópticos y de resonancia de espín. Los experimentos de transporte sirven para sondear tanto las bandas como la brecha del material.

En el Capítulo 4, se hace una breve revisión del tipo de estructuras más frecuentemente usadas para simular tanto al a-Si como al a-Si:H y del tipo de Hamiltonianos con que generalmente se tratan estas estructuras. Se describe el método de Hartree-Fock para cálculos de capa abierta y de capa cerrada ya que este método es el que se utiliza en este trabajo para efectuar los cálculos.

En el Capítulo 5, se describe el trabajo realizado. En primer lugar se hace una descripción del cúmulo utilizado para efectuar los cálculos. Como se mencionó antes, éste es de la forma $ISi_{20}H_{29}$ donde I se refiere a la impureza. Se trabajó con las impurezas nitrógeno, fósforo y arsénico del grupo V de la tabla periódica y con la impureza boro del grupo III de la misma. Estas impurezas tienen una eficiencia de envenenado diferente en materiales amorfos que en materiales cristalinos y hasta la fecha no se conoce completamente el efecto de las mismas en el a-Si:H. Se escogieron estas impurezas, en particular el fósforo y el boro ya que han sido los envenenantes más frecuentemente utilizados en dispositivos para sustratos n y p.

En segundo lugar se describe el método, es decir el programa y el proceso de relajamiento. Los cálculos se efectúan utilizando el método SCF Hartree-Fock de capa abierta y el programa HONDO. Este mismo modelo fué trabajado por Tagüeña-Martínez, *et al.*⁽³⁾ en cálculos de impurezas de capa cerrada que no tienen el efecto de envenenar sino solo de variar el tamaño de la brecha energética. Se estudian los cambios en la densidad local de estados electrónicos en la vecindad de las impurezas, así como la naturaleza del enlace entre los átomos del cúmulo como función de la impureza. En la discusión se interpretan los resultados obtenidos y se comparan con los experimentales reportados en el Capítulo 3, así como con los resultados de otros cálculos teóricos.

Por último se tienen las conclusiones, en donde se califica la validez del método utilizado y donde se mencionan las líneas que se siguieron en este trabajo. Se anexa además un apéndice en donde se describe muy brevemente el tipo de información requerida para efectuar los cálculos así como una lista de las abreviaciones utilizadas en el texto. Los resultados parciales (con impurezas de boro y fósforo) fueron presentados en el MRS de Boston 1990 y fueron publicados en extenso en las memorias del mismo⁽⁴⁾. Los resultados obtenidos de la incorporación de las impurezas del grupo V⁽⁵⁾ de la tabla periódica: nitrógeno, fósforo y arsénico han sido enviados al *J. Non-Crystalline Solids* para su publicación.

CAPITULO 1

SEMICONDUCTORES CRISTALINOS

Este capítulo tiene como objetivo describir la contraparte cristalina del problema a tratar en el presente trabajo. El conocimiento de la estructura y comportamiento de los semiconductores cristalinos, del silicio en particular, es un primer paso hacia el entendimiento del material amorfo. En primer lugar se clasifica a los materiales según su estructura de bandas. Se describe la estructura de los materiales semiconductores para posteriormente hacer un tratamiento estadístico de los mismos. Para finalizar se incluyen algunos resultados obtenidos para el silicio cristalino (c-Si).

El grado más alto de orden espacial en sólidos se encuentra en un cristal. Un cristal ideal perfecto es una repetición infinita tridimensional de bloques de construcción idénticos y con la misma orientación. Cada bloque de construcción llamado base, es un átomo, una molécula, ó un grupo de átomos ó moléculas. La base es la cantidad de materia contenida en la celda unitaria. En general a cada átomo se le asigna su celda poliédrica Wigner-Seitz (W-S) que es la celda unitaria. Esta consiste en:

- 1) Dibujar líneas que conecten a un átomo a todos sus vecinos.
- 2) Bisectar estas líneas con planos perpendiculares.

El volumen encerrado por tales planos es la celda W-S. El cristal se puede formar a partir de estas celdas mediante translaciones a lo largo de tres dimensiones, llenando así todo el espacio.

La simetría translacional es el requerimiento de simetría más

obvio de un cristal. Esta invariancia bajo operaciones translacionales que presenta la red se expresa como:

$$F(r) = F(r + l), \quad 1.1$$

donde $F(r)$ es alguna propiedad física del cristal y donde

$$r + l = r + l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3. \quad 1.2$$

Las l_i son números enteros y las a_i son los tres vectores base, en ambos casos $i = 1, 2, 3$. En un cristal la invariancia translacional de la red es la condición que valida el teorema de Bloch. El cristal es invariante ante ciertas operaciones de simetría como rotaciones alrededor de un eje, reflexiones, inversiones, etc. La celda W-S tiene la misma simetría que el cristal.

Si se imagina a los átomos como esferas los sólidos son de empaquetamiento relativamente compacto, tanto como lo permitan las restricciones de la simetría básica de la red y las constricciones del enlace químico. Pero aún en el empaquetamiento más compacto no se llena todo el volumen, existiendo regiones intersticiales.

1.1 CLASIFICACION DE MATERIALES

El espectro energético de un electrón en movimiento dentro de un sólido, a diferencia del correspondiente en un átomo, está compuesto de bandas continuas y no de niveles discretos.

Esto se explica simplistamente⁽⁶⁾ notando que al acercarse dos átomos para formar una molécula diatómica cada nivel atómico se desdobra en dos niveles obteniéndose un espectro energético compuesto de dobletes discretos. Esto ocurre debido a que cuando los dos átomos están suficientemente separados la influencia de un átomo sobre el electrón del otro es tan pequeña que puede ser

tratada como una perturbación. En esta aproximación cada uno de los niveles no perturbados es doblemente degenerado ya que un electrón puede ocupar dos niveles de igual energía, correspondientes a uno u otro de los átomos. Cuando se juntan dos átomos y empiezan a interactuar entre sí, desaparece la degeneración desdoblándose cada nivel en dos subniveles. Los orbitales moleculares correspondientes a dichos subniveles se expresan como combinaciones lineales simétricas y antisimétricas de los orbitales atómicos originales. De acuerdo al principio de exclusión de Pauli cada nivel molecular puede acomodar cuando más dos electrones con espín opuesto.

Estas consideraciones pueden ser generalizadas al sólido correspondiente tomándolo como una "molécula poliatómica" donde el número de átomos que la componen es enorme. En otras palabras, cada nivel atómico se ha desdoblado en N subniveles, donde N es el número de átomos en el sólido. Dado que N es tan grande (del orden de 10^{23}) los subniveles quedan posicionados energéticamente tan próximos unos de otros que se vuelven indistinguibles formando así las anteriormente mencionadas bandas. Su distribución se considera como la de una banda energética continua.

El espectro de un sólido está compuesto por bandas de energía separadas por brechas energéticas que no pueden ser ocupadas por electrones. El ancho de las bandas varía, pero en general se cumple que entre más energéticas son las bandas mayor es su ancho (para una misma simetría), ya que un estado de alta energía corresponde a un radio atómico mayor y por tanto a una perturbación más fuerte, causa original del ensanchamiento. Esto implica que debido a que el traslape es tan extenso el esquema de cuantización en el que cada electrón está localizado en su propio átomo ya no es válido. Este esquema tiene que ser reemplazado por uno en el que la función de onda de cada electrón sea una solución para la ecuación de movimiento de Schrödinger en el potencial de todos los iones. Un estado de baja energía corresponde a orbitales fuertemente ligados que son afectados muy poco por la perturbación (estados que no intervienen en la formación de enlaces).

Las funciones de onda que describen a los estados electrónicos en las bandas se extienden a través del sólido, en

contraste con los orbitales atómicos que se encuentran localizados alrededor de los átomos y decaen exponencialmente conforme aumenta la distancia a los mismos. Los electrones más internos en un cristal están esencialmente localizados, prácticamente se puede considerar que sus energías y funciones de onda son las mismas que las de los átomos aislados.

Las bandas asociadas a las capas internas completas de los átomos originales tienen, en general, el número exacto de electrones que pueden tener de acuerdo al principio de exclusión de Pauli. Las bandas que serán de importancia en las propiedades de los sólidos a estudiar son, a temperatura $T = 0K$, la última banda totalmente ocupada que se define como banda de valencia y la primera banda vacía ó parcialmente ocupada que se denomina banda de conducción.

De acuerdo a la distribución de electrones en las bandas energéticas y a la naturaleza de las mismas, los sólidos se pueden clasificar en aislantes, semiconductores, y conductores (metales).

Aislantes

En un aislante el número de electrones en el cristal llena un número entero de bandas energéticas. Por arriba de estas bandas, energéticamente hablando, se tiene una serie de bandas completamente vacías. La brecha energética Δc que separa a la banda de valencia de la banda de conducción es tan grande que es virtualmente imposible, a temperaturas físicas realizables, excitar térmicamente a un número significativo de electrones de la parte superior de la banda de valencia a la parte inferior de la banda de conducción. No exhiben conductividad eléctrica ya que todas las bandas están ó completamente llenas ó completamente vacías. Debido al principio de exclusión de Pauli, nunca se puede dar una excitación electrónica dentro de una banda llena dado que todos los estados ya están ocupados. Su estructura de bandas se muestra en la figura 1.1a.

Semiconductores

Son materiales en los que la brecha energética Δc entre las

bandas de valencia y de conducción es bastante pequeña. Existe entonces una probabilidad considerable de que los electrones sean térmicamente excitados de los estados en la parte superior de la banda de valencia, a través de la brecha, a estados en la parte inferior de la banda de conducción. Cuando esto ocurre existe un número dado de electrones en la banda de conducción y un número

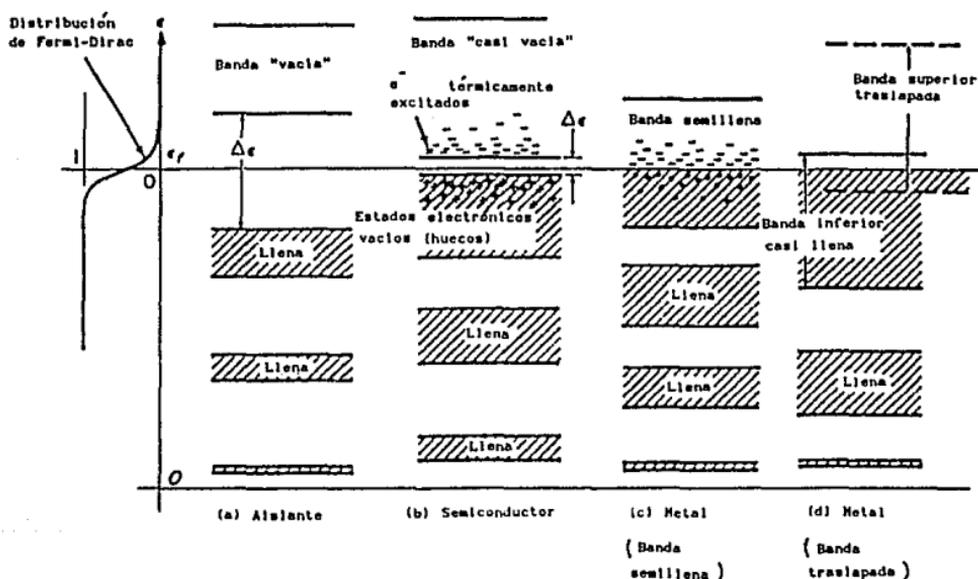


Figura 1.1 Diagrama esquemático de bandas de energía de a) un aislante, b) un semiconductor, c) un conductor metálico (banda semillena), d) un conductor metálico (banda traslapada).

dado de estados electrónicos vacíos que se dejaron en la banda de valencia que contribuyen al mecanismo de conducción: los primeros con conducción por electrones y los segundos con conducción por

huecos. La conductividad eléctrica de un semiconductor depende fuertemente del ancho de la brecha energética y de las fluctuaciones térmicas disminuyendo con el ancho de la brecha y aumentando con el incremento de la temperatura. Los valores de conductividad eléctrica⁽⁷⁾ para estos materiales van de alrededor de 10^{-6} a $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para una temperatura de 293K, mientras que los de conductividad térmica⁽⁸⁾ van de alrededor de 0.5 a 1.5 $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ para una temperatura de 300K. La estructura de bandas de este tipo de material se muestra en la figura 1.1b.

Conductores

Son aquellos materiales en los que no hay electrones suficientes para llenar la banda energética superior. Al quedar ésta, sólo parcialmente llena, un gran número de electrones se comportan como electrones libres sirviendo así como portadores. Su estructura se muestra en la figura 1.1c. Estos materiales tienen buena conductividad tanto térmica como eléctrica. Los valores de conductividad eléctrica⁽⁷⁾ de estos materiales varían en un intervalo de 10^3 a $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para una temperatura de 293K, mientras que la conductividad térmica⁽⁸⁾ oscila entre valores de 0.1 a 4 $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ para una temperatura de 300K. Sin embargo, existen materiales conductores que tienen sus bandas de valencia y de conducción semillenas. Lo que ocurre en estos materiales es que la última banda llena se traslapa con la primera vacía y los electrones pueden emigrar a estados en esta última. Lo que fué la última banda completamente ocupada tiene ahora estados vacíos y lo que era la primera banda completamente vacía está ahora parcialmente ocupada. Su estructura se muestra en la figura 1.1d.

1.2 SEMICONDUCTORES EN EQUILIBRIO

Un semiconductor cristalino tiene una estructura de bandas formada por la banda de valencia, completamente llena a temperatura cero, separada de la banda de conducción, completamente vacía a temperatura cero, por una brecha prohibida Δc angosta. Debido a que la probabilidad asociada a excitaciones térmicas tiende a cero conforme la temperatura se acerca al cero absoluto todos los semiconductores, en este límite, son aislantes. Análogamente, en principio, al aumentar suficientemente la temperatura todos los aislantes deberían presentar un comportamiento semiconductor, esto se observa experimentalmente siempre y cuando a esta temperatura no se vaporize el material.

Al ir elevando la temperatura algunos electrones de la banda de valencia acumularán suficiente energía térmica como para ser excitados a través de la brecha energética y pasar a la banda de conducción convirtiéndose así en electrones de conducción. Los estados electrónicos vacíos que se dejen atrás en la banda de valencia, mismos que se conocen como huecos, cargados positivamente contribuirán a la conducción.

Se denomina estados u orbitales de huecos a los orbitales vacantes en una banda. Se puede tener conducción en bandas que van desde estar casi vacías a estar casi llenas. La conducción en una banda casi vacía se efectúa por electrones. Para una banda que esté casi llena la conducción se efectúa gracias al movimiento de un número pequeño de estados desocupados, i.e., los huecos que se comportan como partículas de masa y carga positivas. Si la banda está totalmente ocupada salvo por un electrón faltante de un estado \mathcal{E} cualquiera, se dice que el estado \mathcal{E} está ocupado por un hueco. En la Fig.1.2. se muestra un diagrama esquemático del movimiento de un hueco en un campo eléctrico aplicado.

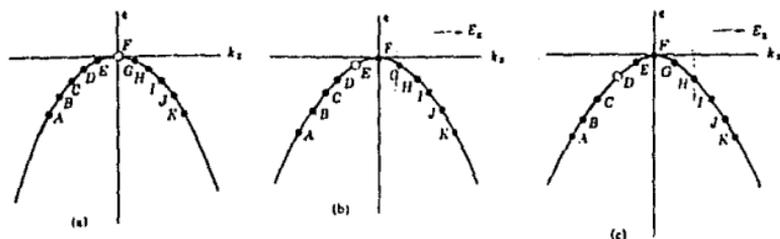


Figura 1.2 a) Cuando $t=0$ todos los estados en la parte superior de la banda menos F están ocupados. b) Al aplicar un campo E_x en la dirección $+x$ los electrones efectúan transiciones en la dirección $-k_x$ moviendo al hueco al estado E. c) Al cabo de otro intervalo los electrones se han desplazado más en la misma dirección y el hueco ocupa ahora el estado D.

En semiconductores covalentes, como carbón, silicio y germanio, cuyos cristales presentan una estructura tipo diamante, el mecanismo de conducción tanto por electrones como por huecos se efectúa como se describe a continuación. Cuando se agrupan N átomos para formar un cristal los niveles atómicos ns y np (donde $n=2, 3, 4$ para C, Si y Ge, respectivamente) se ensanchan formando las bandas energéticas con $2N$ y $6N$ estados, respectivamente. Conforme la separación interatómica disminuye este ensanchamiento se vuelve más pronunciado hasta que eventualmente se superponen. El carácter s y p de los estados electrónicos en la banda de valencia se pierde con la superposición de las bandas ns y np . Como consecuencia las funciones de onda de los electrones son una mezcla de las funciones de onda s y p . El continuo de los niveles ns y np se vuelve a separar en dos bandas al llegar al valor de

equilibrio a de la distancia de separación. Entre las bandas aparece una brecha energética de ancho Δc , sólo que en esta ocasión cada banda contiene $4N$ estados (Ver Fig.1.3). Debido a que la estructura electrónica de los elementos del grupo IV es de la forma $[coraza]ns^2np^2$ se tienen $4N$ electrones de valencia disponibles que llenan exactamente la banda de valencia del cristal. El ancho de la brecha energética es de 5.4, 1.1, y 0.72 eV para el C, Si y Ge, respectivamente.

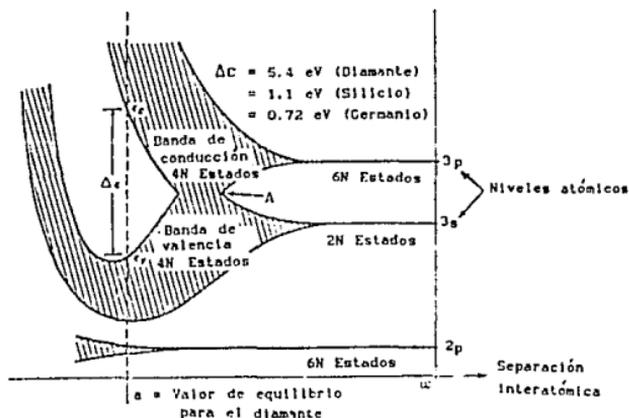


Figura 1.3. Bandas que surgen de los estados atómicos de la coraza, 3s y 3p del silicio como función de la distancia de separación interatómica.

1.2.1 CLASIFICACION DE SEMICONDUCTORES

Semiconductores Intrínsecos

Al semiconductor en el que los huecos y los electrones se forman únicamente debido a excitaciones térmicas a través de la brecha energética Δc se le denomina semiconductor intrínseco. Las concentraciones de portadores intrínsecos de carga son iguales ya que la excitación térmica de un electrón creará un y sólo un hueco. A la conductividad que surge en estos semiconductores

debido a los portadores de carga antes mencionados se le denomina conductividad intrínseca. En la Fig. 1.4 se resalta la diferencia entre un semiconductor intrínseco cuando la masa efectiva de los electrones m_n^* y la de los huecos m_p^* es igual y cuando la masa efectiva de los huecos es mayor que la de los electrones.

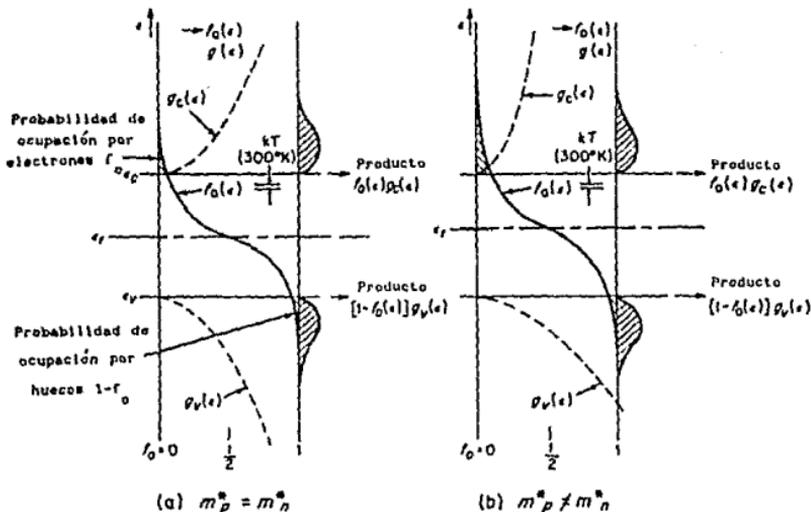


Figura 1.4 La función de distribución, el nivel de Fermi, la función de densidad de estados y las poblaciones de electrones y huecos para un semiconductor intrínseco donde a) $m_p^* = m_n^*$ y b) $m_p^* > m_n^*$

Semiconductores Extrínsecos

Un semiconductor extrínseco se forma introduciendo impurezas sustitucionales en cristales puros de semiconductores intrínsecos, por ejemplo en silicio ó germanio. Estas impurezas ocuparán sitios de la red que normalmente estarían ocupados por los átomos propios del semiconductor. Es claro que en un semiconductor de este tipo también se tienen portadores de carga

producto de excitaciones térmicas de la red, pero lo que caracteriza a un semiconductor extrínseco es que la mayoría de sus portadores de carga se originan gracias a los átomos de impureza introducidos en el cristal puro. La introducción de las impurezas trae como consecuencia, entre otras cosas, la aparición de niveles dentro de la brecha energética muy cercanos a las bandas ($\approx kT$) cuya naturaleza y características serán discutidas más adelante. A la componente de la conductividad eléctrica que surge de los átomos de impureza se le denomina conductividad extrínseca y en general el aumento de la misma en el semiconductor será directamente proporcional a la concentración de impurezas y a la temperatura.

Dentro de esta clase de semiconductores se puede hablar de dos tipos en especial, semiconductores tipo-n y semiconductores tipo-p. La diferencia⁽⁹⁾ se ilustra en la Fig.1.5.

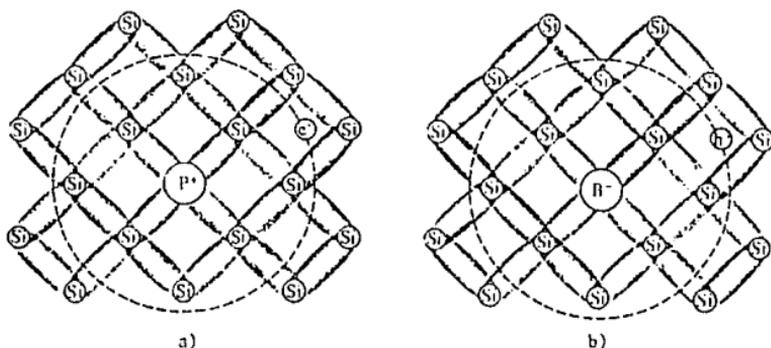


Figura 1.5 Representación bidimensional de parte de un cristal de silicio. a) Semiconductor tipo-n, en el que se ha introducido una impureza donante del grupo V, i.e., fósforo y b) semiconductor tipo-p, en el que se ha introducido una impureza aceptora del grupo III, i.e., boro.

Semiconductores tipo-n

Son los formados a partir de la introducción de elementos del grupo V de la tabla periódica (N, P, As, Sb) en cristales puros

del grupo IV. Los átomos del grupo V tienen cinco electrones de valencia y cuatro de éstos se utilizan para formar los enlaces covalentes entre pares de electrones con los átomos vecinos del cristal. El quinto electrón se encuentra ligado al átomo impureza pero la agitación térmica de la red puede ocasionar que sea ionizado a temperaturas ordinarias. Esto último se debe a que el electrón ocupa un nivel muy cercano ($\approx kT$ por debajo) a la banda de conducción y por tanto es fácilmente excitado a la misma. Esto crea un electrón de conducción adicional y convierte al átomo impureza en un ión positivo ligado a sus cuatro átomos vecinos. En los cristales con este tipo de envenenamiento los portadores de carga mayoritarios son electrones; es decir, el número de electrones es mayor que el número de huecos y de aquí que se les llame semiconductores tipo-n, negativos. Es frecuente llamar a los átomos sustitucionales del grupo V átomos ó impurezas donantes ya que aportan un electrón adicional.

Semiconductores tipo-p

En este caso las impurezas son átomos del grupo III de la tabla periódica (B, Al, Ga, In) y se introducirán sustitucionalmente en cristales puros del grupo IV. Como estos átomos sólo tiene tres electrones de valencia éstos se utilizan para formar los enlaces covalentes con tres de sus vecinos más próximos. Ahora bien, el enlace con el cuarto átomo vecino carece de un electrón. Se puede pensar entonces que se tiene un hueco incorporado en la estructura del enlace covalente formado con la impureza. Este hueco podrá viajar alejándose de la impureza ya que un electrón perteneciente a un enlace covalente vecino puede emigrar hacia el sitio de la impureza y completar el cuarto enlace. El hueco se asocia entonces al átomo vecino del cual provino el electrón. Esto deja al átomo de impureza como un ión negativo ligado a sus vecinos. La energía requerida para la migración de un hueco es equivalente a la necesaria para la ionización de un electrón en los semiconductores tipo-n. En este tipo de semiconductores los portadores de carga mayoritarios son los huecos, ya que existen más huecos que electrones y es por esto que se les llama semiconductores tipo-p, positivos. En este caso a las impurezas sustitucionales del grupo III se les denominará

átomos ó impurezas aceptores.

Semiconductores Compensados

Si se tiene un material donde el número de donantes y aceptores es igual, el material se comporta exactamente como un semiconductor intrínseco en lo que se refiere a poblaciones de electrones y huecos, pero presentan una conductividad más alta. Se dice entonces que bajo estas condiciones las impurezas de tipo n y p están completamente compensadas y es a este tipo de semiconductores a los que se les denomina semiconductores compensados.

1.2.2 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

El tratamiento estadístico correspondiente a los portadores intrínsecos de carga se da en términos de la función de distribución de Fermi-Dirac y de las funciones de densidad de estados para las bandas tanto de conducción como de valencia.

La expresión para el número de electrones dn_0 (por unidad de volumen, contenidos en un intervalo de energía dc alrededor de ϵ) en la banda de conducción está dada por

$$dn_0 = f_0(\epsilon) g_c(\epsilon) d\epsilon \quad 1.3$$

donde:

f_0 es la distribución de Fermi en equilibrio,

$$f_0(\epsilon) = 1 / [1 + \exp(\epsilon - \epsilon_f) / kT], \quad 1.4$$

g_c es la densidad de estados (utilizando la aproximación de electrón libre)⁽¹⁰⁾,

$$g_c(\epsilon) = (8\sqrt{2}\pi / h^3) m_p^{3/2} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c}. \quad 1.5$$

Esta expresión (Ec.1.3) es válida tanto para semiconductores intrínsecos como para semiconductores extrínsecos. Si la energía de Fermi se encuentra dentro de la brecha energética y alejada de la banda de conducción por varias unidades de kT (i.e., $\epsilon_c - \epsilon_f \gg kT$) podemos trabajar con la aproximación de Boltzmann. Debido a que la brecha energética Δc generalmente es del orden de 1eV y el valor de kT a temperatura ambiente (300 K) es del orden de 0.025 eV , el factor exponencial en el denominador de la función de Fermi es mayor que la unidad para todas las energías pertenecientes a la banda de conducción, y se puede tomar $f_0(\epsilon)$ como

$$f_0(\epsilon) \approx \exp\{ - (\epsilon - \epsilon_c) / kT \}, \quad 1.6$$

que es la aproximación de Boltzmann. Esta aproximación es válida siempre que no se esté trabajando en los límites de temperaturas muy bajas ó de muy altas concentraciones de impurezas.

Sustituyendo la expresión 1.6 en la Ec.1.3 e integrando de ϵ_c , la energía correspondiente al fondo de la banda de conducción, a ∞ se llega a que el número total de electrones de masa efectiva n_n^* por unidad de volumen en la banda de conducción está dado por la expresión:

$$n_n^* = 2(2\pi n_n^* kT/h^2)^{3/2} \exp\{ - (\epsilon_c - \epsilon_f) / kT \}. \quad 1.7$$

Al igual que para los electrones en la banda de conducción en lo que se refiere a los huecos, la expresión para el número de éstos dp_0 , por unidad de volumen y por intervalo de energía $d\epsilon$ alrededor de ϵ contenidos en la banda de valencia de cualquier semiconductor estará dado por

$$dp_0 = f_{p0}(\epsilon) g_v(\epsilon) d\epsilon, \quad 1.8$$

donde $f_{p0}(\epsilon) = 1 - f_0(\epsilon)$ es la probabilidad de que un estado cuántico de energía ϵ esté desocupado (i.e., asociándole un hueco). En este caso también es válida la aproximación de Boltzmann de modo que $f_{p0}(\epsilon)$ toma la siguiente forma:

$$f_{p0}(\epsilon) \approx \exp\{ - (\epsilon_f - \epsilon) / kT \}. \quad 1.9$$

Para la densidad de estados (utilizando nuevamente la aproximación de electrón libre) la expresión correspondiente es

$$g_v(c) = 8\sqrt{2}\pi/h^3 m_p^{*3/2} \sqrt{c_v - c} \quad 1.10$$

y substituyendo estas dos últimas expresiones en la Ec.1.8 e integrando, en este caso de $-\infty$ a c_v , la energía más alta de la banda de valencia, se llega finalmente a que el número de huecos de masa efectiva m_p^* por unidad de volumen en la banda de valencia es

$$p_o = 2(2\pi)m_p^* kT/h^2)^{3/2} \exp[-(c_f - c_v)/kT]. \quad 1.11$$

La cantidad $n_1^2(T) = n_o p_o$ es de interés ya que muestra en forma clara la dependencia de las concentraciones de huecos y electrones en un semiconductor intrínseco, con la energía y con el ancho de la brecha energética. En un semiconductor intrínseco se cumple que $n_o = p_o = n_1(T)$ dado que las concentraciones de huecos y electrones son iguales. Calculando el valor de $n_1(T)$ se obtiene

$$n_1(T) = 2(2\pi(m_p^* m_n^*))^{1/2} kT / h^2)^{3/2} \exp(-\Delta c/2kT), \quad 1.12$$

donde $\Delta c = c_c - c_v$. De aquí es claro que el aumento ó disminución en la concentración de portadores de carga en un semiconductor intrínseco es proporcional a la temperatura e inversamente proporcional a la exponencial del tamaño de la brecha energética Δc . Al igualar las expresiones para p_o y n_o (Ec 1.7 y 1.11) se obtiene la expresión para la energía de Fermi en un semiconductor intrínseco

$$c_{f1} = 1/2 (c_v + c_c) + kT \ln(m_p^*/m_n^*)^{3/4}. \quad 1.13$$

En un semiconductor intrínseco la energía de Fermi se localiza exactamente en el punto medio de la brecha energética a $T=0K$ cuando las masas efectivas de los electrones y huecos en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, sean iguales. Si estas masas no son iguales el nivel de Fermi se desplaza ligeramente hacia una u otra banda. Con $m_n^* < m_p^*$ se desplaza hacia

la banda de conducción, mientras que con $n_n^* > m_p^*$ se desplaza hacia la banda de valencia. Este desplazamiento está dado por el segundo término de la Ec. 1.13.

En semiconductores extrínsecos se considera que los electrones con los que contribuyen los átomos donantes se originan a partir de estados donantes localizados. Estos se encuentran en la brecha energética prohibida, algunas centésimas de electrón-volt por debajo de la banda de conducción y a estos niveles se les conoce como niveles donantes. Análogamente se considera que los huecos generados por los átomos aceptores se crean cuando los electrones que normalmente ocupan los estados superiores de la banda de valencia son promovidos a niveles inicialmente vacíos, conocidos como niveles aceptores que se encuentran energéticamente a unas centésimas de electrón-volt por arriba de la banda de valencia.

La probabilidad de ocupación asociada con los estados donantes no es simplemente la función de distribución de Fermi (Ec. 1.4) con $\epsilon = \epsilon_d$ ya que es necesario tomar en cuenta la degeneración de espín de niveles donantes; es decir, a cada nivel donante se le asocian dos estados cuánticos correspondientes a las dos orientaciones posibles de espín del electrón. Tomando en cuenta este hecho se llega a una nueva expresión para determinar el número de electrones por unidad de volumen n_d (i.e., concentración de donantes no ionizados) que ocupan los niveles donantes

$$n_d = N_d / (1 + (1/2) \exp(\epsilon_f - \epsilon_d)/kT), \quad 1.14$$

donde N_d es la concentración de átomos donantes y ϵ_d es la energía de los niveles donantes. De manera similar se llega a que la expresión para el número de huecos p_a asociados a una impureza aceptante (i.e., densidad de sitios aceptores no ionizados) está dada por

$$p_a = N_a / (1 + (1/2) \exp(\epsilon_f - \epsilon_a)/kT), \quad 1.15$$

donde N_a es la concentración de átomos aceptores y ϵ_a es la energía de los niveles aceptores. En la aproximación de Boltzmann

estas dos últimas expresiones quedan

$$n_d = 2N_d \exp\left[-(e_d - e_f)/kT\right] \quad 1.16$$

y

$$p_a = 2N_a \exp\left[-(e_f - e_a)/kT\right]. \quad 1.17$$

En un semiconductor en equilibrio el cristal completo tiene que ser eléctricamente neutro. Esto implica que por cada electrón libre debe haber, ya sea un hueco térmico ó un ión donante cargado positivamente y análogamente por cada hueco libre un electrón térmico ó un ión aceptor cargado negativamente. Esto se expresa en términos de las cantidades anteriormente deducidas como sigue

$$p_o + (N_d - n_d) = n_o + (N_a - p_a). \quad 1.18$$

En la aproximación de Boltzmann las concentraciones de donantes y aceptores no ionizados son despreciables, de modo que la Ec. 1.18 se convierte en

$$p_o + N_d = n_o + N_a. \quad 1.19$$

La energía de Fermi se puede obtener de esta última expresión substituyendo en ella los valores ya deducidos para p_o y n_o así como la correspondiente a e_{f1} (Ec. 1.13). Esto da como resultado final

$$e_f = e_{f1} + kT \sinh^{-1} \left[(N_d - N_a) / 2n_i \right]. \quad 1.20$$

Esto implica que en el primer caso el nivel de Fermi está varias unidades de kT por debajo de e_d y en el segundo caso que está varias unidades de kT por arriba de e_a . En la figura 1.6 se muestran las posiciones relativas de los extremos de las bandas y de los niveles de Fermi extrínseco e intrínseco para semiconductores tipo-n y tipo-p.

La Ec. 1.20 da el nivel de Fermi para un semiconductor extrínseco en el intervalo en el que se satisface la aproximación de Boltzmann y cuando se considera que las impurezas donantes y

El signo positivo se usa para material tipo n ($N_d > N_a$), mientras que el signo negativo se usa para el material tipo p ($N_d < N_a$). Se dice que un material semiconductor de este tipo es fuertemente extrínseco, y el intervalo de validez de la expresión de la Ec. 1.21 se denomina intervalo extrínseco.

Centros de Recombinación

El conocimiento de los procesos de recombinación es esencial para el estudio y comprensión tanto de fotoconductividad como de luminiscencia, así como de los dispositivos semiconductores. El proceso consiste en la recombinación de un electrón con un hueco desapareciendo el par electrón-hueco.

Los estados de los niveles donantes conocidos también como trampas para electrones se caracterizan por el hecho de que un electrón libre capturado en una trampa desocupada será térmicamente reexcitado a la banda de conducción antes de atrapar un hueco libre. Análogamente los estados de los niveles aceptores conocidos también como trampas para huecos se caracterizan por el hecho de que un hueco libre capturado en una trampa para huecos (ocupada por un electrón) será térmicamente reexcitado a la banda de valencia antes de atrapar un electrón libre. Los estados de trampas están en contacto térmico ya sea con la banda de conducción ó con la banda de valencia; es decir, su ocupación está relacionada con la ocupación de la banda de conducción (ó de valencia) a través del factor de Boltzmann correspondiente. Para las trampas de electrones el factor de Boltzmann está dado por la expresión

$$\exp \left[\frac{c_{tn} - c_c}{kT} \right] \quad 1.22$$

donde c_{tn} es el nivel energético del estado donante en cuestión. De la misma forma el factor de Boltzmann para las trampas de huecos está dado por la expresión

$$\exp \left[\frac{c_{tp} - c_v}{kT} \right] \quad 1.23$$

donde nuevamente c_{tp} es el nivel energético del estado aceptor en

cuestión.

Denotando por ρ_r a la densidad de centros no ocupados por electrones (i.e., ocupados por huecos) y por n_r la de centros ocupados por electrones se define a los estados de recombinación como los estados ρ_r y n_r . Un electrón libre capturado por alguno de los estados ρ_r (convirtiéndolo en un estado n_r) capturará un hueco libre antes de ser térmicamente reexcitado a la banda de conducción. De igual forma un hueco libre capturado en alguno de los estados n_r (convirtiéndolo en un estado ρ_r) capturará un electrón libre antes de ser térmicamente reexcitado a la banda de valencia. Desde el punto de vista del centro la recombinación es un proceso de dos etapas en donde primero se atrapa un electrón y después un hueco ó viceversa.

Los centros de recombinación se localizan tan alejados de los extremos de las bandas que la excitación térmica a los extremos de las mismas es despreciable en comparación con la rapidez de captura cinética de electrones y huecos. Por el contrario los estados de trampas para electrones y huecos se localizan lo suficientemente cerca de los extremos de las bandas que el intercambio térmico de electrones y huecos con el extremo de la misma excede por mucho la rapidez de captura de portadores del extremo de la banda opuesta. Los electrones ó huecos atrapados en estados de trampas no tienen un acceso directo a los centros de recombinación debido a que los estados discretos en la zona prohibida están ubicados en sitios físicamente diferentes, separados unas cuantas distancias interatómicas. Esta diferencia cualitativa entre centros de recombinación y los estados de trampas se muestra en la Fig.1.7. La explicación cuantitativa se puede dar utilizando los niveles de Fermi (en estado de equilibrio) como indicativos.

Dado que hay una cantidad considerable de estados esparcidos en el interior de la brecha energética es necesario contar con un mecanismo para distinguir de manera cuantitativa entre las trampas y los centros de recombinación; es decir, un nivel energético en el que el electrón tenga la misma probabilidad de ser excitado a la banda de conducción que de capturar un hueco libre. A este nivel se le denomina nivel de demarcación para el electrón y es tal que los estados que se encuentren energéticamente por arriba

de él actuarán como trampas y los que se encuentren por debajo de él como centros de recombinación.

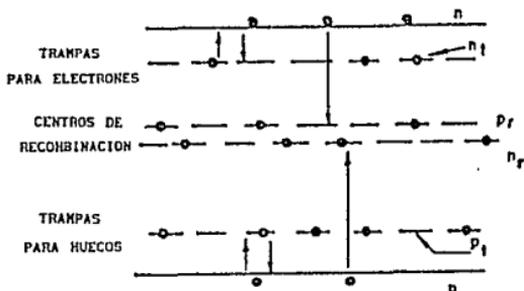


Figura 1.7 Representación esquemática de los diferentes tipos de estados presentes en la brecha energética.

Basándose en el ritmo de excitación térmica de un electrón hacia la banda de conducción y en la probabilidad de que un electrón excitado energéticamente a la banda de conducción pase a la misma, se obtiene que el nivel de demarcación electrónico D_n está dado por la expresión⁽¹¹⁾:

$$|D_n - c_c| = |c_{fn} - c_c| + kT \ln[n_r/\rho_r], \quad 1.24$$

donde c_{fn} es el nivel de Fermi en equilibrio para electrones que se define como el nivel de Fermi consistente con la densidad de electrones en la banda de conducción. La Ec.1.24 dice que, a primer orden, el nivel de demarcación está localizado al nivel de equilibrio de Fermi c_{fn} . A segundo orden este nivel está desplazado del nivel de Fermi por el término de corrección $kT \ln[n_r/\rho_r]$.

De manera análoga se define el nivel de demarcación para huecos D_p que está dado por la expresión:

$$|D_p - c_v| = |c_{fp} - c_v| - kT \ln[n_r/\rho_r], \quad 1.25$$

donde c_{fp} es el nivel de Fermi en equilibrio para huecos que se

define como el nivel de Fermi consistente con la densidad de huecos en la banda de valencia. Nuevamente, el nivel de demarcación para huecos coincide en una primera aproximación con el nivel de Fermi en equilibrio para huecos. En una segunda aproximación se ve desplazado de dicho nivel en una cantidad igual y en la misma dirección que el nivel de demarcación para electrones (Ec.1.24) de su nivel de Fermi. Cuando los niveles de demarcación se ven desplazados de su nivel de Fermi se conserva el mismo espacio entre ellos que entre sus respectivos niveles de Fermi.

Los estados ubicados en D_n (Ver Fig.1.8) juegan tanto el papel de trampas como el de centros de recombinación ya que un electrón en esta posición tiene la misma probabilidad de ser térmicamente excitado a la banda de conducción que de capturar un hueco libre.

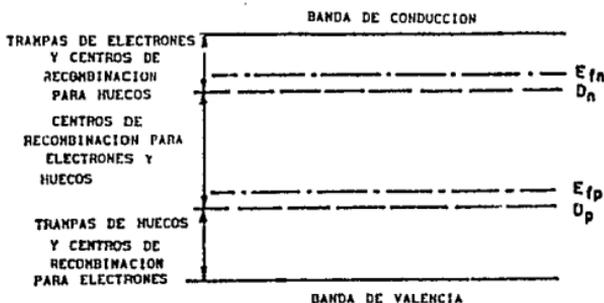


Figura 1.8 Niveles de demarcación. Cuando $n_p \gg p_p$.

Los estados situados por encima de D_n tienen un comportamiento predominante de trampas debido a que el ritmo de intercambio térmico con la banda de conducción aumenta exponencialmente por el factor de Boltzmann (Ec.1.22) a un ritmo de 100 por un desplazamiento de 0.1eV encima de D_n . Como la probabilidad de atrapar un hueco no cambia con este desplazamiento

de nivel, por cada 100 veces que un electrón cae en uno de estos estados de la banda de conducción, es reexcitado a la misma 99 veces. Los estados ubicados por encima de D_n están en contacto térmico con la banda de conducción y su ocupación está dada por la función de Fermi centrada en ϵ_{fn} .

Para los estados que se encuentran 0.1 eV por debajo de D_n el ritmo de excitación térmica a la banda de conducción es tan sólo un 1% del ritmo de captura de huecos libres. De modo que el proceso cinético de captura de huecos libres es el papel dominante de los estados ocupados electrónicamente contenidos entre D_n y D_p . Los electrones que caigan en cualquier estado vacío entre D_n y la banda de valencia formarán parte del llamado "tráfico recombinatorio".

Con un argumento similar se concluye que los estados ubicados entre D_p y la banda de valencia actúan predominantemente como trampas para huecos y su ocupación está dada por la función de Fermi centrada en ϵ_{fp} . El papel dominante de los estados ocupados por huecos entre D_n y D_p es la captura de electrones libres. Los huecos que caigan en cualquier estado electrónicamente ocupado por encima de D_p formarán parte del llamado "tráfico recombinatorio".

De los argumentos anteriores se concluye que los estados de ocupación localizados entre D_n y la banda de conducción y los localizados entre D_p y la banda de valencia están gobernados por sus respectivos niveles de Fermi en equilibrio y su carácter es predominantemente de trampas. Los estados de ocupación localizados entre D_n y D_p están gobernados por procesos cinéticos de captura de electrones y huecos libres y su ocupación es uniforme; es decir, la misma para todas las energías contenidas entre D_n y D_p . Los estados localizados en este intervalo son predominantemente centros de recombinación.

1.3 EL SILICIO

1.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL SILICIO

El silicio cristalino es un semiconductor con estructura de diamante; es decir, dos estructuras f.c.c. intercaladas, desplazadas una de la otra a lo largo de la diagonal del cubo, una distancia igual a $1/4$ de la longitud de dicha diagonal. Esta estructura se muestra en la figura 1.9, donde las líneas que conectan a los átomos de la red representan enlaces covalentes de pares electrónicos con una distribución tetraédrica alrededor de cada átomo. El enlace de la estructura de diamante se puede entender también pensando en la configuración de los elementos tetravalentes. Todos los elementos del grupo IV tienen una configuración de valencia s^2p^2 y el silicio en particular $3s^23p^2$.

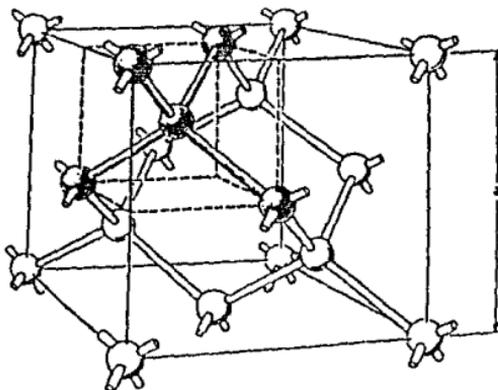


Figura 1.9 Estructura cristalina del silicio donde se indica la coordinación tetraédrica.

El proceso de formación de los enlaces se piensa como una promoción de un electrón s a un estado p para formar híbridos sp^3 . Esto explica la naturaleza del enlace ya que los orbitales híbridos sp^3 forman patrones de enlace tetraédrico que coinciden con la simetría encontrada en la estructura de diamante. La interpretación de éste fenómeno desde el punto de vista de bandas se muestra en la Fig.1.3.

1.3.2 ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL SILICIO

En la Fig.1.10 se muestra la estructura de banda del c-Si a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ de la red recíproca donde se observa que la energía mínima de la banda de conducción no corresponde a un valor de $k=0$. En la Fig.1.11 se observa que la banda de conducción tiene seis mínimos simétricamente relacionados en puntos localizados a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$ (como al 20% de la frontera de zona). En la vecindad de estos mínimos las superficies de energía constante son elipsoides prolatos de revolución situadas alrededor de los ejes $\langle 100 \rangle$.

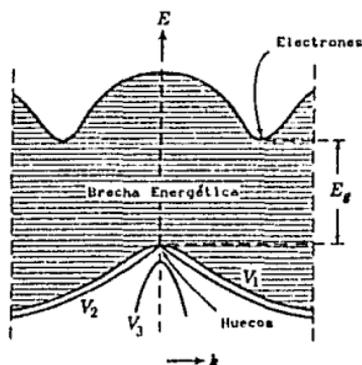


Figura 1.10 Representación esquemática de la estructura de bandas en Si a lo largo del eje $\langle 100 \rangle$.

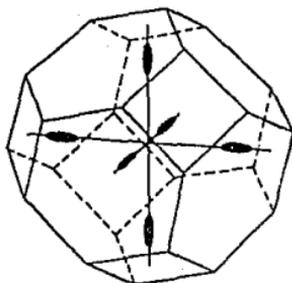


Figura 1.11 Superficies de energía constante cerca del mínimo de la banda de conducción. Hay seis elipsoides relacionados simétricamente.

Escogiendo alguno de estos mínimos como origen, las superficies de energía constante se pueden representar mediante la siguiente expresión

$$c(k) = \hbar^2 [(k_x^2 + k_y^2)/2m_t^* + k_z^2/2m_l^*], \quad 1.26$$

donde m_t^* y m_l^* son, respectivamente, la masa efectiva transversal y longitudinal del electrón. De experimentos de resonancia de ciclotrón⁽¹²⁾ se sabe que éstas tienen un valor de $0.19m$, la transversal y de $0.98m$, la longitudinal (con m la masa del electrón libre). Estos experimentos indican además que el valor máximo de energía para la banda de valencia ocurre cuando $k=0$ y que este máximo es común a dos bandas que coinciden en $k=0$ en concordancia con lo que se muestra en la Fig.1.10. Las superficies de energía constante, cerca de $k=0$, para estas dos bandas están deformadas y se representan por la expresión⁽¹²⁾

$$c(k) = -\hbar^2/2m [Ak^2 \pm (B^2 + C^2(k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2))^{1/2}] \quad 1.27$$

con A, B, y C constantes. Las raíces positiva y negativa

corresponderán, respectivamente, a las bandas de valencia más alta (V_1) y siguiente más alta (V_2). De la Fig.1.10 se observa que existe una tercera banda de valencia V_3 separada de las dos primeras. Se ha investigado esta separación y se ha llegado a la conclusión de que se debe a la interacción espín-órbita de los electrones. El máximo de esta banda se localiza ligeramente por abajo de él de las dos anteriormente mencionadas. Cerca del máximo de la banda V_3 las superficies de energía constante son esféricas. La diferencia energética entre la parte superior de la banda V_3 y la parte superior (común) de las bandas V_1 y V_2 se ha estimado en alrededor de 0.044 eV⁽¹³⁾.

En la Fig.1.12 se muestra la estructura de bandas del c-Si⁽¹⁴⁾. Se toma al máximo de la banda de valencia como la energía cero.

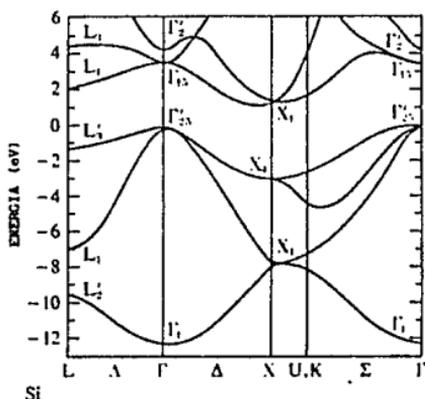


Figura 1.12 Estructura de banda del c-Si. Se toma como energía cero al máximo de la banda de valencia.

El silicio, al igual que la mayoría de los semiconductores formados por un solo tipo de átomos, presenta una brecha

energética indirecta. Sin embargo existen diferencias fundamentales entre la estructura de bandas del c-Si y otros semiconductores con estructura de diamante. Estas diferencias consisten en el ordenamiento de las bandas de conducción inferiores⁽¹⁵⁾, el cual se muestra en la Fig.1.12.

Para los semiconductores con estructura de diamante la densidad de estados de la banda de valencia se puede subdividir en tres regiones; en general esta banda tiene un ancho de 12 a 13 eV. Tomando como cero de energía la parte superior de la banda de valencia, la región comprendida entre -13 eV y -8 eV tiene un carácter predominantemente s que surge de los estados atómicos 3s del silicio. La región que abarca energías entre -8 eV y -4 eV es una región de transición con contribuciones tanto de estados s como de estados p. Por último se tiene la región comprendida entre -4 eV y 0 eV que es esencialmente de naturaleza p. Ver Fig.1.13

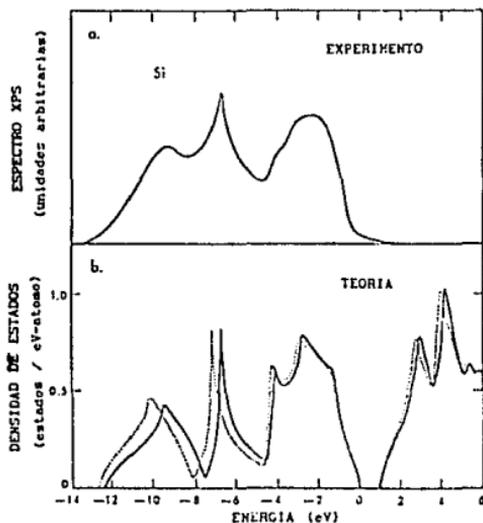


Figura 1.13 Densidades de estados a) experimental (espectro XPS) y b) teórica (E.P.M) para el c-Si.

La característica que denota a estas regiones espectrales es una reducción fuerte de la densidad de estados en comparación con la densidad promedio. La no-uniformidad en la densidad de estados surge de la hibridación entre los orbitales atómicos. Cualquier disrupción del medio de enlace cristalino introducirá estados en las regiones con una densidad de estados reducida.

De los mapas de densidad de carga obtenidos teóricamente y de los obtenidos con trabajos de rayos-X (Fig.1.14) se pone de manifiesto la existencia de una "carga de enlace" localizada a la mitad del camino que une a los dos núcleos de átomos de silicio, reminiscento de la naturaleza covalente del amarre. Se cree⁽¹⁵⁾ que esta carga de enlace es de vital importancia para mantener la estabilidad de la estructura tipo diamante, ya que minimiza la repulsión internuclear.

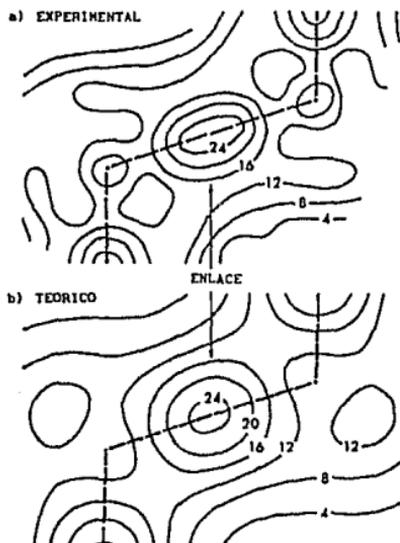


Figura 1.14 La densidad de carga de valencia para el silicio, a) experimental y b) teórica. Los espacios entre contornos se dan en unidades de electrones por volumen de celda unitaria.

CAPITULO 2

SISTEMAS DESORDENADOS

El objetivo del presente capítulo es enfatizar las diferencias y semejanzas estructurales entre los materiales cristalinos y amorfos enlazados tetraédricamente enfatizando la importancia dominante del orden de corto alcance. Para lograr este objetivo se hace, en primer lugar, una breve revisión de los conceptos de orden de corto y largo alcance. En segundo lugar se describen los tipos de desorden comunmente encontrados en estos sistemas poniendo énfasis en los que están presentes en silicio amorfo (a-Si). Por último se discuten algunos modelos de estructura electrónica para sistemas desordenados en general. Se discute el modelo básico de la estructura electrónica en semiconductores amorfos pudiéndose comparar con la estructura del c-Si que fué descrita en el Capítulo 1.

2.1 DESORDEN ESPACIAL

El desorden implica un orden defectuoso⁽¹⁶⁾; es decir, se caracteriza a los sistemas desordenados a partir de las desviaciones que presenta el material del ideal de orden que se tenga en mente. Se habla, en términos generales, de desorden espacial en el que se distinguen dos tipos: desorden celular y

desorden topológico. El primero se refiere a aquél donde aún se conserva la simetría translacional de la red salvo en un conjunto numerable de puntos aislados y el segundo a la falta total de periodicidad.

Antes de discutir los tipos de desorden arriba mencionados es útil definir lo que se conoce como orden de corto y largo alcance. Se entiende por orden de largo alcance (LRO) aquél que se extiende más allá de $10 \text{ \AA}^{(17)}$, mientras que el orden de corto alcance (SRO) es una especie de correlación entre primeros vecinos.

La diferencia central entre las teorías de orden de corto y largo alcance puede ser ilustrada con referencia a la Fig.2.1. Desde el punto de vista del orden de largo alcance la red está desordenada sin embargo desde el punto de vista del orden de corto alcance está ordenada. Casi todos los átomos tienen como primeros vecinos a una distribución de átomos de la otra especie lo que explica el orden de corto alcance.

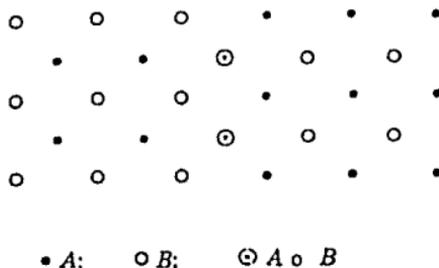


Figura 2.1 Se ilustra la diferencia entre el LRO y el SRO. Desde el punto de vista del primero la red está desordenada y desde el punto de vista del segundo está ordenada.

Orden de Corto Alcance

El SRO mide el grado en el que las posiciones de átomos vecinos están correlacionadas y se genera debido a interacciones de corto alcance entre átomos. Las correlaciones entre átomos vecinos no pueden ser ignoradas ya que a través de ellas se ponen

de manifiesto situaciones energéticamente favorables⁽¹⁶⁾.

Para que el SRO quede especificado es necesario conocer:

- i) El número y tipo de vecinos inmediatos
- ii) La separación de dichos vecinos del átomo de referencia
- iii) La distribución angular de dichos vecinos

En un estado completamente ordenado un tipo dado de átomos tiene un arreglo definido de átomos en las posiciones vecinas. El SRO se especifica⁽¹²⁾ dando la diferencia σ entre la fracción de átomos en un cascarón (que rodea al átomo en cuestión) que tengan el mismo arreglo que en el estado perfectamente ordenado y la fracción de átomos que no lo tienen. La cantidad σ valdrá uno para el caso completamente ordenado y cero para el caso completamente desordenado.

Otra forma de medir ó cuantificar este fenómeno es definiendo un parámetro de orden, introduciendo conceptos estadísticos. Como ejemplo se tiene al parámetro de correlación de vecinos más próximos Γ_{AB} que para aleaciones binarias (átomos A y B) se define como

$$\Gamma_{AB} = 1/2 P_{AB} - c_A c_B, \quad 2.1$$

donde c_i ($i = A, B$) representa la probabilidad de que cada sitio estuviese ocupado independientemente y donde P_{AB} , la probabilidad de que un enlace dado en la aleación binaria sea del tipo A-B, está dada por

$$P_{AB} = \lim_{N \rightarrow \infty} \{ N_{AB} / (1/2)zN \}. \quad 2.2$$

N_{AB} es el número total de enlaces tipo A-B (i.e., sitios vecinos de la red ocupados por diferente tipo de átomos) y N es el número de sitios, cada uno con z vecinos ligados por un total de $(1/2)zN$ enlaces. Como éste existen otros parámetros de orden entre los que se pueden mencionar el parámetro de SRO de Bethe, el parámetro de orden de Cowley, etc.

El efecto del ordenamiento local no tiene porque estar confinado a primeros vecinos. Lo que se hace entonces es definir la función de correlación más general $\Gamma_{ab}(R)$ como

$$\Gamma_{ab}(R) = 1/2 P_{AB}(R) - c_A c_B \quad 2.3$$

donde ahora R es la distancia entre pares de sitios de la red que están ocupados por un átomo A y un átomo B y P_{AB} es la fracción de todos los pares de sitios que estén ocupados por un átomo A y un átomo B.

La energía del sistema depende de la magnitud del parámetro de orden. Bajo ciertas condiciones en la evaluación de los parámetros de orden el solo hecho de minimizar la energía total no basta, debido a que se pueden tener muchas configuraciones con la misma energía. En tales circunstancias es necesario evaluar la energía libre en equilibrio a través de procesos estadísticos⁽¹⁶⁾.

Orden de Largo Alcance

El LRO mide el grado en el que las posiciones de los átomos en diferentes celdas de la red están correlacionadas. Al discutir el LRO es común dividir a la red en tantos sitios como átomos diferentes existen en el estado completamente ordenado.

En cristales en los que estén presentes en números iguales dos tipos de sitios, el LRO ϕ se define⁽¹⁸⁾ como la diferencia entre la probabilidad de que un átomo ocupe su propio sitio y la probabilidad de que el otro tipo de átomo ocupe el mismo sitio. El parámetro de orden así definido valdrá uno para el estado de un LRO completo y valdrá cero para un estado con ausencia total de LRO.

A pesar de que el concepto de LRO es intuitivamente claro, la primera dificultad matemática que surge es la de determinar la forma de ordenamiento más probable para un sistema con ciertas interacciones. Este problema no es trivial ya que depende de la naturaleza de las interacciones, la concentración de los constituyentes y de la geometría de la red cristalina subyacente.

En términos de parámetros estadísticos el LRO se define como

el límite de la función de correlación a largas distancias. En general se estudian parámetros del tipo

$$\Gamma_{\infty} = \lim_{R_{11'} \rightarrow \infty} \Gamma(R_{11'}) \quad 2.4$$

donde $\Gamma(R_{11'})$ se define, por ejemplo, como en la Ec.2.3. Si este límite es diferente de cero se tiene entonces LRO. En algunos casos el signo de la función $\Gamma(R_{11'})$ puede oscilar, lo cual en principio afectaría el límite de la Ec.2.4. Esto se resuelve con la magnitud

$$\Gamma_{\infty} = \lim_{R_{11'} \rightarrow \infty} |\Gamma(R_{11'})| \quad 2.5$$

que mide el grado de LRO.

2.1.1 TIPOS DE DESORDEN

En la figura 2.2 se muestra la clasificación de los tipos de desorden según Yonezawa *et al.*⁽¹⁹⁾

Desorden Celular

El desorden celular es aquél en donde aún se tiene una red cristalina pero ya no se puede decir con precisión que tipo de átomo ocupa cada sitio de la red; es típico de aleaciones sustitucionales y cristales mixtos. De acuerdo a la clasificación de desorden seguida en la Ref.[19], el desorden celular se puede dividir en :

- i) Desorden sustitucional
- ii) Desorden composicional
- iii) Desorden cuantitativo

CLASIFICACION DEL DESORDEN ESPACIAL

[I] Materiales Cristalinos

(Sistemas ordenados, sistemas periódicos, sistemas no-aleatorios)

[II] Materiales No-Cristalinos

(Sistemas desordenados, sistemas aperiódicos, sistemas aleatorios)

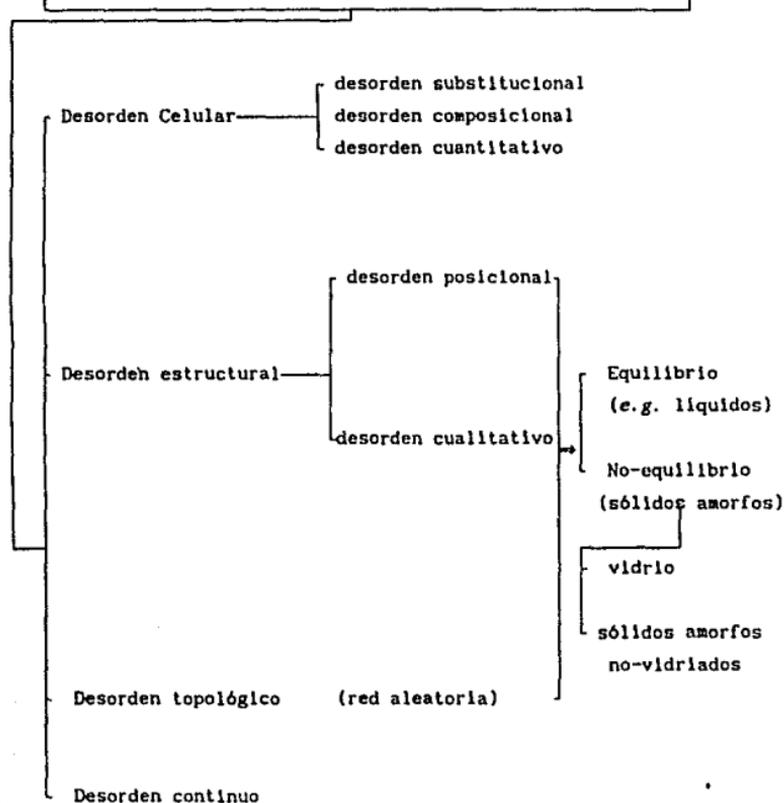


Figura 2.2 Clasificación de orden y tipos de desorden.

Al hablar de desorden celular se enfatiza la variación de las propiedades de celda a celda en una red topológicamente ordenada; es decir, aquella en la cual los puntos de la red son periódicos sin importar que átomos los ocupen. Es claro que en lo que se refiere a sistemas no-cristalinos (desordenados) como líquidos ó vidrio, no es posible utilizar todos los principios y teoremas que funcionan en el caso cristalino, dado que el efecto del desorden se manifiesta en el rompimiento de algún tipo de simetría, no existiendo la invariancia translacional de la red.

Sin embargo algunos sistemas desordenados presentan, al igual que los cristalinos, una estructura lo más compacta posible de acuerdo a las constricciones tanto geométricas como químicas. Análogamente, a como se definió la celda Wigner-Seitz se define ahora el llamado poliedro de Voronoi del sistema. En la figura 2.3 se muestran ambas construcciones.

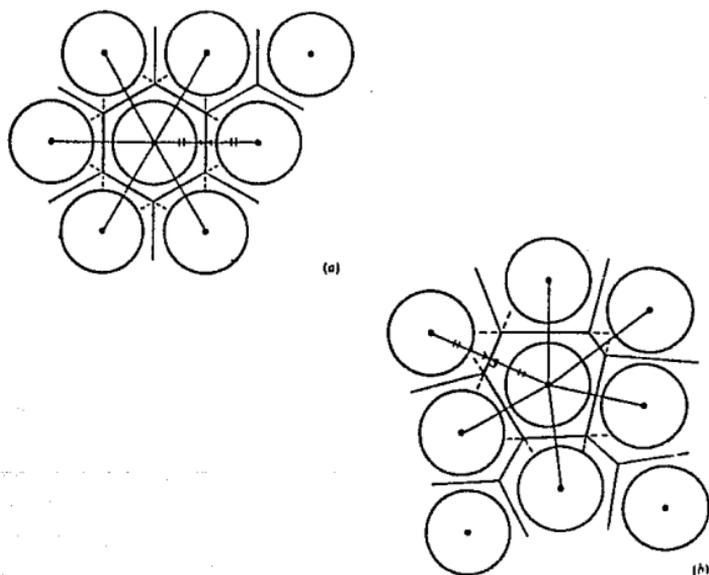


Figura 2.3 a) Celda Wigner-Seitz de una red regular. b) Poliedro de Voronoi de un sistema desordenado.

En el caso del poliedro de Voronoi ya no se tienen poliedros regulares idénticos, pero dado que cada uno contiene un átomo (ó molécula) esférico, éste no difiere demasiado de una celda Wigner-Seltz del mismo volumen. Los alrededores de cada átomo (ó molécula) en la fase desordenada pueden no ser tan diferentes de los que se tendrían en un material cristalino de aproximadamente la misma densidad.

Desorden Topológico

En sistemas con desorden topológico, por ejemplo, en semiconductores amorfos ya no se encuentran rastros de una red cristalina; es decir, en estos sistemas las posiciones de los átomos ya no son regulares.

Cuando en un material se destruyen las relaciones del tipo de la Ec.1.1 algunos parámetros físicos dejan de ser invariantes bajo el grupo translacional de la Ec.1.2; sin embargo ciertas cantidades observables permanecen suficientemente periódicas permitiendo así la identificación de los vectores de la red (1).

Para sistemas en los que el arreglo atómico no es una red ordenada se define un conjunto de vectores $\{R_i\}$ donde R_i se refiere a la posición del núcleo en el espacio real del i -ésimo átomo. El hecho de que el mapa de una función aleatoria contenga regiones muy similares, i.e., que se satisfaga la forma debilitada de la relación 1.1

$$F(r + R_i) \approx F(r), \quad 2.7$$

tiene serias consecuencias sobre sus propiedades estadísticas. Los valores permitidos de los vectores $\{R_i\}$ están limitados por la física de los átomos del sistema. Por ejemplo, en un sistema relativamente denso las interacciones e impenetrabilidades de los átomos ó iones afectan de manera decisiva el ensamble estadístico de los arreglos. El problema principal consiste en entender los efectos que las constricciones de empaquetamiento tienen sobre la distribución de probabilidad del conjunto $\{R_i\}$.

Sin embargo, cuando se trabaja ya sea con un solo sistema

extenso ó con un ensamble de sistemas similares en ausencia de orden topológico de largo alcance, la especificación de las coordenadas de N centros atómicos $\{R_i\}$ no es de mucha utilidad ya que N es un número indefinidamente grande. En estos casos lo que procede es representar las características principales de dicho conjunto a través de parámetros estadísticos. Se trabaja entonces con las funciones de distribución atómicas, o sea, las densidades de probabilidad normalizadas de uno, dos, etc., cuerpos. La función de distribución atómica mide la probabilidad de encontrar un arreglo dado de átomos relativa a todos los arreglos hipotéticamente posibles del mismo número de átomos contenidos en agrupaciones de la misma densidad promedio. Casi toda la evidencia de los arreglos atómicos se encuentra contenida en la función de distribución de pares, que debido a la homogeneidad espacial depende sólo del vector de separación relativa R_{12} entre los puntos 1 y 2. Para un cristal perfecto esta función consiste en

$$g(R_{12}) = n^{-1} \delta(R_{12} - l), \quad 2.8$$

o sea, una función δ por cada par de sitios de la red, donde n es la densidad promedio de átomos por unidad de volumen. En ausencia de orden topológico de largo alcance los picos de esta función se ensanchan formando en última instancia un continuo. Se define empíricamente el intervalo de orden local como la distancia a partir de la cual la función 2.8 es aproximadamente igual a 1. En algunos casos como, por ejemplo, en muestras microcristalinas la función de distribución 2.8 se promedia⁽²⁰⁾ sobre todas las direcciones de los vectores de la red (1). Como resultado se tiene una serie de cascarones esféricos concéntricos de radio igual a las longitudes de todos los posibles vectores de la red

$$g(R) = g(R_{12}) = n^{-1} N(l) \delta(R - l), \quad 2.9$$

donde $N(l)$ es el número de vectores de la red que tienen la misma longitud l (Fig. 2.4).

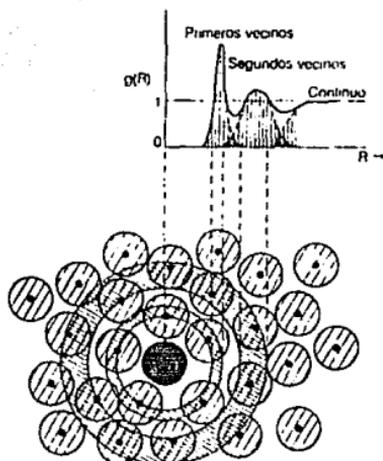


Figura 2.4 Características de la función de distribución radial en un material desordenado.

A esta función se le conoce como función de distribución radial (RDF) y su forma proporciona la evidencia estructural perteneciente al material. Esta función tiene ciertas características que pueden ser interpretadas físicamente. Debe valer cero para una distancia igual al diámetro del núcleo de un átomo y después aumentar de valor hasta llegar a un pico a una distancia dada R_0 , misma que se identifica con el radio de la primera capa de coordinación de átomos. El área bajo este pico es

$$z = \int_{1^{er} \text{ pico}} g(R) 4\pi R^2 dR \quad 2.10$$

y es el valor del número de coordinación de la estructura. Análogamente el siguiente pico proviene de la segunda capa de coordinación de los segundos vecinos y así sucesivamente. Ahora bien, en tanto los picos de esta función no se hayan ensanchado a grado tal que se forme un continuo, esta función describirá

adecuadamente al sistema desordenado.

Los sólidos vitreos ó vidriados no presentan ninguna cristalinidad aún en la escala microscópica más fina. Es común entonces suponer que la substancia resulta perfectamente homogénea e isotrópica dado que a escala atómica está desordenada topológicamente.

En lo que se refiere a los tipos de desorden de estructura debido a los enlaces, la red tetraédrica aleatoria es un tipo común de desorden topológico y se obtiene a partir de la red de diamante de una estructura cristalina de un elemento dado, variando el ángulo diedral y formando así una estructura rígida de enlaces tetraédricos sin el LRO. Este tipo de desorden se asocia en particular con el silicio y el germanio amorfos.

Los tipos de desorden encontrados en los materiales enlazados tetraédricamente se pueden clasificar en cuantitativo y topológico. El desorden cuantitativo se refiere a fluctuaciones del potencial causadas ya sea por fluctuaciones en la longitud de enlace, en el ángulo de enlace ó por la introducción de átomos de impureza. El desorden topológico se refiere a la estadística de anillos, o sea, variaciones en la topología de enlace causadas por fluctuaciones en el ángulo diedral.

Entre los semiconductores amorfos que más han sido estudiados se tiene a los materiales con enlaces tetraédricos como el a-Si. En estos materiales la coordinación tetraedral genera redes tridimensionales interconectadas. Una de las razones por las que los modelos estructurales son más fáciles de construir para semiconductores amorfos de enlaces tetraédricos es que los parámetros que describen las correlaciones atómicas en las conectividades aleatorias tridimensionales están restringidos. Es importante agregar que los sólidos amorfos no se encuentran nunca en un estado de equilibrio.

2.1.2 SEMEJANZAS Y DIFERENCIAS ENTRE MATERIALES CRISTALINOS Y AMORFOS

La diferencia más notable entre materiales cristalinos y amorfos es que el LRO característico de los primeros ya no está presente en los segundos. La presencia de la simetría translacional en un cristal, o sea, el LRO simplifica la descripción y entendimiento de las propiedades del mismo. La dificultad surge en los materiales amorfos ya que como se ha perdido el LRO el teorema de Bloch ya no es aplicable; es decir, k ya no es un buen número cuántico y la clasificación de estados por estructura de bandas $c(k)$ deja de ser útil. Sin embargo, a pesar de que en un principio se consideró la posibilidad de que las bandas y brechas energéticas fueran producto de un LRO, los trabajos de Joffe y Regel⁽²¹⁾ mostraron que las cantidades físicas de mayor importancia están determinadas principalmente por el SRO (i.e., por el enlace a distancias de segundos ó terceros vecinos). El SRO no difiere demasiado entre materiales cristalinos y amorfos.

A un nivel atómico las propiedades de los sólidos sean cristalinos ó amorfos están dominadas por consideraciones locales de valencia; es decir, el contorno cercano a un átomo está determinado por su valencia. Los electrones de valencia de átomos de Si tanto en a-Si como en c-Si son inducidos, por consideraciones energéticas, a formar orbitales híbridos sp^3 y enlaces covalentes en una estructura localmente tetraédrica. En el a-Si son los esfuerzos desarrollados durante la preparación de películas los que ocasionan que ciertos átomos formen ángulos de enlace no deseados, estén subcoordinados, ó formen enlaces en otras configuraciones locales de mayor energía.

En el a-Si las distancias de enlace tienen prácticamente el mismo valor que en el c-Si. En las muestras amorfas se encuentra una variación de $\pm 10^\circ$ en los ángulos de enlace, esto último debido

a que las modificaciones en los ángulos de enlace son más favorables energéticamente que las modificaciones en la longitud de enlace. La fuerza de restauración para desviaciones angulares es menor que la correspondiente a la elongación de enlaces por un factor de aproximadamente cinco⁽²²⁾.

Sin embargo la sola especificación del SRO no determina por completo la estructura de un semiconductor amorfo, se debe determinar además la conectividad de la estructura ó topología de la misma que tiene consecuencias importantes sobre los estados electrónicos.

En el a-Si se pueden tener anillos de cinco ó siete átomos que no están presentes en c-Si, así como anillos de seis miembros con configuración tipo "bote" que no se encuentran estadísticamente presentes en el material cristalino. En el c-Si sólo se presentan anillos de seis átomos con estructura tipo "silla" (Fig.2.5)⁽²³⁾. Todas estas variaciones afectan fuertemente la densidad de estados.

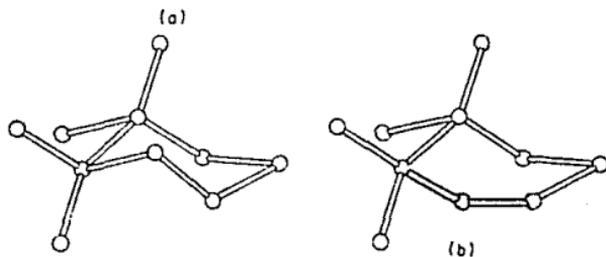


Figura 2.5 Algunos tipos de anillos presentes en a-Si. a) Anillo de seis átomos tipo "silla". b) Anillo de seis átomos tipo "bote".

Tanto para los materiales cristalinos como para los amorfos se pueden medir las mismas funciones de respuesta electrónica, por ejemplo, reflectividad, respuesta fotoeléctrica, función dieléctrica, etc. Más aún, en ciertos casos las características de las funciones de respuesta son las mismas para los correspondientes materiales amorfos y cristalinos.

Un objetivo de la teoría es por tanto calcular las diversas funciones de respuesta basándose en alguna imagen de los estados electrónicos. Cuando la probabilidad de efectuar una transición entre dos niveles energéticos ϵ_i y ϵ_f es independiente del valor tanto de ϵ_i como de ϵ_f , dependiendo sólo del valor de su diferencia, la estructura en la función de respuesta para el caso fotoeléctrico se atribuye a la densidad global de estados electrónicos $N(\epsilon)$ (DOS).

$$N(\epsilon) \propto \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i) \quad 2.11$$

Como se mencionó con anterioridad $N(\epsilon)$ es el número de estados electrónicos en el sistema con energía ϵ , por energía unitaria. Estas expresiones están bien definidas tanto en materiales cristalinos como en amorfos y en ambos casos la estructura y enlace del material determinarán el espectro de valores ϵ_i . En los experimentos de fotoemisión el espectro puede ser interpretado directamente en términos de $N(\epsilon)$.

Además de la densidad global de estados $N(\epsilon)$, la densidad local de estados (LDOS) $N_a(\epsilon)$ es de mucha utilidad. Esta última se define como

$$N_a(\epsilon) \propto \sum_i |\langle \phi_a | \psi_i \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_i) \quad 2.12$$

donde ϕ_a es un orbital localizado alrededor de un átomo ó enlace dado "a" y $\{\psi_i\}$ son los eigenestados del sistema. La ventaja de $N_a(\epsilon)$ es que contiene mucha información y es accesible teóricamente. $N_a(\epsilon)$ es la probabilidad de encontrar un electrón con energía ϵ localizado en el orbital ϕ_a ; es decir, la densidad de estados de un electrón cuando se encuentra cerca del sitio atómico "a".

De la comparación de los aspectos característicos de un espectro experimental ($N_a(\epsilon)$) con la densidad local de estados teórica ($N_a(\epsilon)$) se puede obtener información importante tanto de enlaces como de estructuras atómicas. Las razones por las que esto es de especial importancia en sistemas no-periódicos son: primero que los sistemas no-periódicos son más difíciles de

caracterizar estructuralmente necesitándose una sonda sensible que permita conocer algo de su estructura microscópica y segundo, que $N_a(\epsilon)$ es un observable bien definido.

2.2 DENSIDAD DE ESTADOS ELECTRONICOS

2.2.1 MODELO BASICO DE ESTRUCTURA ELECTRONICA EN SISTEMAS DESORDENADOS

El modelo de Mott⁽²⁴⁾ para la estructura electrónica de sistemas desordenados parte de un cristal perfecto con una sola banda aislada. El material desordenado se obtiene a partir de la incorporación de defectos en este cristal. Se observa que conforme aumenta el desorden la banda se vuelve más ancha y la naturaleza de las funciones de onda cambia (Fig.2.6).

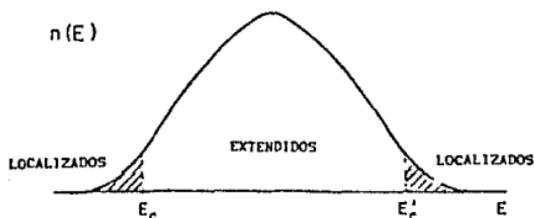


Figura 2.6 Modelo de la densidad de estados para una sola banda energética aislada en un material desordenado. Se tiene una banda de estados extendidos que se encuentran entre las energías ϵ_c y ϵ'_c , con colas de estados localizados en las áreas sombreadas.

El carácter de los estados cambia abruptamente de extendidos a localizados cuando la energía toma los valores ϵ_c y ϵ'_c , de modo

que para $c < c_c$ y $c_c' < c_c$ aparecen colas de estados localizados. En la región $c_c < c < c_c'$ a pesar de la pérdida del LRO, los estados se mantienen extendidos. En un estado extendido el electrón puede viajar de un extremo a otro del sistema aportando una contribución no nula a la conductividad⁽²⁵⁾; es decir, las funciones de onda ocupan todo el volumen. Sin embargo para los estados que se encuentran en las colas de las bandas, el efecto del desorden es más dramático ya que la amplitud de la función de onda es diferente de cero sólo en regiones finitas, cambiando el carácter de los estados de extendidos a localizados.

Los estados extendidos y localizados no pueden pertenecer simultáneamente al mismo valor de energía. Las energías c_c y c_c' se denominan bordes de movilidad y son las energías características que separan las regiones de estados localizados y extendidos. Conforme aumenta el desorden se crean más estados localizados y los bordes de movilidad se desplazan hacia el interior de la banda; cuando el desorden llega a un valor crítico los bordes de movilidad se traslapan y para cualquier valor de desorden mayor que este crítico todos los estados son localizados. Esta es la llamada transición de Anderson.

Modelo de Bandas. Semiconductores Amorfos

El modelo más sencillo utilizado en la descripción de semiconductores amorfos se muestra en la Fig.2.7. Se tiene una banda de valencia v con una cola de estados localizados (area sombreada) por encima de c_v y una banda de conducción c con una cola de estados localizados (area sombreada) por debajo de c_c .

Los estados ubicados entre los valores de c_v y c_c son localizados, los demás son extendidos. El intervalo entre las energías c_v y c_c actúa como un pseudobrecha y se define como la brecha de movilidad. Las energías c_v y c_c son bordes de movilidad ya que cerca de ellos la movilidad sufre una disminución de varios ordenes de magnitud (Fig.2.7b.). Los electrones y huecos que ocupan los estados extendidos ubicados en un intervalo de kT alrededor de los bordes de movilidad contribuyen a la conducción.

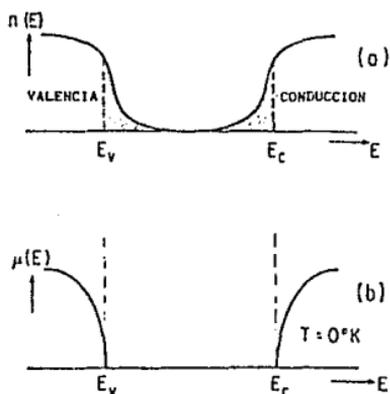


Figura 2.7 Modelo de bandas para un semiconductor amorfo. a) Los estados localizados (areas sombreadas) aparecen como colas de las bandas de conducción y de valencia. b) Se tiene una brecha de movilidad bien definida.

En semiconductores envenenados la idealidad de la estructura, i.e., el satisfacer los requerimientos de valencia locales, implica que la conectividad de la red varíe localmente conforme varía la valencia de los constituyentes. El consecuente aumento del desorden podría causar un comportamiento no-monotónico de la densidad de estados ó un ensanchamiento de las colas de las bandas, lo cual conduce a un continuo de estados de defectos dentro de la brecha de movilidad⁽²⁶⁾. Este es el llamado modelo CFO de Cohen-Fritzsche-Ovshinsky y su representación esquemática se muestra en la Fig.2.8.

En el modelo de Davis y Mott⁽²⁷⁾ la colas de estados localizados son más angostas y sólo se extienden unas décimas de eV hacia la brecha prohibida. Proponen la existencia de una banda de niveles compensados producto de defectos como amarres libres, vacancias, etc. ubicada cerca del centro de la brecha (Fig.2.9a). La Fig.2.9b muestra el modelo de Davis y Mott⁽²⁷⁾ modificado que consiste en suponer que la banda central se divide en dos

bandas, una donante y otra aceptora.

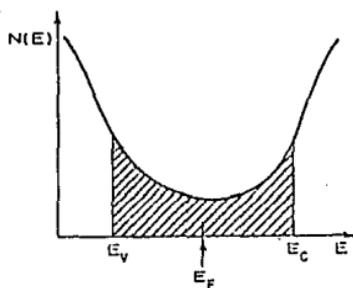


Figura 2.8 Diagrama esquemático de la densidad de estados en semiconductores amorfos. El modelo CFO.

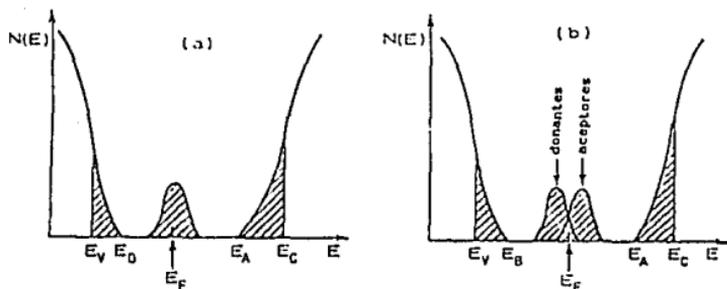


Figura 2.9 Diagrama esquemático de la densidad de estados en semiconductores amorfos. a) El modelo de Davis-Mott y b) El modelo de Davis-Mott modificado.

CAPITULO 3
ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL a-Si Y DEL a-Si:H
EVIDENCIA EXPERIMENTAL

Los semiconductores amorfos, como el a-Si, se preparan normalmente en forma de películas delgadas por un proceso de deposición atómica⁽²⁸⁾ como evaporación, espurreo, deposición química de vapor, etc. en sustratos mantenidos fríos para evitar cristalización. Sin embargo para estos materiales se ha encontrado que es difícil reproducir su estructura, la homogeneidad de las muestras y la concentración de defectos presentes. Durante su preparación el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) no se encuentra nunca en equilibrio térmico. Los defectos presentes tienen estados energéticos bien definidos que se manifiestan típicamente en la brecha energética. La meta es caracterizar los estados energéticos en términos de defectos específicos de la red.

Las observaciones experimentales que aportan información acerca de los estados electrónicos en a-Si:H se pueden clasificar en dos grupos. El primer grupo se refiere a aquéllos que sondan principalmente las bandas del material como fotoemisión y el segundo a aquéllos que sondan la brecha energética y las colas de las bandas como experimentos ópticos y de resonancia de espín. Los experimentos de transporte sirven para sondear tanto las bandas como la brecha del material.

3.1 ESTADOS ELECTRONICOS DENTRO DE LAS BANDAS ENERGETICAS

En la investigación de los estados electrónicos en a-Si:H es conveniente revisar los resultados experimentales de XPS para a-Si y c-Si. En la Fig.3.1 se muestran los resultados experimentales de XPS para el c-Si y para el a-Si así como las densidades de estados teóricas para el c-Si.

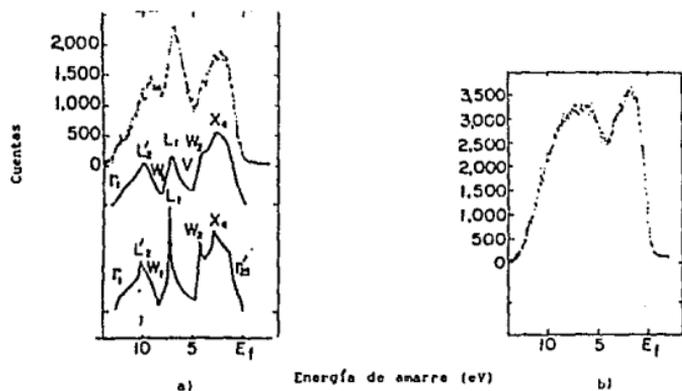


Figura 3.1 Resultados experimentales de XPS y densidades de estados calculadas teóricamente. a) Curva experimental (...) para c-Si (curva superior); densidad de estados obtenida para el c-Si a partir del E.P.M. (curva inferior); curva teórica ensanchada debido a la resolución experimental (curva intermedia). b) XPS para el a-Si.

Al comparar los resultados experimentales de fotoemisión para c-Si con las densidades de estados teóricas calculadas con el método empírico pseudopotencial (E.P.M.), se observa que las características generales de sus espectros son muy similares. Se

tiene un buen acuerdo en la localización de los picos aunque no tan bueno en sus alturas. Ahora bien, de cálculos teóricos se conoce el carácter de los picos observados en la Fig.3.1a. Energéticamente hablando el pico menor consiste predominantemente de estados de enlace tipo *s*. El pico intermedio consiste de una mezcla de estados tipo *s* y *p*; el pico cerca de la parte superior de la banda de valencia consiste esencialmente de enlaces tipo *p*.

Al comparar el espectro XPS del material cristalino con el del amorfo se observan esencialmente dos cambios:

i) El pico de enlace tipo *p* se recorre hacia arriba en energía conforme el extremo superior de la banda de valencia se vuelve más vertical.

ii) Los dos picos inferiores del espectro cristalino se convierten en un único pico sin aspecto característico en el espectro amorfo.

El punto ii) se puede explicar notando que los estados que surgen de estados atómicos con enlaces *s* en un sistema covalente son muy sensibles a la topología de enlace (i.e., estadística de anillos) del sistema subyacente. Esto no ocurre con los estados *p* y por ello los estados *p* existentes en la parte superior de la banda de valencia son mucho menos sensibles al cambio de topología entre materiales cristalinos y amorfos.

Los anillos de enlace tienen como consecuencia poner condiciones de frontera sobre las funciones de onda permitidas, cuantizando así los estados de energía que pueden existir en una estructura dada e introduciendo picos en la densidad de estados. Por ejemplo, es la presencia de anillos de seis miembros en c-Si y no la del LRO la que produce la estructura de dos picos en la banda de valencia inferior (Fig.3.1). En el caso del material amorfo donde existe una variedad de tamaños de anillos, los picos ocurren sobre un rango de energías de forma tal que el espectro observado resulta sin aspectos característicos, ó, suavizado.

La información obtenida de difracción de rayos-X, de neutrones ó de electrones permite determinar la función de distribución radial $g(R)$ mencionada en el capítulo anterior. Si

la hipótesis de existencia de enlaces tetraédricos es correcta, al evaluar la Ec.2.10 se obtendría un valor de $z=4$ para el número de vecinos más cercanos. Para un sólido covalente como el silicio la RDF nos da con bastante precisión los números de coordinación y de vecinos más cercanos.

En la Fig.3.2 se muestran las funciones de distribución radial obtenidas a través de difracción de rayos-X tanto para el c-Si como para el a-Si⁽¹⁶⁾.

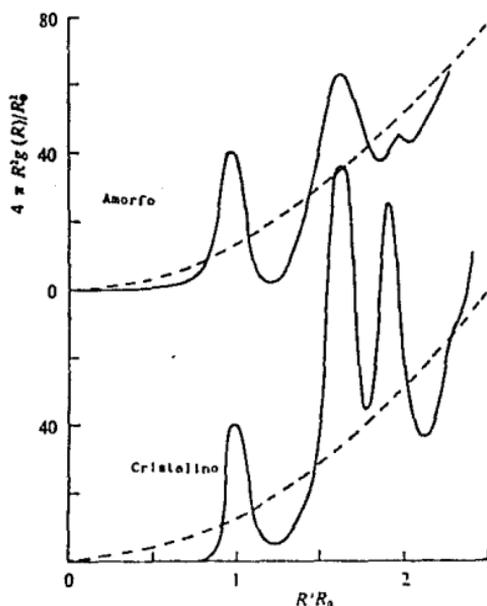


Figura 3.2 Funciones de distribución radial para el a-Si y para el c-Si.

De la Fig.3.2 se observa bien definido el pico correspondiente a primeros vecinos, resultado que por otra parte se esperaba dado que el SRO en c-Si y en a-Si es muy similar. Después del primer pico las cosas se complican dado el traslape de contribuciones de segundos y terceros vecinos debido a variaciones

en el ángulo de enlace y en el diedral. Conforme los picos se ensanchan y empiezan a traslaparse se pierden formando un fondo continuo donde $g(R) \rightarrow 1$. Esto implica que el número de coordinación no está precisamente definido y el número de átomos en cada capa se vuelve más y más incierto.

En el caso del a-Si:H los experimentos de difracción sólo proporcionan la RDF de la estructura de silicio ya que el factor de dispersión (para electrones y rayos-X) de los átomos de hidrógeno es relativamente insignificante. Como consecuencia en una primera aproximación, fuera de los efectos debidos a la reducción en el número de coordinación, las RDF tanto para el silicio amorfo puro como para el hidrogenado ponen de manifiesto únicamente la similitud de estructura entre ambos.

3.2 ESTADOS ELECTRONICOS EN O CERCA DE LA BRECHA ENERGETICA

Algunos resultados experimentales en a-Si y en a-Si:H

De experimentos de resonancia electrónica de espín (ESR) se sabe que el a-Si producido por espurreo ó evaporación contiene alrededor de 10^{20}cm^{-3} amarres libres⁽²⁹⁾. Cuando se introduce hidrógeno en la estructura se observa entre otras cosas que la señal de ESR se reduce como consecuencia de la aparente formación de enlaces entre el hidrógeno y los amarres libres a un valor menor de $6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ⁽²⁹⁾. Los experimentos de fotoemisión demuestran que aparentemente la brecha se ensancha debido a la reducción de estados en la parte superior de la banda de valencia⁽³⁰⁾. Esta observación sugiere un mecanismo a través del cual existan estados localizados en el extremo superior de la banda de valencia como consecuencia de las fluctuaciones en la concentración de hidrógeno.

Las mediciones de estados electrónicos en a-Si:H indican cualitativamente la existencia de una banda de valencia llena y

una de conducción vacía con una brecha energética del orden de 1.7 eV. La evidencia experimental indica que se tienen inhomogeneidades muy importantes. De las técnicas disponibles para examinar la posible distribución de hidrógeno en el a-Si:H las dos más importantes son la espectroscopía vibracional (absorción IR) y la resonancia magnética nuclear (NMR). De estudios de NMR se ha concluido que los átomos de hidrógeno se encuentran en una inhomogeneidad composicional, es decir, se trata de un sistema de dos fases para cualquier concentración de hidrógeno⁽²⁹⁾. Estos dos ambientes se identifican como:

i) Monohidruros en cúmulos como los que se encontrarían en las microcavidades ó en las conformaciones de hidrógeno SiH_3 , $(\text{SiH}_2)_n$ múltiplemente enlazadas.

ii) Monohidruros no-interactuantes distribuidos aleatoriamente.

Sin embargo no es claro que los cúmulos de monohidruro estén asociados con las microcavidades. Si bien la caracterización de la estructura ha progresado, la teoría debe considerar⁽²⁹⁾ la posible influencia de las microcavidades que permitiría adsorción de hidrógeno que aumentaría la flexibilidad de la estructura y tendría importancia en las propiedades de transporte.

3.3 IMPUREZAS

A continuación se mencionarán algunos de los hechos experimentales relacionados con estados electrónicos en ó cerca de la brecha energética para el a-Si:H envenenado.

El desarrollo de materiales no cristalinos se vio impulsado gracias al descubrimiento⁽²⁾ de que el a-Si:H formado por descarga gaseosa podía ser envenenado tanto de forma n como de forma p. En

un principio se creía que ningún semiconductor amorfo podía ser envenenado ya que el átomo de impureza al no estar restringido por la matriz cristalina formaría enlaces de acuerdo a su propia valencia. Sin embargo ahora se sabe que esto no es necesariamente cierto y que algunas impurezas pueden ser incorporadas en las configuraciones de enlace tetraédrico.

La razón principal por la que el a-Si:H formado por descarga gaseosa puede ser envenenado es su baja densidad de estados en la brecha. La primera técnica utilizada para envenenar el a-Si:H fué por descarga gaseosa (de la fase gaseosa), añadiendo cantidades pequeñas de fosfina (PH_3) ó diborano (B_2H_6) al silano (SiH_4). En la Fig. 3.3 se muestra la conductividad a temperatura ambiente del a-Si:H como función de la razón de impureza gaseosa.

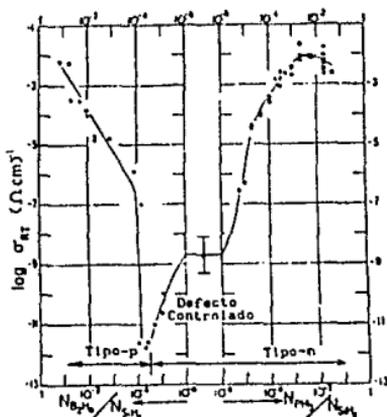


Figura 3.3 Conductividad a temperatura ambiente σ_{RT} de muestras de a-Si:H de tipo-n y -p como función de los cocientes de impureza, PH_3/SiH_4 y $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$ respectivamente, usados en la mezcla gaseosa para la preparación de la muestra. El centro se refiere a la muestra no envenenada.

Estos resultados demostraron que la conductividad a temperatura ambiente (RT) σ_{RT} puede ser controlada en un intervalo de alrededor de diez órdenes de magnitud (de 10^{-12} a $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)⁽³¹⁾ con envenenamientos tipo n y p, recorriéndose el nivel de Fermi en aproximadamente 1.2 eV. Las primeras mediciones

directas en a-Si:H envenenado con impurezas donantes (tipo n) de la densidad de estados en la brecha energética se efectuaron hacia principios de los ochenta. Los estados observados en las muestras de naturaleza extrínseca sugirieron que la densidad total de estados profundos extrapolada al a-Si:H puro podía ser menor que 10^{15} cm^{-3} (32).

La eficiencia de envenenamiento del a-Si:H es mucho más baja que la del material cristalino y en general disminuye con el aumento de la concentración de envenenantes (17).

Las impurezas comunmente utilizadas para envenenar al a-Si:H de forma n son el fósforo y el arsénico, mientras que para envenenarlo de forma p se utiliza el boro. Existen algunas diferencias notables entre el a-Si:H envenenado de forma n y de forma p. Entre ellas se puede mencionar la asimetría de la posición del nivel de Fermi como función del tipo de envenenamiento en a-Si:H (33). Esto indica ó bien un diferencia en la eficiencia de envenenado de los donantes y aceptores utilizados, ó bien una asimetría en la densidad de estados electrónicos.

Para el a-Si:H envenenado de forma n se ha encontrado (17) que los estados donantes que aparecen en él son descritos adecuadamente por funciones de onda de naturaleza s con un radio de Bohr efectivo de 9 a 11 Å. En la tabla 3.1 se listan estos valores experimentales junto con los correspondientes valores para el c-Si.

Tabla 3.1

ANFITRION	ENVENENANTE	a (Å)	
		CRISTALINO	AMORFO
Si	P	16.7	10±1
Si	As	15.2	9±1

El fósforo forma una banda donante aproximadamente 0.10 eV debajo de c_c , mientras que el arsénico forma una banda donante aproximadamente 0.15 eV debajo de c_c ⁽¹⁷⁾. El a-Si:H envenenado con boro presenta un comportamiento similar ⁽¹⁷⁾. Sin embargo de la Fig.3.4 se observa que a bajas concentraciones, la energía de activación para el arsénico tiene prácticamente el mismo valor que la del fósforo, lo cual indica que para estas concentraciones las bandas deben estar situadas aproximadamente a la misma distancia de la banda de conducción.

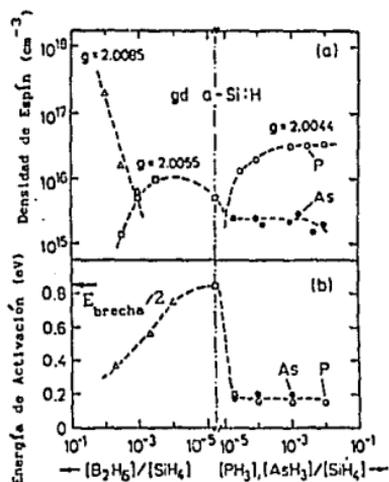


Figura 3.4 a) Densidad electrónica de espín. b) Energías de activación de conductividad (oscura) en el a-Si:H como función de las concentraciones del gas envenenante. Los círculos sólidos se refieren al arsénico y los huecos al fósforo.

De estudios de EXAFS ⁽²⁹⁾ se sabe que cuando el a-Si:H es envenenado con arsénico sólo el 20% de los átomos de impureza enlazados en la estructura presentan coordinación de cuarto orden con el silicio y que se presenta una aparente falta de orden a partir de la primera capa de vecinos alrededor de un átomo de

arsénico dado. De estudios de NMR⁽²⁹⁾ para fósforo se sabe que en películas envenenadas con él, alrededor del 20% de los átomos de fósforo enlazados tienen coordinación de cuarto orden mientras que el resto presentan coordinación de tercer orden. El análisis de los acoplamientos P-H y H-H indica que los fósforos con coordinación de cuarto orden están localizados cerca de los cúmulos de hidrógenos. Esto ocurre en superficies internas hidrogenadas proporcionando así evidencia que relaciona el envenenamiento con una microestructura de hidrógeno acumulado.

El trabajo de Imagawa *et al.*⁽³⁴⁾ evalúa la densidad local de estados cerca del centro de la brecha para a-Si:H puro, envenenado de forma n (fósforo) y de forma p (boro) a través del método electrofotográfico. Para las muestras puras se encontró que la densidad de estados ubicados debajo del nivel de Fermi c_f (trampas para huecos) era dos ó tres veces mayor que la de estados ubicados arriba de c_f (trampas para electrones). En la muestra tipo p (60 ppm de B_2H_6) la concentración de trampas electrónicas aumenta mientras que la de trampas para huecos disminuye en comparación con la muestra pura. En la muestra tipo n (10 ppm de PH_3) el comportamiento es opuesto, i.e., la concentración de trampas para huecos aumenta mientras que la de trampas para electrones disminuye.

Para una concentración dada de impurezas⁽³⁵⁾ de P ó B el nivel de Fermi se recorre hacia el extremo de la banda de portadores mayoritarios al incrementar la temperatura. Al introducir las impurezas de fósforo, arsénico⁽³¹⁾ y boro⁽³⁶⁾ en a-Si:H se ha observado que el tamaño de la brecha energética disminuye.

De los trabajos de Takada *et al.*⁽³⁷⁾ sobre fotoconductividad y fenómenos asociados, se ha observado que la movilidad de los portadores disminuye conforme aumenta la densidad de defectos fotoinducidos situados a media brecha en el a-Si:H. Esta disminución se ha interpretado en términos del incremento de la cola de estados localizados por debajo del borde de movilidad electrónico (cerca de la banda de conducción). El incremento en la densidad de defectos en el centro de la brecha va acompañado de este ensanchamiento de la cola.

Al igual que en el caso cristalino, el nitrógeno introducido en el a-Si:H no da origen a niveles donantes⁽³⁸⁾, da origen a centros de recombinación porque los niveles son muy profundos. Sin embargo, se ha observado que a bajas concentraciones de nitrógeno la fotoconductividad aumenta, lo que sugiere que la densidad de centros de recombinación y la de estados donantes disminuye. Se concluye por tanto que el nitrógeno introduce tanto centros de recombinación como estados donantes⁽³⁶⁾. El nitrógeno modifica la distribución de estados en la brecha pero los detalles de esta distribución no se han aclarado. Se observa experimentalmente que el tamaño de la brecha de los semiconductores amorfos varía según la impureza que se le introduzca⁽³⁹⁾. Con la introducción de nitrógeno⁽³⁹⁾ el tamaño de la brecha aumenta llegando hasta valores de 3 eV (aleaciones), observándose además un incremento en la densidad de estados y en el desorden. El tamaño de la brecha parece ser función de la concentración de nitrógeno⁽³⁶⁾ aumentando con el aumento de la misma.

Resumiendo los efectos del envenenamiento⁽⁴⁰⁾ se tiene que:

i) El envenenamiento crea niveles donantes y aceptores en la vecindad de las bandas respectivas.

ii) La presencia de un continuo de estados localizados en la brecha energética ocasiona que con el envenenamiento los estados localizados se llenen de electrones y huecos.

iii) Sólo parte de los átomos de impureza envenenan; es decir, son incorporados a la estructura como donantes ó aceptores sustitucionales ó intersticiales. Los átomos que no envenenan crean estructuras de defectos.

En la Fig.3.5 se muestra un modelo esquemático para la densidad electrónica de estados deducido de mediciones de ESR y LESR⁽¹⁷⁾ para el a-Si:H compensado. La densidad de estados puede ser dividida en dos contribuciones: la primera de estados intrínsecos al a-Si:H presentes en el material no envenenado (líneas sólidas) y la segunda, de estados introducidos por los envenenantes (líneas cortadas). Los amarres libres se denotan por

D^0 y D^- mientras que las colas de las bandas de valencia y conducción por VB y CB, respectivamente. Las bandas de donantes y aceptores activos se representan con P_4 y B_4 . Las posiciones de los cuasi-niveles de Fermi ($E_{F,n}$ y $E_{F,p}$) bajo iluminación y a bajas temperaturas se indican con las líneas punteadas cortadas. Por último hf es la fracción de estados donantes neutros.

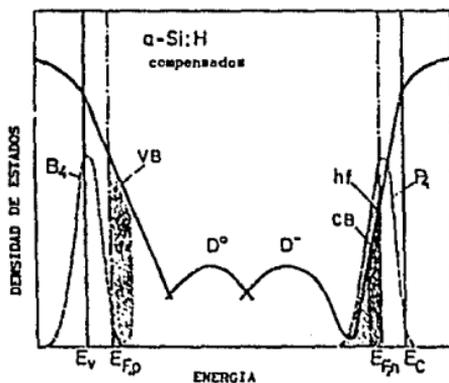


Figura 3.5 Modelo esquemático de la densidad de estados en el a-Si:H compensado.

CAPITULO 4

ALGUNOS MODELOS Y METODOS EMPLEADOS PARA SEMICONDUCTORES AMORFOS

Como se mencionó en la Introducción el objetivo del presente trabajo es el de analizar y entender los efectos de la introducción de impurezas en cúmulos de a-Si. Antes de explicar que tipo de cúmulo se utilizó y que tipo de cálculos se efectuaron, es conveniente hacer una breve revisión del tipo de estructuras más frecuentemente utilizadas para simular tanto al a-Si como al a-Si:H y del tipo de Hamiltonianos con que generalmente se tratan estas estructuras. En el presente capítulo se hace precisamente esta revisión. En primer lugar se describen algunas estructuras hasta ahora trabajadas y en segundo lugar algunos de los Hamiltonianos ó métodos teóricos que se han aplicado a dichas estructuras. Por último se describe el método de Hartree-Fock para cálculos tanto de capa abierta como de capa cerrada ya que éste es el que será utilizado.

4.1 MODELOS ESTRUCTURALES

Históricamente los modelos ideales (homogéneos) de la estructura geométrica del a-Si se dividen en dos tipos: el microcristalino y el de red aleatoria (RN).

De estos dos modelos el RN es el que mejor concordancia tiene con la RDF determinada experimentalmente. De modo que en el esquema actual de la estructura de un sólido amorfo la noción de la RN, originada por los trabajos de Zachariassen⁽⁴¹⁾ es esencial.

4.1.1 MODELO MICROCRISTALINO

El modelo microcristalino consiste básicamente en regiones cristalinas conectadas por fronteras desordenadas. Este modelo ha sido casi completamente descartado debido a que su simplicidad desaparece al hacer las modificaciones necesarias para obtener un buen acuerdo con los resultados experimentales⁽⁴²⁾. Entre las modificaciones hechas se pueden mencionar:

- I) El usar microcristales pequeños de modo que una fracción substancial de átomos calga en regiones de frontera.
- II) El postular fronteras coherentes.
- III) El incorporar estructuras cristalinas no convencionales.

Aún cuando se lograran incorporar de manera consistente las modificaciones anteriormente mencionadas, la estructura resultante sería muy parecida a la correspondiente a una RN, teniendo esta última la ventaja de ser conceptualmente más simple. De hecho para microcristales de tamaño menor que unas cuantas constantes de red, la estructura es esencialmente la de una RN.

En tres dimensiones se ha concentrado mucha atención en redes tetraivalentes. Como punto de partida se supone que todos los enlaces son de la misma longitud y que los enlaces contiguos forman ángulos tetraédricos perfectos. El desorden se introduce dando libertad en el ángulo diedral, *i.e.*, la orientación relativa de los brazos de los dos tetraedros alrededor de su enlace común. Ver Fig. 4.1.

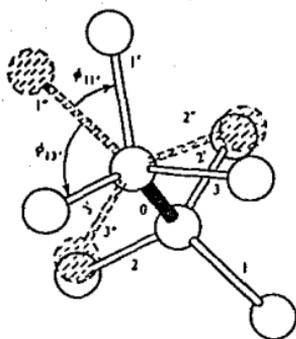


Figura 4.1 Rotación de los enlaces tetraédricos de la configuración alternada 1", 2", 3", a la configuración eclipsada.

En una red perfecta de diamante esta orientación siempre está alternada. En un principio Grigorivici & Manalla⁽⁴²⁾ construyeron los llamados "amorfonos" (*amorphons*) permitiendo las configuraciones eclipsadas sin crear otros esfuerzos sobre los enlaces (Fig. 4.2).

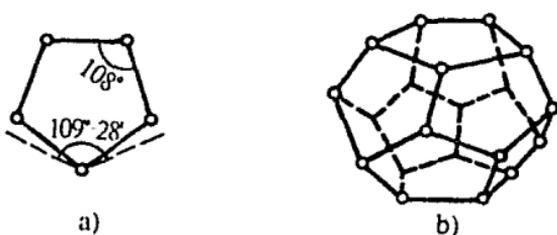


Figura 4.2 Átomos conectados tetraédricamente en una configuración eclipsada. a) Anillo pentagonal (con ángulos de 108° ; el ángulo tetraédrico es de $109^\circ 28'$). b) Dodecaedro regular "amorfón".

Los amorfonos son dodecaedros pentagonales regulares formados con anillos planos de cinco miembros, o sea, son cúmulos de tamaño considerable de material topológicamente desordenado. Esta fase amorfa no pudo ser extendida indefinidamente sin la introducción de imperfecciones como amarres libres ó vacancias mayores, ya que la fusión de muchos dodecaedros resultaba en un aumento continuo de desajustes angulares. Con esto se concluyó que una libertad absoluta del ángulo diedral no resolvía el problema.

4.1.2 MODELO DE RED ALEATORIA (RN)

La definición más simple de una RN es la de una estructura aleatoria, formada por un proceso de acreción de átomos individuales, consistente con el SRO especificado, es decir, número y distancia de vecinos más cercanos y distorsión permitida del ángulo de enlace. A diferencia del modelo microcristalino, en él de RN no se tienen en principio regiones de orden cristalino. En la caracterización de dichos modelos la RDF es lo más importante, aunque también se toma en cuenta la densidad y la estadística del ángulo diedral. La red aleatoria continua (CRN) es aceptada casi universalmente, pero no se debe olvidar que se trata de una idealización.

El que la RDF de la RN sea consistente con la obtenida experimentalmente⁽⁴²⁾ ha permitido examinar sus características descomponiéndola en contribuciones de los n-ésimos vecinos ó anillos de n miembros.

Modelos Específicos de RN

a-Si

La construcción de redes aleatorias se ha efectuado de múltiples formas. Lo interesante es que aparentemente todos los modelos resultan muy parecidos. Si la distorsión del ángulo de enlace no fluctúa en más de $\pm 10^\circ$ el modelo parece autoconstruirse.

Esta similitud es clara, de analizar la estadística de anillos para tres modelos diferentes ⁽⁴²⁾ como se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla. 4.1

MODELO DE	POLK-BOUDREAU (43)	STEINHARDT	HENDERSON
NÚMERO DE ANILLOS DE CINCO MIEMBROS POR ATOMO	0.38	0.39	0.41
NÚMERO DE ANILLOS DE SEIS MIEMBROS POR ATOMO	0.93	0.89	0.90

En el modelo de Polk ⁽²⁵⁾ se hicieron variaciones ligeras sobre la longitud del enlace y sobre el valor del ángulo tetraédrico acomodando éstas, todos los esfuerzos de conectividad y permitiendo la construcción de una red tetravalente uniformemente desordenada con propiedades estadísticas bien definidas. La razón de anillos de seis miembros a anillos de cinco miembros es aproximadamente de 4:1. En los modelos para el a-Si el número de anillos de cinco y seis átomos varía ligeramente entre los modelos construidos por diferentes personas (Tabla 4.1). Permitiendo variaciones ligeramente mayores en el valor de los ángulos tetraédricos es posible construir una estructura aleatoria sólo con anillos que contengan un número par de miembros.

Las características principales de la RDF surgen con bastante naturalidad del modelo de RN. Se ha observado que la RDF para dicha red es muy cercana a la observada para Si ó Ge amorfos (Fig.3.2). Este modelo además de explicar la ausencia del tercer pico en la g(R) de los materiales amorfos, da como resultado que la densidad media de la estructura amorfa es alrededor del 1% menor que la correspondiente a un arreglo cristalino con la misma distancia promedio a vecinos próximos. Este hecho coincide también con los resultados experimentales.

a-Si:H

La imagen básica del a-Si:H como una RN esencialmente homogénea es buena para empezar a modelar la estructura. Se pueden añadir entonces defectos locales especiales como amarres libres, variaciones grandes del ángulo de enlace ó también añadir microvacancias, regiones heterogéneas ó regiones de orden microcristalino. En la Fig.4.3 se muestra una ilustración de un RN con algunas de las imperfecciones mencionadas.

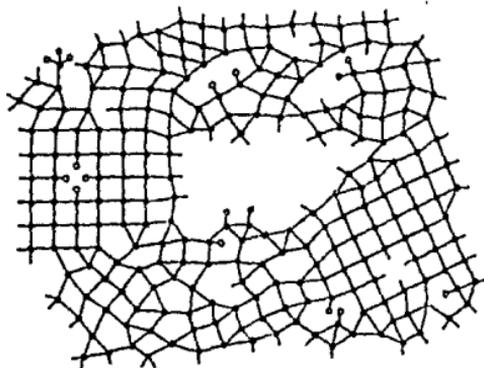


Figura 4.3 Bosquejo bidimensional de una RN que incorpora dos regiones microcristalinas, una microvacancia extensa, varios amarres libres y varios enlaces Si-H en diversas configuraciones.

Para simular el a-Si:H se incorporaron⁽⁴⁴⁾ aleatoriamente átomos de hidrógeno en la RN. En un principio se introdujeron en una proporción de Si:H = 15:1, como terminación de lo que de otra forma hubiesen sido amarres libres. La incorporación de más hidrógenos en los sitios donde no era posible formar enlaces Si-Si resultó en un valor de 0.21 (una proporción de 397:83) para la fracción de átomos de hidrógeno. La RDF resultó, nuevamente, muy similar a la correspondiente al a-Si y se encontró que es más natural incorporar el hidrógeno en pequeñas vacancias irregulares, cada una conteniendo alrededor de cuatro hidrógenos.

4.2 MODELOS DE HAMILTONIANOS

El objetivo de un modelo teórico es, además de generar resultados que sean comparables directamente con los resultados experimentales, contribuir al entendimiento de la naturaleza y comportamiento de estos materiales. Algunos modelos teóricos se basan en modelos geométricos locales de la estructura y enfatizan la importancia del SRO. En particular en lo que se refiere a algunos de los Hamiltonianos utilizados se pueden listar los siguientes:

- De enlace fuerte
- De enlace fuerte *ab-initio* ó LCAO
- Pseudopotencial

En lo que se refiere al tipo de estructuras analizadas y utilizadas en conjunto con Hamiltonianos se tienen, entre otras,

- Estructuras grandes de redes aleatorias (RN ó CRN)
- Cúmulos pequeños (con condiciones de frontera especiales e.g., Redes de Bethe)
- Defectos en cristales

4.2.1 METODOS DE ENLACE FUERTE

Enlace fuerte mínimo (Minimal tight-binding)

El Hamiltoniano más sencillo para Si/Ge amorfos es el

propuesto por Wearie-Thorpe. El modelo de Wearie-Thorpe⁽⁴⁵⁾, debido a su simplicidad, ha sido utilizado para estudiar los efectos principales de un desorden puramente topológico. El Hamiltoniano tiene la siguiente forma

$$H = V_1 \sum_{i,j' \neq j} |\phi_{1j}\rangle \langle \phi_{1j'}| + V_2 \sum_{i \neq i', j} |\phi_{1j}\rangle \langle \phi_{1i'}|, \quad 4.1$$

en donde los átomos de la estructura tetraédrica se etiquetan con i y los enlaces con J ; los orbitales localizados $|\phi_{1j}\rangle$ representan híbridos sp^3 en cada átomo. Los elementos de matriz V_1 son entre orbitales del mismo sitio (*intrasite "bonding"*) y los elementos de matriz V_2 son interacciones entre orbitales de diferentes sitios (*intersite "bonding"*); las interacciones más allá de primeros vecinos se suponen cero. Cuando se tiene cero desorden cuantitativo, es decir, V_1 y V_2 se toman como constantes a lo largo de toda la estructura infinita, se válida la afirmación matemática referente a que existen rangos de la razón V_1/V_2 en los que la estructura electrónica se separa en bandas de conducción y de valencia con una brecha energética. De modo que, en este modelo, aún para un desorden topológico arbitrario y una pérdida de LRO, existe una brecha energética. Esto constituyó una de las primeras pruebas de que el SRO, en este modelo la constancia de V_1 y V_2 , puede dominar la estructura electrónica y crear una brecha.

En lo que se refiere a la densidad de estados del a-Si las siguientes afirmaciones, válidas para cualquier estructura enlazada tetraédricamente, son de interés⁽²⁵⁾:

i) La brecha energética está presente en toda estructura, ordenada ó no, dependiente del cociente V_1/V_2 .

ii) De igual forma la función- δ de naturaleza p aparece en la parte superior de la banda de valencia.

iii) La parte inferior de la banda de valencia permanece en el mismo sitio.

Por otro lado las siguientes afirmaciones sí dependen de la estructura:

I) La brecha energética aumenta cuando se introducen anillos de cinco miembros. Esto último debido a que la base de la banda de conducción se mueve hacia energías mayores, dado que los estados de anti-enlace s no se pueden formar con anillos impares.

II) La parte $s-p$ de la banda de valencia se ve esparcida como consecuencia del desorden topológico.

La densidad de estados obtenida para el germanio amorfo⁽⁴⁶⁾ con este método se muestra en la Fig.4.4.

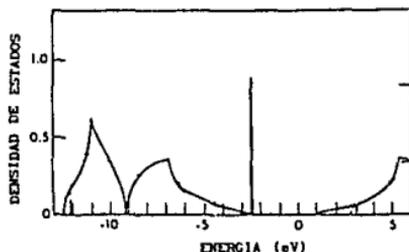


Figura 4.4 Densidad de estados calculada usando el Hamiltoniano de Wearie-Thorpé. La función δ se indica por la línea recta. Las unidades son estados/eV átomo.

El aspecto de la densidad de estados generada con este método concuerda con la observada experimentalmente. Este tipo de cálculos ha sido mejorado utilizando Hamiltonianos de enlace fuerte que incluyen más de las interacciones entre orbitales locales y que tratan variaciones de los elementos de matriz debidas al desorden cuantitativo.

Enlace fuerte empírico (Empirical tight-binding ETB)

Se expanden las funciones de onda monoeléctricas como:

$$\psi_i = \sum_a c_{ia} \phi_a \quad 4.2$$

donde las $\{\phi_a\}$ son un conjunto de orbitales localizados tipo atómicos que se toman como base.

La ecuación de Schrödinger se escribe entonces como

$$\sum_b (H_{ab} - \epsilon_i S_{ab}) c_{ib} = 0 \quad 4.3$$

y los eigenvalores ϵ_i serán soluciones de la ecuación secular

$$\det(H - \epsilon S) = 0, \quad 4.4$$

donde H es un Hamiltoniano efectivo monoeléctrico y S es la matriz de traslape de las funciones de la base. En la práctica las ϕ_a nunca se evalúan explícitamente. En su lugar se trabaja con H_{ab} y con S_{ab} como parámetros que se ajustan a los datos experimentales ya conocidos ó a cálculos teóricos. Generalmente se trabaja con suposiciones adicionales que permitan reducir el número de parámetros libres. Entre éstas se pueden mencionar las siguientes:

i) Sólo utilizar los estados de mínima valencia en cada átomo (en silicio sólo los 3s y 3p).

ii) Ignorar las interacciones entre orbitales localizados separados por una distancia mayor que una prefijada, por ejemplo, la aproximación de primeros vecinos sólo considera interacciones entre orbitales vecinos.

iii) Despreciar las integrales de multicentro (la aproximación de "dos-centros").

iv) No tomar en cuenta los traslapos S_{ab} . Es decir suponer orbitales ortogonales.

Estos parámetros, que generalmente se ajustan a datos cristalinos bien conocidos, se transfieren sin ningún ajuste al sistema amorfo. Este esquema es exitoso siempre y cuando los orbitales ϕ_a se escojan de forma tal que estén suficientemente localizados y las aproximaciones hechas para reducir parámetros no sean demasiado severas, ya que así, los parámetros estarán determinados principalmente por el SRO que es prácticamente igual para ambos sistemas. Este método tiene limitaciones cuando se aplica a cálculos de propiedades superficiales ó de vacancias, ya que para modelar la extracción de un átomo no basta con quitar los orbitales localizados sobre ese átomo del conjunto base. De no efectuar las correcciones apropiadas el modelo dará resultados ambiguos en lo que se refiere a la localización de estados en la brecha energética.

En general, el método ETB da buenos resultados en la determinación de bandas de valencia reproduciendo adecuadamente la densidad de estados $N(\epsilon)$.

En lo que se refiere a las investigaciones actuales sobre el a-Si:H, éstas se han visto oscurecidas por la falta de cálculos teóricos detallados y bien entendidos aunado, como se mencionó en el capítulo anterior, a la falta de estructura en los espectros experimentales. A continuación se describe uno de los métodos teóricos que ha sido recientemente aplicado al estudio del a-Si:H y que es de interés en el presente contexto ya que se utiliza en conjunto con Hamiltonianos ETB.

Modelo de cúmulos de medio efectivo infinito

El modelo de cúmulos de medio efectivo infinito (*infinite effective medium-cluster model*) es un tipo de modelo que funciona especialmente bien para cúmulos de átomos situados en un medio efectivo infinito (que representa la influencia del resto del sólido), que tengan una configuración defectuosa ó una conformación de enlaces desordenada situada en su interior.

En lo que se refiere a la teoría del medio efectivo infinito no periódico se tiene el modelo de cúmulos de red de Bethe (*cluster Bethe lattice model-CBLM*). El CBLM es un método muy flexible que ha sido aplicado extensivamente tanto al a-Si como al

a-Si:H.

La red de Bethe es un sistema de átomos infinito, no periódico, y completamente conectado donde cada átomo está enlazado en la misma configuración pero no se permiten los anillos de enlaces. El sistema se ramifica como un árbol hacia el infinito. Este modelo es, en algunos aspectos, un modelo matemático de la RN discutida anteriormente. Los estados electrónicos de una RN infinita son en general muy similares a los de una red de Bethe. Las razones de esta similitud son las siguientes:

- I) Ambos sistemas son infinitos y no periódicos.
- II) Las configuraciones de enlace local de los átomos en ambos modelos son similares.
- III) Para ambos modelos la $N(\epsilon)$ es suave y sin características.

El punto III) se da ya que la naturaleza topológica de la RN es tal que en el sistema puede existir un gran número de enlaces de anillos de diferente tamaño. Estos anillos imponen condiciones de frontera sobre la función de onda que tienden a cuantizar los estados introduciendo picos en la $N(\epsilon)$. Pero con anillos de diferente tamaño los picos se recorren en energía dando como resultado una $N(\epsilon)$ suave y sin características. La $N(\epsilon)$ para la red de Bethe es suave y sin características ya que no contiene anillos.

La red de Bethe es útil matemáticamente ya que la función de Green correspondiente puede ser resuelta exactamente para cualquier Hamiltoniano de enlace fuerte. El principio básico del método no se discute ya que está fuera de los objetivos y del alcance de este trabajo.

Todas estas propiedades son las que hacen de la red de Bethe el candidato idóneo para medio efectivo en el cual estudiar los estados electrónicos en sitios desordenados ó en sitios locales estructuralmente inhomogéneos de un material amorfo. En la Fig. 4.5 se muestra la posible construcción de una red de Bethe.

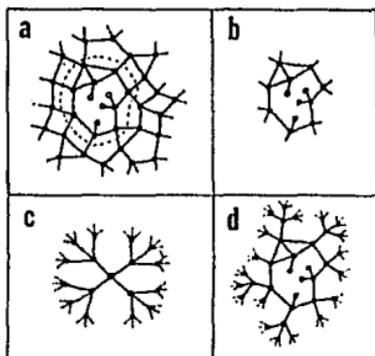


Figura 4.5 El modelo de cúmulos de red de Bethe implica: a) tomar un sistema infinito de átomos y escoger algunos como referencia, b) extraer del sistema un cúmulo de átomos que rodeen a los de referencia, c) usar una red de Bethe para modelar la red infinita conexa y d) pegar un árbol de red de Bethe a cada amarre libre sobre la superficie del cúmulo.

Dentro de la RN infinita se escoge un conjunto particular de átomos como referencia (Fig.4.5a). Se extrae del sistema un cúmulo de átomos que rodee e incluya el conjunto de referencia (Fig.4.5b). A cada amarre libre de la superficie del cúmulo se le anexa una red de Bethe cuyos átomos tengan la misma configuración de enlace que la de los del sistema original (Fig.4.5c). Para Si, por ejemplo, sería tetraédrica. El nuevo sistema es ahora infinito y no periódico; el medio local de los átomos de referencia es prácticamente igual al que tenía en la estructura original y la densidad local de estados $N_a(c)$ de cada átomo central se puede resolver exactamente. Como la estructura de la $N(c)$ de la red de Bethe debe ser suave y sin características, las estructuras características que sean observadas en la $N_a(c)$ se pueden asociar de inmediato con enlaces en el cúmulo de referencia. Utilizado en conjunto con Hamiltonianos realistas ETB el método es muy flexible permitiendo la investigación de una gran variedad de conformaciones de enlace y defectos.

4.2.2 METODO DE ENLACE FUERTE *Ab-Initio* O METODO LCAO

En este enfoque se conocen las funciones de onda localizadas ϕ_a ya sea analítica ó numéricamente y los elementos de matriz e integrales de traslape se calculan explícitamente para un modelo dado de Hamiltoniano monoeléctrico. Se desarrollan orbitales de tipo atómico localizados que son eigenestados de un Hamiltoniano efectivo y se ignora la influencia de los átomos vecinos. El Hamiltoniano efectivo incluye un operador de proyección que elimina la mayor parte de la perturbación ocasionada por los átomos vecinos sobre el átomo de interés. La base localizada está sólo ligeramente distorsionada en comparación con los orbitales atómicos de los átomos aislados. Es común recurrir a más aproximaciones como ignorar las integrales de multicentro ó la falta de autoconsistencia en el potencial, de modo que sea posible aplicar el método. Si bien los resultados obtenidos con este método son cualitativamente útiles no son mucho más precisos que los obtenidos con el método EFB.

En otra versión del método *ab-initio* LCAO se utiliza una expansión en orbitales tipo Gaussiano, tanto del potencial como de las funciones de base localizadas. En este esquema los orbitales atómicos se expanden en términos de Gaussianas para cada átomo de la estructura. El potencial del sistema es una superposición no autoconsistente de los potenciales atómicos. La ventaja de este método es que para una estructura geométrica dada es posible calcular exactamente todas las integrales de multicentro. No se necesitan incluir ni la aproximación de dos centros ni la de primeros vecinos. En lo que se refiere a los estados de la coraza éstos se eliminarán del problema de dos formas:

- 1) Ortogonalizando el conjunto de orbitales de valencia al conjunto de orbitales de la coraza y eliminando los estados de la coraza del conjunto base.

11) Utilizando de entrada pseudopotenciales atómicos y trabajando sólo con los electrones de valencia.

El modelo de cúmulos finitos, que se describe a continuación, ha sido recientemente aplicado al estudio del a-Si:H y utiliza el método LCAO *ab-initio* para sus desarrollos.

Modelos de cúmulos finitos

Se trabaja con redes aleatorias continuas (CRN) de alrededor de 200 átomos construidas a mano y relajadas por computadora basándose en estirar enlaces y doblegar constantes de fuerza. En el centro de este cúmulo se incluye el defecto ó configuración de interés (Fig. 4.6).

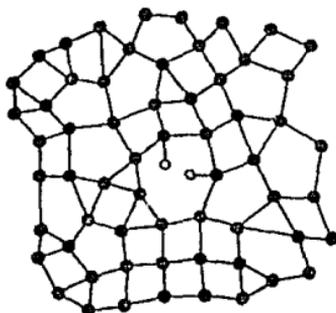


Figura 4.6 Bosquejo de un monohidruro incrustado en un modelo de cúmulo finito de una RN.

La ecuación secular se desarrolla utilizando un método *ab-initio* LCAO en donde tanto el potencial como los orbitales atómicos se expanden, como se mencionó antes, en forma Gaussiana, permitiendo así la evaluación exacta de las integrales de multicentro. Al formar la base para el Hamiltoniano se utilizan sólo los orbitales tipo atómico de un número reducido de átomos, alrededor de 35, del centro del cúmulo. Es claro que el cúmulo de 35 átomos se escoge de forma tal que incluya la configuración ó

defecto de interés. Como se describió anteriormente los orbitales de valencia de estos átomos se ortogonalizan a los orbitales de la coraza y estos últimos se extraen del conjunto base. La base resultante se conoce con el nombre de base OLCAO (de LCAO ortogonalizado). Esta aproximación reduce considerablemente el tamaño del determinante secular y a pesar de esto, genera bandas de conducción y de valencia adecuadas. El operador Hamiltoniano es el correspondiente al cúmulo entero (alrededor de 200 átomos) mientras que la base incluye sólo orbitales de los 35 átomos centrales. Se afirma que dado que las funciones base no transapan la frontera, ven el Hamiltoniano de un sistema infinito y no surgen estados superficiales espúreos, aunque aparentemente ésta es una afirmación no muy bien fundamentada ⁽²⁹⁾.

4.2.3 METODOS PSEUDOPOTENCIALES

Un pseudopotencial es un potencial efectivo monoeléctrico que actúa sólo sobre los electrones de valencia del átomo mientras modela la influencia de la coraza. Esto es posible debido a que son los electrones de valencia los que participan en el enlace químico mientras que las funciones de onda de electrones pertenecientes a la coraza permanecen principalmente inertes e intactos conforme los átomos se enlazan para formar el sólido. Este enfoque reproduce la mayor parte de las propiedades de interés. La eliminación de los estados de la coraza generalmente simplifica la representación de los eigenestados ó reduce el tamaño del determinante secular. Los pseudopotenciales sin componentes de momento muy altas junto con expansiones de onda plana son útiles en sistemas periódicos. La idea básica es que la ecuación de Schrödinger de un electrón en un cristal se puede escribir como

$$T|\phi_k\rangle + (1 - \sum_{\text{CORAZAS } c} |\phi_c\rangle\langle\phi_c|) V|\phi_k\rangle = \epsilon_k |\phi_k\rangle, \quad 4.5$$

donde la suma se efectúa sobre todos los estados de la coraza. Como la mayor parte de la fuerza del potencial V es proyectada sobre los estados de la coraza, el potencial restante

$$(1 - \sum_{\text{corazas } c} |\phi_c\rangle\langle\phi_c|) V \quad 4.6$$

es débil; las soluciones $|\phi_k\rangle$ son prácticamente eigenestados del operador de energía cinética T , o sea, ondas planas. Una base que contenga alrededor de 200 ondas planas es suficiente para tener una convergencia excelente representando los pseudoeigenestados del cristal. El pseudopotencial V_{ps} simula la influencia que tienen sobre los electrones de valencia los electrones de la coraza y el núcleo.

Cuando las corazas atómicas se modelan con un pseudopotencial atómico (llamado a veces iónico) se permite que los electrones de valencia se ajusten autoconsistentemente conforme los átomos se juntan para formar el sólido. Se supone que el modelo pseudopotencial de la coraza desarrollado para el átomo aislado seguirá siendo válido en el sólido. Esta aproximación de transferibilidad puede ser teóricamente justificada con métodos *ab-initio* y está corroborada por el acuerdo de estos cálculos con los resultados experimentales⁽¹⁵⁾.

Modelos de celda unitaria repetida (super celda)

Este es otro de los modelos que han sido aplicados al estudio del a-Si:H y tanto el método OLCAO como el enfoque químico pseudopotencial se aplican a estructuras periódicas de CRN.

Un sistema amorfo se puede modelar en términos de un cristal con una celda unitaria desordenada extensa (Fig. 4.7).

En un principio se utilizaron Hamiltonianos empíricos pseudopotenciales en el espacio k en celdas unitarias desordenadas construidas arbitrariamente. Recientemente se han desarrollado celdas extensas de alrededor de 54 átomos, crecidas y relajadas computacionalmente en donde se incorpora hidrógeno enlazado al silicio. También se utiliza una unidad más pequeña de 8 átomos para el estudio de los llamados defectos de vacancia hidrogenada, que consisten en quitar un átomo de Si de una región cristalina y

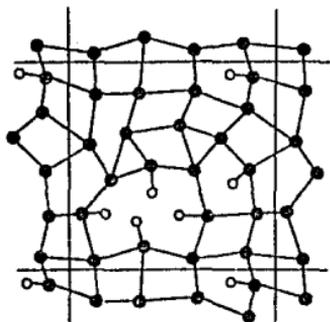


Figura 4.7 Bosquejo de una celda unitaria desordenada extensa que contiene varios monohidruros en un medio de Si desordenado.

enlazar un átomo de hidrógeno a cada uno de los cuatro enlaces rotos. La periodicidad conserva la conveniencia del espacio k que facilita cálculos precisos y autoconsistentes utilizando una base de ondas planas pero introduce algunos efectos espúreos debido al LRO. Una ventaja importante de la periodicidad es que el sistema es infinito y no surgen estados superficiales.

4.2.4 MÉTODOS AUTOCONSISTENTES DE QUÍMICA CUÁNTICA

Algunos métodos de química cuántica (métodos de valencia-enlace generalizados) desarrollados recientemente, proporcionan soluciones muy realistas a la ecuación de Schrödinger incluyendo a veces correlaciones electrónicas. El problema radica en que el gasto computacional crece muy rápidamente con el número

de orbitales en el conjunto base por lo que en general se trabaja a lo mucho con 12 ó 15 átomos. Sería muy útil poder modelar ciertos aspectos inherentes del sistema amorfo con cúmulos moleculares, pero como cada átomo de dicho cúmulo es un átomo superficial, con frecuencia es difícil separar la información electrónica inherente de la información intrínsecamente superficial. Un defecto dado ó conformación de enlace se modela considerando una molécula ó cúmulo atómico que incluya la conformación deseada. Los siguientes modelos han sido aplicados a cúmulos de a-Si y de a-Si:H:

- I) De onda dispersada X_{α} de campo autoconsistente (*Self-Consistent Field X_{α} Scattered Wave, SCF- X_{α} -SW*)
- II) Hartree-Fock (HF)
- III) Métodos generales de enlace de valencia (*General Valence Bond methods, GVB*)

Los métodos I) y III) no serán discutidos en el contexto del presente trabajo ya que la herramienta que utilizan rebasa los propósitos del mismo.

En cambio el método II) es de interés en el presente trabajo ya que es él que se utiliza. Será discutido con un poco más de detalle en la sección 4.3.

4.2.5 OTROS METODOS

Recientemente se han trabajado una variedad de Hamiltonianos modelo y de estructuras básicas. A continuación se mencionan algunos de ellos que no se describirán en detalle ya que su discusión formal está fuera del alcance y de los objetivos de este trabajo.

Como un ejemplo entre muchos, se tiene el método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)⁽⁴⁷⁾. En este método los orbitales monoelectrónicos se determinan tomando en cuenta no

sólo los efectos de las interacciones de Coulomb y de intercambio, sino incorporando también efectos de correlación electrónica. Se ha aplicado^(48,49) a cúmulos de a-Si envenenados con fósforo (compensados y no-compensados) con 4 ó 6 electrones y con diferentes concentraciones de impurezas.

Se menciona por último a los llamados modelos efectivos cristalinos que incorporan el desorden en un Hamiltoniano efectivo renormalizado que se resuelve para una red cristalina. La periodicidad se obtiene en un sentido estadístico, promediando sobre variaciones de potencial. Pertenecen a este género la aproximación del cristal virtual (*Virtual Crystal Approximation*, VCA), la aproximación del potencial coherente (*Coherent Potential Approximation*, CPA) y la estructura modelo de banda compleja (*Complex Band model Structure*, CBS).

4.3 TEORIA DE CAMPO AUTOCONSISTENTE

La idea básica del método Hartree-Fock es la solución variacional del problema de muchos electrones en donde la función de onda de muchos electrones se aproxima por un único determinante de Slater compuesto de eigenfunciones monoeléctricas. En ocasiones se utiliza la aproximación adicional de un potencial efectivo de coraza (pseudopotencial) para los átomos, reduciendo el número de electrones del problema.

4.3.1 TEORIA DE HARTREE-FOCK

(MODELO DE PARTICULAS INDEPENDIENTES)

En el método autoconsistente (SCF) se optimizan los orbitales

moleculares denotados MO, para obtener la mejor función polieletrónica de una forma dada; en general esta forma será la de un único determinante⁽⁵⁰⁾.

Los MO son funciones de onda monoeléctricas, generalmente deslocalizadas que describen a un electrón libre para moverse en toda la molécula sujeto a algún "campo efectivo" apropiado. El concepto básico del método de MO⁽⁵¹⁾ es, entonces, el encontrar funciones de onda aproximadas para una molécula asignándole a cada electrón una función de onda que se extienda a través de toda la molécula, *i.e.*, que dependa de las coordenadas espaciales del electrón en cuestión. En un proceso más refinado es necesario, sin embargo, asignar a cada electrón una función de onda que además de contener las coordenadas espaciales, contenga las coordenadas de espín del electrón. A esta función se le llamará orbital molecular con espín y se le designará MSO.

La función de onda total de N electrones se construye entonces como el producto antisimétrico (AP) de los MSO.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \det|\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N)| \quad 4.7$$

considerando además la optimización variacional de los factores individuales. La Ec.4.7 es una forma abreviada de la expansión de un determinante de Slater que muestra sólo los elementos de la diagonal. En esta función de onda, ψ_i^u es el *i*-ésimo MSO ocupado y está compuesto del producto de la parte espacial (MO) ξ_t^u y la parte de espín η_1^u (*u* se refiere al electrón en cuestión, *t* e *i* a los diferentes MSO y MO, respectivamente).

$$\psi_i^u = \xi_{t(i)}^u \eta_1^u \quad 4.8$$

Los mejores orbitales que se pueden utilizar son las eigenfunciones de una ecuación de eigenvalores monoeléctrica

$$F\psi = c\psi \quad 4.9$$

en donde el operador F, dado en forma completa por Fock en 1930, es el Hamiltoniano para un solo electrón en algún tipo de "campo efectivo" debido al núcleo y a los electrones restantes. Se

obtiene así una forma específica del modelo de partícula independiente (IPM)⁽⁵²⁾ en el que se permite interacción electrónica sin alterar la forma de producto de las funciones de onda. La condición 4.9 se conoce generalmente como la ecuación de Hartree-Fock (HF). Para derivarla se puede empezar con la aproximación variacional energética asociada con la función 4.7 a saber

$$E = \sum_i \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + 1/2 \sum_{i,j} \langle \psi_i \psi_j | | \psi_i \psi_j \rangle \quad 4.10$$

donde las sumas se efectúan sobre todos los MSO ocupados. El primer término proviene de la reducción a una suma de N términos idénticos del valor de expectación de la parte monoeléctronica del Hamiltoniano $\sum_{i=1}^N h(i)$. El operador Hamiltoniano $h(i)$ para el electrón i está dado por:

$$h(i) = -(\hbar^2/2m) \nabla^2(i) + V(i) \quad 4.11$$

Al segundo término de la Ec.4.10 se le conoce como la integral di-electrónica "antisimetrizada" y se define como:

$$\langle \psi_i \psi_j | | \psi_i \psi_j \rangle = \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle \quad 4.12$$

donde $g = g(i, j)$ representa la interacción electrostática entre los electrones i y j . La Ec.4.10 sólo es válida cuando los MSO permanecen ortonormalizados.

Se busca ahora el mejor AP; es decir, el AP para el cual la energía alcance su mínimo absoluto. Para obtener un valor estacionario a primer orden, se hace $\psi_k \rightarrow \psi_k + \delta \psi_k$ y $\delta E = 0$ para toda ψ_k . Con este cambio se obtiene la correspondiente variación de primer orden de la energía

$$\delta E^{(k)} = (\langle \delta \psi_k | h | \psi_k \rangle + \sum_i \langle \delta \psi_k \psi_i | | \psi_k \psi_i \rangle) + c. c. \quad 4.13$$

donde c.c. se refiere al complejo conjugado del término inmediatamente anterior.

Ahora bien, el operador J de Coulomb ($J = \sum_i J_i$) está definido en términos de la matriz de densidad monoeléctronica ρ y de la

interacción electrostática entre los electrones 1 y 2. $g(1,2)$ como

$$J(1) \psi(\mathbf{x}_1) = \int g(1,2) \rho(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \psi(\mathbf{x}_1). \quad 4.14$$

El operador de Coulomb multiplica a $\psi(\mathbf{x}_1)$ por la energía potencial de un electrón en \mathbf{x}_1 debido a toda la distribución electrónica. J_1 es el operador de energía potencial que surgiría de un electrón distribuido en el espacio con densidad $|\psi_1|^2$. El operador de intercambio K ($K = \sum_i K_i$) se define como

$$K(1) \psi(\mathbf{x}_1) = \int g(1,2) \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \quad 4.15$$

y depende de la matriz de densidad para todo el sistema en vez de para orbitales individuales. Es común decir que describe un potencial "no-local" aunque K_1 no tiene un análogo clásico como el operador J_1 .

Con la definición de estos operadores se pueden reescribir los términos di-electrónicos de la Ec. 4.10 (segunda suma) como

$$\sum_j \langle \psi_1 \psi_j | | \psi_1 \psi_j \rangle = \langle \psi_1 | J - K | \psi_1 \rangle. \quad 4.16$$

La energía (Ec. 4.10) queda entonces

$$E = \sum_i \langle \psi_i | (h + 1/2(J - K)) | \psi_i \rangle, \quad 4.17$$

que es la suma de valores de expectación orbitales del operador en cuestión y contiene implícitamente las interacciones electrónicas. Análogamente la variación de primer orden resultante de la Ec. 4.13 da

$$\delta E^{(1)} = \langle \delta \psi_k | F | \psi_k \rangle + \langle \psi_k | F | \delta \psi_k \rangle. \quad 4.18$$

El operador Hamiltoniano de Hartree-Fock se define⁽⁵³⁾ como

$$F = h + G, \quad 4.19$$

donde

$$G = J - K$$

4.20

se conoce como el operador total de interacción electrónica.

Ahora bien, el operador de Fock se puede ver como el Hamiltoniano efectivo para un solo electrón moviéndose en el campo del núcleo (contenido en h) junto con un campo efectivo de intercambio Coulombiano que represente la presencia de los otros electrones. Esto como consecuencia de que la Ec.4.18 da la variación de primer orden para un valor de expectación para la energía de un electrón

$$e_k = \langle \psi_k | F | \psi_k \rangle. \quad 4.21$$

El requerimiento de que esta cantidad sea estacionaria sugiere que las energías orbitales e_k son eigenvalores de F , lo que corroboraría la Ec.4.9. Para verificar esto se toman en cuenta las restricciones de ortonormalidad llegándose a que cada orbital de espín satisface una ecuación del tipo

$$F\psi_i = e_i \psi_i \quad 4.22$$

y es, por tanto, una eigenfunción de 4.9 con eigenvalor e_i . A estas ecuaciones se les conoce como ecuaciones canónicas de HF.

Si se considera un sistema en el cual cada electrón se describe con el mismo Hamiltoniano monoeléctrico 4.19 y formalmente no se tienen términos de interacción electrónica, el Hamiltoniano IPM será

$$H_N = \sum_i F(i); \quad 4.23$$

sin embargo, la energía del sistema en la aproximación HF no es simplemente el valor de expectación de H_N ya que este valor de expectación da E_{orb} , la suma de las energías e_i de orbitales ocupados. La energía total se obtiene entonces substituyendo el operador F por el operador F_{ad}

$$F_{ad} = h + 1/2(J - K) \quad 4.24$$

en la Ec. 4.17 obteniéndose

$$E = 1/2 \sum_1 (\langle \psi_1 | F | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | h | \psi_1 \rangle). \quad 4.25$$

El factor 1/2 en la Ec. 4.24 se introduce para no contar dos veces los términos de interacción electrónica. La Ec. 4.25 demuestra como es posible obtener la partición aditiva de la energía total en contribuciones orbitales.

El gran valor de la descripción IPM de la estructura atómica y molecular con orbitales determinados a partir de las ecuaciones canónicas de HF se basa, esencialmente en los siguientes resultados:

i) Los eigenvalores ϵ_k de HF tienen un significado físico inmediato, $-\epsilon_k$ es una primera aproximación igual a la energía de ionización I_k necesaria para producir un ión positivo extrayendo un electrón de ψ_k .

ii) Los eigenvalores ϵ_m y eigenfunciones ψ_m que corresponden a soluciones de 4.9 que no han sido utilizados en la función de estado base ψ , tienen significado propio. Normalmente son de mayor energía que los orbitales ocupados ψ_k y representan orbitales "virtuales" para un electrón extra, fantasma, moviéndose en el campo HF de la molécula. Tomando la diferencia entre las energías orbitales ϵ_m (virtual) y las energías ϵ_k (ocupado) se obtiene una estimación burda de la energía de excitación $\Delta E(k \rightarrow m)$ de una transición electrónica del estado base al estado en que el orbital de espín ψ_k es substituido por ψ_m . Las diferencias entre las energías electrónicas totales se pueden interpretar entonces en términos de brincos entre niveles energéticos monoelectrónicos.

iii) La función de densidad electrónica toma la forma

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_1 \psi_1(\mathbf{x}) \psi_1^*(\mathbf{x}) \quad 4.26$$

donde cada electrón contribuye $|\psi_1(\mathbf{x})|^2$ a la densidad total.

La teoría orbital molecular, con orbitales y energías orbitales determinadas a partir de las ecuaciones canónicas HF, constituye una herramienta para la interpretación de muchas

propiedades electrónicas.

4.3.2 TEORÍA DE HARTREE-FOCK RESTRINGIDA (SISTEMA DE CAPA ABIERTA)

El método de Hartree-Fock restringido consiste en efectuar una aproximación esférica y suponer que las funciones orbitales son independientes del espín. Se trata de la determinación de los MO óptimos de un estado constreñido a ser de la forma 4.7 en el que n_1 orbitales estén doblemente ocupados y los restantes n_2 estén sencillamente ocupados con espines paralelos. En este contexto es común referirse a los conjuntos de orbitales doble y sencillamente ocupados como de "capa cerrada" y "capa abierta", respectivamente.

Los MO de las capas abierta y cerrada se pueden agrupar en las matrices T_1 y T_2 con n_1 y n_2 columnas, respectivamente. Las matrices de densidad para cada capa se definen entonces como

$$R_1 = T_1 T_1^\dagger \quad 4.27$$

$$R_2 = T_2 T_2^\dagger \quad 4.28$$

Se tiene ahora la expresión para la $E^{(52)}$,

$$E = v_1 \operatorname{tr} R_1 (h + 1/2 [G(v_1 R_1) + G(v_2 R_2)]) + \\ v_2 \operatorname{tr} R_2 (h + 1/2 [G(v_1 R_1) + G'(v_2 R_2)]) \quad 4.29$$

donde $v_1 (= 2)$ y $v_2 (= 1)$ son los números de ocupación de capa cerrada y abierta, respectivamente. El primer término de la suma es para la capa cerrada y el segundo para la capa abierta. En esta ecuación de la parte correspondiente a la capa abierta el término G representa el efecto del intercambio de Coulomb de los electrones de las capas cerradas (densidad descrita por $v_1 R_1$), mientras que el término G' se refiere a los otros electrones de

capa abierta. Las matrices de interacción electrónica se pueden expresar en términos de las de Coulomb y la de intercambio como

$$G(R) = J(R) - 1/2 K(R) \quad 4.30$$

$$G'(R) = J(R) - K(R) \quad 4.31$$

Las condiciones de ortonormalidad se substituyen por condiciones equivalentes sobre las matrices de densidad. Estas condiciones representan proyecciones sobre los espacios comprendidos por los MO ocupados de forma tanto doble como sencilla y por tanto satisfacen las condiciones

$$R_1^2 = R_1 \quad R_2^2 = R_2 \quad R_1 R_2 = 0 \quad 4.32$$

La tercera condición de la Ec.4.32 (i.e., $R_1 R_2 = 0$) representa la ortogonalidad de los MO de capa abierta y cerrada. Para obtener orbitales óptimos es necesario que la Ec.4.29 sea estacionaria sujeta a las constricciones de la Ec.4.32. La variación de primer orden es

$$\delta E^{(1)} = \nu_1 \text{tr} F_1 \delta R_1 + \nu_2 \text{tr} F_2 \delta R_2 \quad 4.33$$

donde

$$F_i = h + G_i \quad \forall i = 1, 2 \quad 4.34$$

y

$$G_1 = G(\nu_1 R_1) + G(\nu_2 R_2) \quad \text{Capa Cerrada} \quad 4.35$$

$$G_2 = G(\nu_1 R_1) + G'(\nu_2 R_2) \quad \text{Capa Abierta} \quad 4.36$$

Se tiene entonces una matriz Hartree-Fock para cada capa en lugar de una matriz única F como en la teoría de capa cerrada. El método de Hartree-Fock está diseñado en principio para casos en los que un solo determinante es suficiente.

Ahora bien, el siguiente paso es obtener ecuaciones, en términos de la variación tanto de R_1 como de R_2 , que engloben todas las constricciones de ortonormalidad de los MO de la capa cerrada, la capa abierta y el espacio virtual. Se reescribe en términos de estas últimas la variación de la energía (Ec.4.33). Luego se definen matrices en las que los vectores se colocan en orden energético ascendente, de modo que los primeros n_1 correspondan a los MO de capa cerrada, los siguientes n_2 a los de capa abierta y los últimos a los orbitales virtuales. Finalmente se obtiene el Hamiltoniano general más efectivo.

CAPITULO 5 CALCULOS Y RESULTADOS

El presente trabajo utiliza el método HF con la aproximación adicional de un potencial efectivo de coraza (pseudopotencial) para estudiar cúmulos de a-Si envenenados con elementos de los grupos III (B) y V (N,P,As) de la tabla periódica; es decir, sistemas de capa abierta. Como se mencionó en la Introducción este trabajo fué presentado parcialmente (con las impurezas B y P) en el MRS 1990 y fué publicado en extenso en las memorias del mismo⁽⁴⁾. Los resultados obtenidos con la introducción de N, P y As han sido enviados para publicación al *J. Non-Cryst. Solids*⁽⁵⁾. Este mismo modelo fué trabajado por Tagüeña-Martínez, et al.⁽³⁾ en cálculos de capa cerrada. Se estudiaron cúmulos de a-Si y a-Ge de dos tamaños y se introdujeron las impurezas centrales de C, Si, Ge y Sn.

5.1 DESCRIPCION DE LOS CUMULOS

Los cúmulos utilizados en el presente trabajo son los utilizados en las referencias [3], [4] y [5]. Son de la forma

$$ISi_{20}H_{28}$$

donde

I = B, N, P, As

y tienen simetría tetraédrica. En estos cúmulos I representa a la impureza central, rodeado de cuatro silicios primeros vecinos, doce silicios segundos vecinos, cuatro silicios terceros vecinos y por último 28 hidrógenos enlazados a los átomos de silicio externos. La función de los hidrógenos es saturar los enlaces más externos de los átomos de silicio para evitar la formación de estados de amarres libres que introducirían efectos de superficie. El potencial que siente la impureza tiene simetría tetraédrica ya que es esta simetría la que se busca estudiar. A continuación se muestra la figura del cúmulo arriba descrito (Fig.5.1).

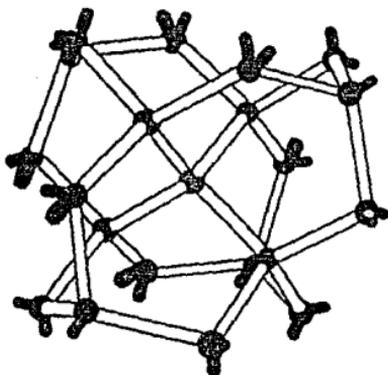


Fig.5.1 Modelo del cúmulo utilizado. Una impureza central con cuatro primeros vecinos, doce segundos vecinos y cuatro terceros vecinos. Los hidrógenos saturadores se representan con barras negras.

Desde el punto de vista del sólido este cúmulo tiene varias ventajas. En primer lugar los primeros vecinos de la impureza están enlazados igual que en el sólido de interés. En segundo lugar tiene anillos con estructura de bote de seis miembros. Dado que este tipo de anillos no se encuentra en el material cristalino, es claro que al encontrarse estadísticamente presentes en materiales amorfos el cúmulo es útil para estudiar dicha fase.

El hecho de que el cúmulo tenga simetría tetraédrica es de mucha importancia, ya que esta simetría es la responsable de proporcionar información de las partes superior e inferior de las bandas de valencia y conducción.

La principal desventaja del método es la computacional, ya que el tiempo de computadora y la memoria crecen aproximadamente como la cuarta potencia del número de orbitales atómicos. Por tanto para mantener el cálculo manejable se da la restricción de utilizar sólo un conjunto de bases mínimas, la cual, para el caso de pseudopotenciales, se convierte en un conjunto de funciones base mínimas de valencia (*minimal valence basis set*).

5.2 EL METODO

5.2.1 EL PROGRAMA

Los cálculos moleculares orbitales se efectuaron utilizando el método Hartree-Fock restringido (aproximación de capa abierta) con el programa Hondo⁽⁵³⁾ y los pseudopotenciales de Barthelat et al.⁽⁵⁴⁾. Los conjuntos de bases usados son de tamaño mínimo construidas de Gaussianas contraídas a una función.

Dada la estructura atómica de las impurezas substituidas en estos cúmulos es claro que la estructura global del cúmulo no es del tipo de capa cerrada. Las impurezas del grupo V tienen un orbital *p* por encima de la capa cerrada ns^2np^2 siendo de la forma ns^2np^3 , mientras que las del grupo III tienen uno por debajo ns^2np^1 . En el cúmulo utilizado el número de orbitales *sp* que intervienen en el caso de los elementos del grupo V es de 57, y el número de electrones es de 113. En lo que respecta al elemento del grupo III se tienen 55 orbitales y 111 electrones. En ambos casos esto implica que el orbital de mayor energía está sólo parcialmente ocupado, razón por la que se tienen que efectuar

cálculos de capa abierta. Para estos cálculos se utilizó la aproximación HF, en el caso del boro con dos niveles degenerados completamente ocupados y un nivel superior no degenerado parcialmente lleno y, para el nitrógeno, fósforo y arsénico con tres niveles degenerados completamente ocupados y uno parcialmente ocupado.

Se tiene que tener precaución al utilizar este método asegurándose, en primer lugar, que los conjuntos base no afecten los resultados que se quieren calcular. Se tiene que hacer un compromiso entre aumentar el número de funciones para la construcción de la base y el costo computacional. Recientemente se ha manifestado interés en desarrollar conjuntos base para cálculos grandes a partir de la optimización con respecto a la energía total, de moléculas pequeñas que dan mejores resultados que los conjuntos de bases atómicas.

En segundo lugar si no se está estudiando una molécula real, como en el presente caso, el papel de los saturadores de hidrógeno tiene que ser investigado. Hasta donde se sabe, en la simulación de sólidos cuando la longitud de enlace con el hidrógeno se toma como la distancia equilibrio en la molécula, los estados introducidos por el hidrógeno están mezclados en los niveles profundos. En el presente caso la distancia fue de 1.48 Å para el Si-H⁽³⁾.

En tercer lugar se tiene que la representación electrónica de la molécula depende crucialmente de la geometría de equilibrio, que a su vez depende del conjunto base utilizado. Por tanto se tiene que tener cuidado en escoger geometrías optimizadas que correspondan al conjunto base usado para evitar esfuerzos geométricos espúreos. La configuración de equilibrio para las diferentes impurezas en los cúmulos se obtuvo entonces a través de un proceso de relajamiento.

Los conjuntos base utilizados en el presente trabajo para el silicio y el hidrógeno se obtuvieron de la Ref. [53]. Todos los conjuntos base con los que se efectuaron los cálculos se reproducen en la Tabla 5.1. Para las impurezas los conjuntos base se tomaron de los conjuntos base optimizados de la referencia [54]; el criterio para su elección se discute en la siguiente sección.

TABLA 5.1.

Conjunto de bases utilizado en el presente trabajo

ATOMO	SIMETRIA	EXPONENTE	COEFICIENTE
Si	3s	3.127896	0.200717
		1.816917	-0.427960
		0.199650	0.672073
	3p	0.134337	0.480353
		1.659000	-0.023819
		0.383149	0.390573
B	2s	0.161900	0.545449
		0.044942	0.192034
		1.756349	-0.193750
	2p	0.797410	0.149887
		0.245037	0.609144
		0.086778	0.415989
N	2s	6.917986	0.029750
		1.489131	0.162562
		0.395293	0.479816
	2p	0.106976	0.541310
		3.694107	-0.171520
		1.271054	0.221727
P	3s	0.467733	0.587996
		0.173069	0.352701
		9.749368	0.062622
	3p	2.269663	0.259393
		0.678060	0.496782
		0.202257	0.412617
As	4s	3.292806	0.216184
		2.056402	-0.452262
		0.295489	0.728296
	4p	0.108451	0.429446
		2.245995	-0.024518
		0.423865	0.455759
H (parámetros base en en el enlace Si-H)	1s	0.150390	0.539160
		0.055516	0.129835
		3.452899	0.127721
	4p	1.784671	-0.435329
		0.290657	0.685633
		0.110228	0.493845
H (parámetros base en en el enlace Si-H)	1s	1.578945	-0.111633
		0.499472	0.283250
		0.194294	0.576780
		0.073401	0.301399
H (parámetros base en en el enlace Si-H)	1s	8.019570	0.056752
		1.292911	0.260141
		0.237862	0.532846
		0.396959	0.291626

5.2.2 PROCESO DE RELAJAMIENTO

A continuación se describe el proceso de relajamiento efectuado en la referencia [3] ya que su conocimiento contribuirá a un mejor entendimiento de la naturaleza de las consideraciones hechas al efectuar los cálculos con el cúmulo arriba descrito.

Como primer paso en el proceso de relajamiento, se utilizó un cúmulo pequeño del tipo IH_4H_{12} con $I = Si$ y $H = Si$. Se permitió el movimiento de todos los H a lo largo de sus direcciones de simetría (el llamado *breathing mode*) utilizando varios conjuntos base. Todas las distancias de equilibrio se encontraron utilizando interpolación parabólica.

a) La manera más sencilla de tratar los efectos de los saturadores es utilizando una sola Gaussiana para los átomos de hidrógeno⁽⁵⁵⁾ en un cúmulo del tipo Si_5H_{12} . La distancia de equilibrio Si-Si resultó ser sin embargo de 2.49 Å, valor que difiere considerablemente del cristalino, 2.35 Å.

b) Se utilizó un conjunto atómico⁽⁵⁶⁾ para todos los átomos en el mismo cúmulo y se obtuvo una longitud de enlace de 2.47 Å, lo que representó sólo una ligera mejoría sobre el caso anterior.

c) Un conjunto base molecular optimizado dió un longitud de enlace de 2.40 Å. Siendo éste el mejor resultado se utilizó la base molecular para todos los cálculos.

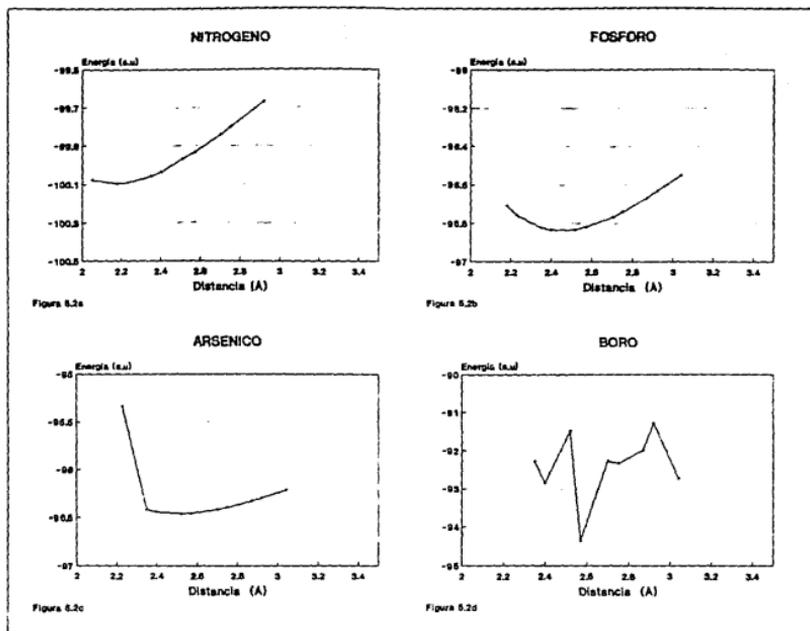
Generalmente una molécula libre presenta distancias de equilibrio interatómicas mayores que las encontradas en un sólido con los mismos átomos. Esta diferencia se debe a que las interacciones de Coulomb en grupos de átomos pequeños no están apantalladas como en un sólido. Si se quiere simular la situación del sólido con un cúmulo se tiene que tener cuidado al relajar el cúmulo, para obtener su configuración de mínima energía. En este trabajo los átomos más allá de primeros vecinos se ajustaron para simular la impedancia del resto de la red en un sólido. Si bien

en un principio no se sabe que parte del espacio se va a ver afectado por la introducción de la impureza, suponiendo que las impurezas sustitucionales son de carácter muy local, el criterio de fijar los átomos más externos es justificable.

En lo que se refiere a la distancia de equilibrio con la que se trabajó el cúmulo de silicio, se utilizó, al igual que en la Ref. [3], el valor de la distancia Si-Si cristalino como se indica en la Tabla 5.2. Esta distancia se utilizó ya que si bien la distancia de equilibrio para el cúmulo pequeño es de 2.40 Å, para el cúmulo grande el valor de equilibrio es más próximo al cristalino. En esta misma referencia se verificó que el utilizar la distancia de equilibrio teórica generaba prácticamente la misma estructura electrónica que la generada con la distancia cristalina.

El proceso de relajamiento en el cúmulo se efectuó permitiendo únicamente el movimiento de los vecinos más cercanos a la impureza central en el *breathing mode* tetraédrico, mapeando a continuación la energía total como función de la separación para así obtener la distancia de equilibrio I-Si. La distancia utilizada en los cálculos finales fué la obtenida con ajustes parabólicos que minimizaran la energía. Esto se hizo tomando primero los tres puntos de menor energía y haciendo pasar por ellos una parábola que se minimizó. Con los valores de energía y distancia así obtenidos y con los correspondientes a los dos puntos más cercanos a este último, se ajustó una nueva parábola. De minimizar esta última parábola se obtuvo la distancia correspondiente a la menor energía, es decir, la distancia de equilibrio I-Si.

A continuación se muestran las curvas de energía E vs. distancia d (Fig. 5.2) obtenidas para los cúmulos envenenados con nitrógeno ($\text{NSi}_{20}\text{H}_{29}$), fósforo ($\text{PSi}_{20}\text{H}_{29}$), y arsénico ($\text{AsSi}_{20}\text{H}_{29}$). En el caso del boro no se ajustó una parábola ya que la gráfica de E vs d presentaba inestabilidades. Lo que se hizo fué estimar, de la información que se tenía, en donde estaría situado el mínimo y se trabajó con esa distancia. La desventaja que esto presenta es que no se tiene una certeza absoluta de estar trabajando con el estado base.



En la Tabla 5.2 se muestran las distancias de enlace de equilibrio utilizadas en los cálculos de cúmulo.

TABLA 5.2

CUMULO	DISTANCIA DE EQUILIBRIO
BSi ₂₀ ^H ₂₈	2.5752
NSi ₂₀ ^H ₂₈	2.1768
Si ₂₁ ^H ₂₈	2.3500
PSi ₂₀ ^H ₂₈	2.4497
ASi ₂₀ ^H ₂₈	2.5226

No fué necesario efectuar relajamientos en otras direcciones de simetría además del *breathing mode* tetraédrico ya que sólo se tenía interés en estudiar el efecto de la introducción de la impureza en dicha configuración. En el trabajo de J.Tagüeña et al. (3) no se encontró ningún otro mínimo en una posición descentrada.

El relajamiento de la distancia de enlace fué del orden del 9.6% para el B, del 7.4% para el N y para el As y del 4.2% para el P.

5.3 CALCULOS Y RESULTADOS

Una vez encontrada la separación de mínima energía se corrió el programa completo y se obtuvieron las eigenenergías, los eigenvectores, y la matriz de traslape¹. A partir de estos últimos se encontraron la densidad local de estados (LDOS) y la densidad de carga ($\rho(r)$) con los cuales se elaboraron gráficas que fueron utilizadas para hacer el análisis global del efecto de la introducción de la impureza en el cúmulo.

5.3.1 DISTRIBUCION DE CARGA

A partir de cálculos en las configuraciones de menor energía del cúmulo es posible extraer información acerca de la carga que rodea a los iones a través de la matriz de densidad. En el cálculo Hartree-Fock un eigenvector dado ψ_i se describe en términos de las funciones de la base ϕ_μ como una combinación lineal

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_i^{\mu} \phi_{\mu}(r) \quad 5.1$$

donde los coeficientes c_i^{μ} son completamente esenciales para obtener $P_{\mu,\nu}$, la matriz de densidad de carga

$$P_{\mu,\nu} = 2 \sum_{i=1}^{occ} c_i^{\mu} c_i^{\nu} \quad 5.2$$

¹Ver Apéndice I

El factor 2 es debido a la degeneración de espín y la suma se efectúa sobre los estados ocupados. La densidad de carga del punto r está dada por

$$\rho(r) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu, \nu} \phi_{\mu}^*(r) \phi_{\nu}(r), \quad 5.3$$

a partir de la cual los contornos de $\rho(r)$ se pueden graficar en el espacio real.

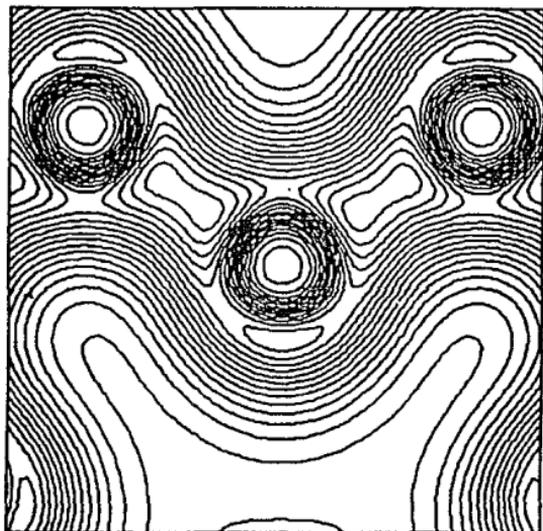
En las figuras 5.3a y b, se muestran los contornos de densidad de carga alrededor del átomo central y dos de sus primeros vecinos para el silicio puro. La Fig. 5.3a representa los contornos de densidad de carga total de los estados ocupados (56 niveles) en dos dimensiones, mientras que la Fig. 5.3b representa la misma carga total pero ahora en tres dimensiones.

En las figuras 5.4 - 5.11a y b se muestran los contornos de densidad de carga alrededor del átomo central y dos de sus primeros vecinos para el silicio envenenado con las ya mencionadas impurezas. Nuevamente las figuras "a" representan los contornos de densidad de carga en dos dimensiones, mientras que las figuras "b" representan la misma carga pero ahora en tres dimensiones.

En este caso las figuras 5.4, 5.6, 5.8 y 5.10 representan la carga total de los estados totalmente ocupados: 56 niveles para las impurezas del grupo V y 55 niveles para la del grupo III. Las figuras 5.5, 5.7, 5.9 y 5.11 incluyen además el estado parcialmente ocupado: 57 para las impurezas del grupo V y 56 para la impureza del grupo III.

Por último en las figuras 5.12-5.15a y b se muestra la contribución a la densidad de carga del orbital parcialmente lleno, es decir el 57 para las impurezas del grupo V y el 56 para la del grupo III.

a)



b)

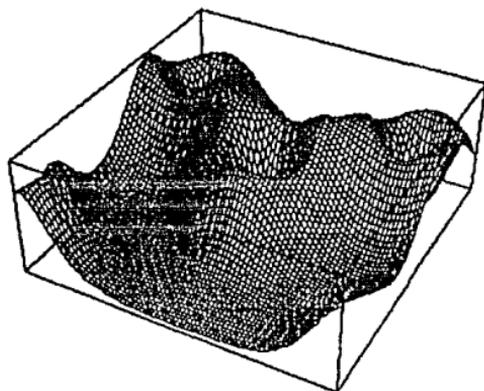


Figura 5.3. Cúmulo de Silicio (puro). Los 56 orbitales completamente llenos. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

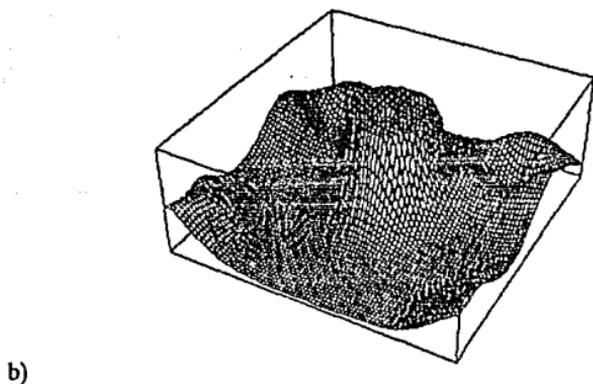
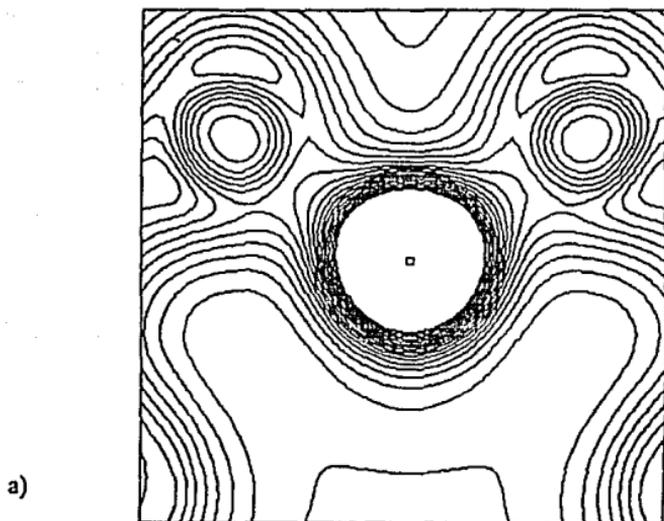
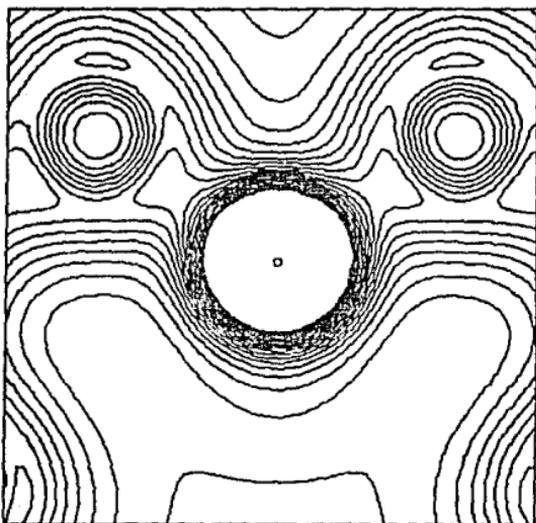
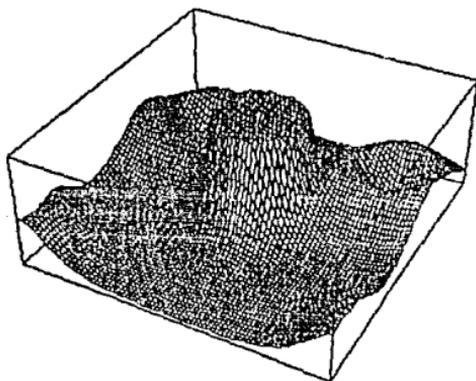


Figura 5.4. Cúmulo de Nitrógeno. Los 56 orbitales completamente llenos. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

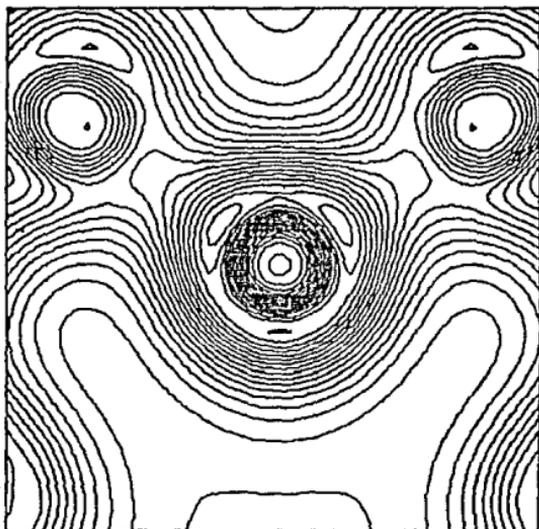


a)

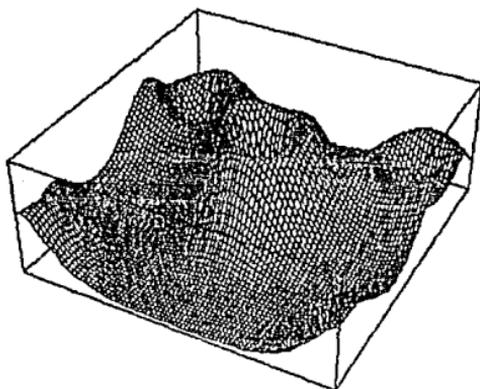


b)

Figura 5.5. Cúmulo de Nitrógeno. Los 57 orbitales llenos y semiocupados. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.



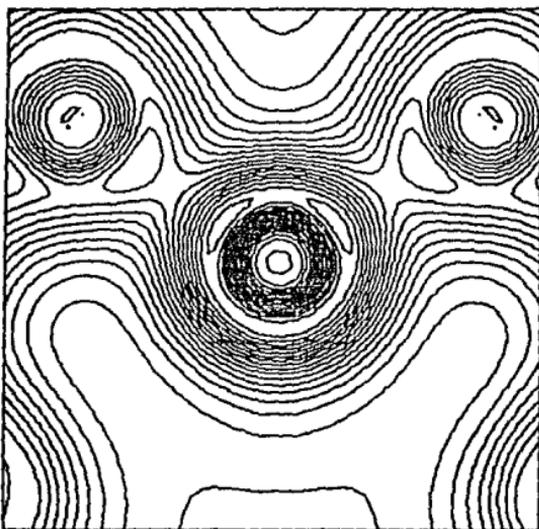
a)



b)

Figura 5.6. Cúmulo de Fósforo. Los 56 orbitales completamente llenos. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

a)



b)

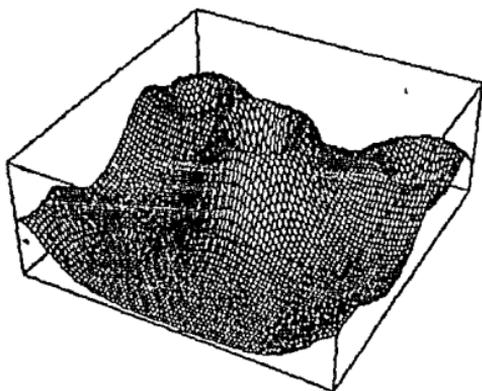
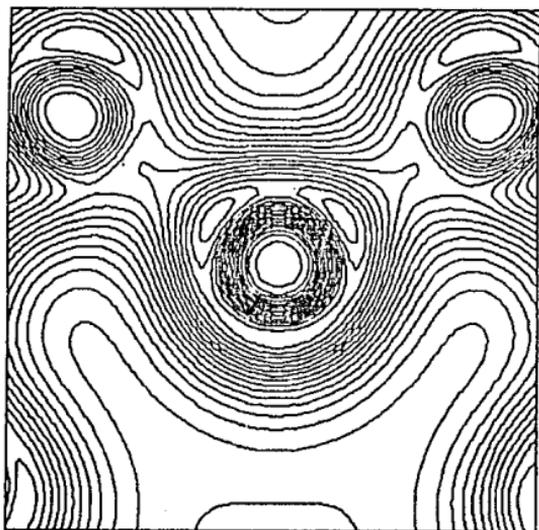


Figura 5.7. Cúmulo de Fósforo. Los 57 orbitales llenos y semiocupados. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

a)



b)

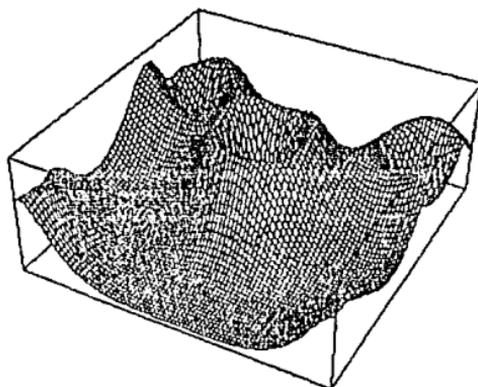
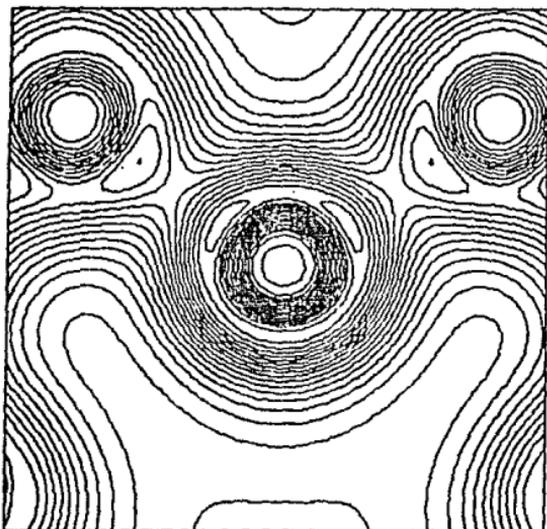


Figura 5.8. Cúmulo de Arsénico. Los 56 orbitales completamente llenos. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

a)



b)

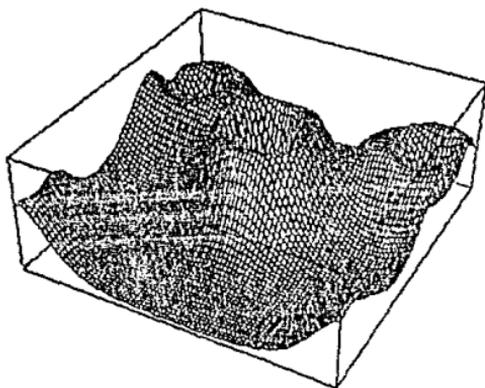
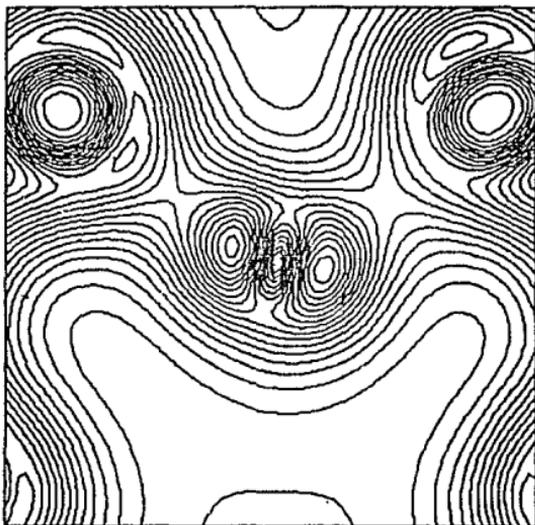


Figura 5.9. Cúmulo de Arsénico. Los 57 orbitales llenos y semiocupados. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

a)



b)

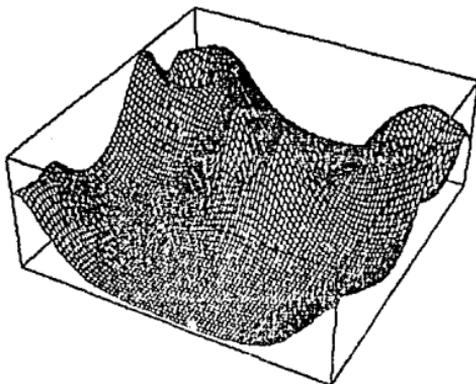
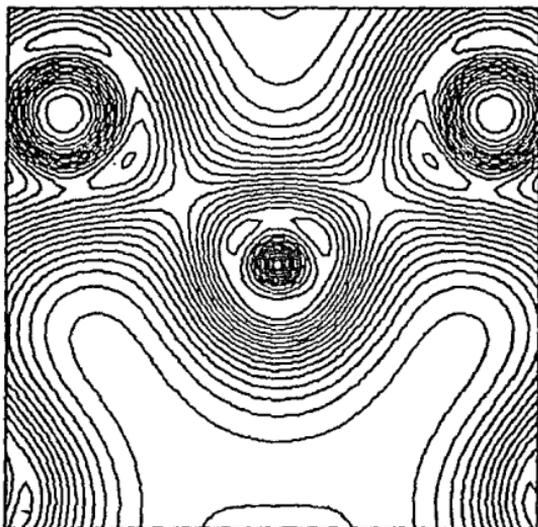


Figura 5.10. Cúmulo de Boro. Los 55 orbitales completamente llenos. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

a)



b)

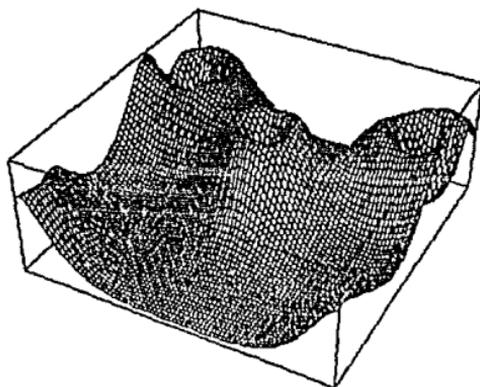
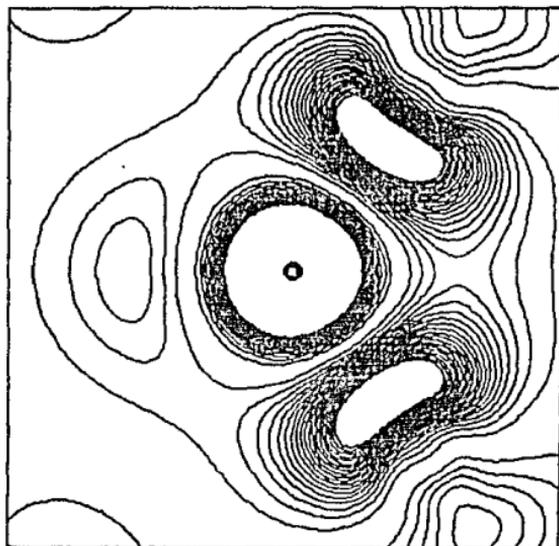


Figura 5.11. Cúmulo de Boro. Los 56 orbitales llenos y semiocupados. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

a)



b)

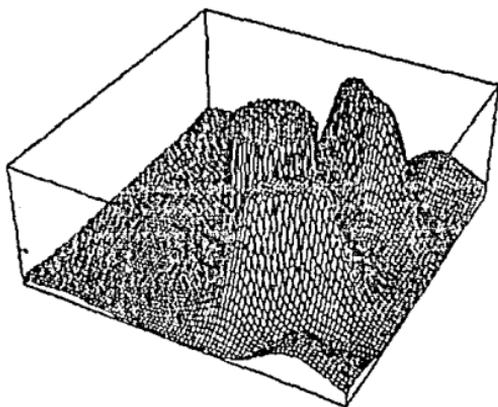
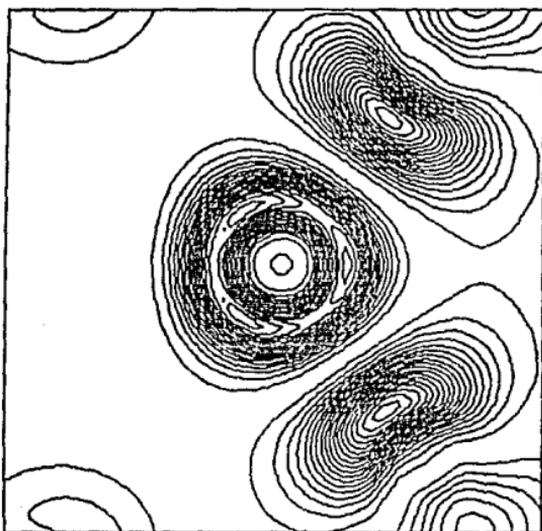


Figura 5.12. Cúmulo de Nitrógeno. El orbital 57 parcialmente ocupado. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

a)



b)

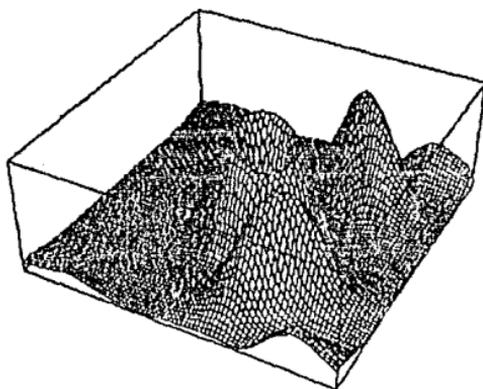
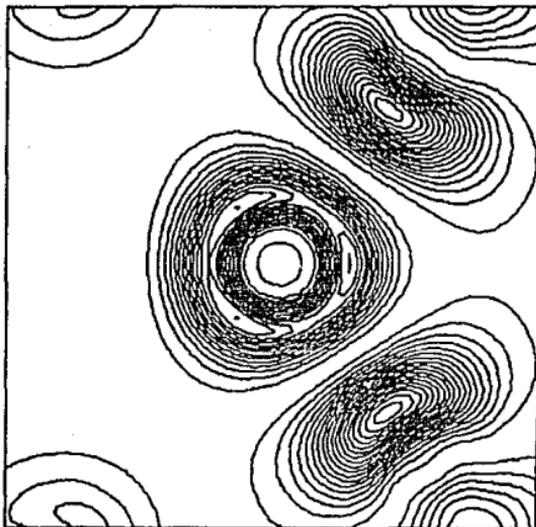


Figura 5.13. Cúmulo de Fósforo. El orbital 57 parcialmente ocupado. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

a)



b)

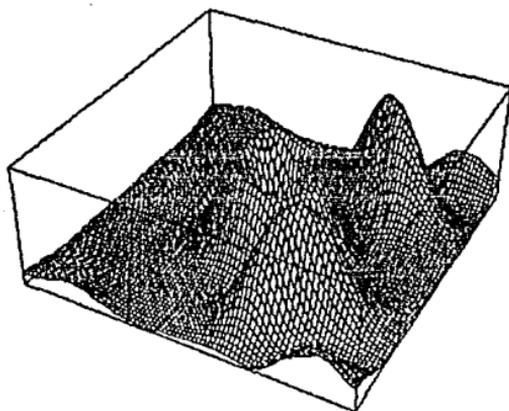
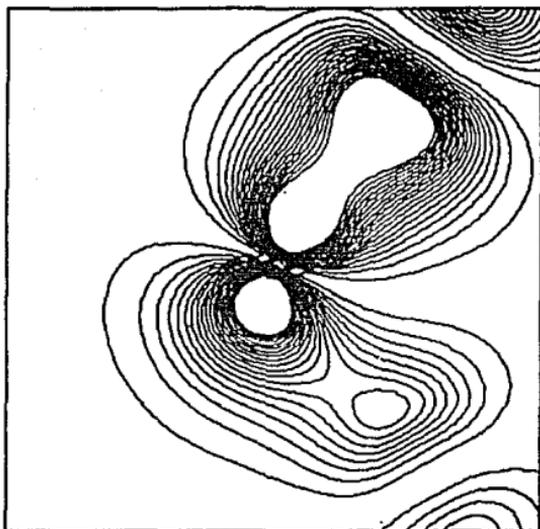
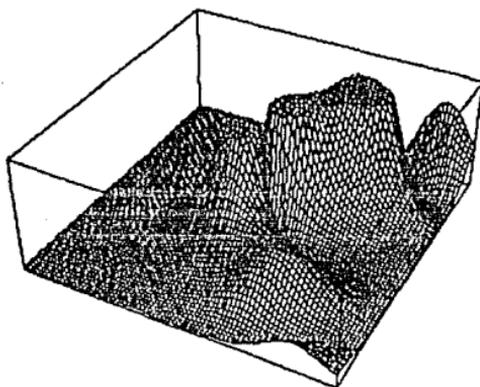


Figura S.14. Cúmulo de Arsénico. El orbital 57 parcialmente ocupado. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.



a)



b)

Figura 5.15. Cúmulo de Boro. El orbital 56 parcialmente lleno. a) En dos dimensiones. b) En tres dimensiones.

Discusión de Resultados

Los contornos de densidad de carga de las Figs. 5.3a y b para el cúmulo de silicio puro corroboran los resultados obtenidos en la Ref. [3], o sea, la naturaleza covalente del enlace entre pares de átomos de a-Si. Este resultado concuerda, además, con el de los mapas de densidad de carga para el c-Si discutidos en el Capítulo 1 (Fig. 1.14); es decir, en ambos se pone de manifiesto la existencia de una "carga de enlace" localizada a la mitad del camino que une a los dos núcleos de átomos de silicio, indicativa del carácter covalente del amarre. Este resultado no es sorprendente ya que como se mencionó en el Capítulo 2 el SRO es muy similar en ambos materiales.

Grupo V

Con la introducción de las impurezas (figuras 5.4-5.9) se ve una clara tendencia hacia la ionicidad en el enlace ya que la carga parece ser atraída hacia la impureza disminuyéndose así la cantidad que rodea a los silicios más próximos. La tendencia es más marcada en el nitrógeno donde prácticamente se ha perdido la naturaleza covalente del enlace y después se acentúa conforme disminuye el número atómico, es decir, más en el fósforo que en el arsénico.

En las figuras 5.12-5.14 donde se muestra sólo la contribución del orbital 57 a la densidad de carga, se observa un efecto de apantallamiento entre la impureza central y los silicios más cercanos. La probabilidad de encontrar al electrón tiene un máximo con simetría esférica (estados tipo *s*) alrededor de la impureza. Tiene además un máximo relativo orientado alrededor de los átomos de silicio más próximos (estados tipo *p*), que refleja el mencionado efecto de apantallamiento. El primero de estos efectos es el principio del comportamiento hidrogenoide de los electrones (de exceso) en semiconductores tipo-n.

En la sección 3.3 del Capítulo 3 se mencionó que los estados donantes que aparecen en el a-Si:H envenenado de forma $n^{(17)}$ son descritos por funciones de onda de naturaleza *s* con un radio de Bohr efectivo de 9 a 11 Å. La naturaleza *s* de las funciones de onda observada en las Figs. 5.12-5.14, concuerda con los

resultados experimentales en la localización de los estados donantes y en la simetría. Sin embargo este trabajo muestra además la presencia de otro máximo (relativo) de naturaleza *p* orientado alrededor de los átomos de silicio más próximos.

Grupo III

En la figura 5.10 se manifiesta claramente el efecto de las inestabilidades anteriormente mencionadas. Es interesante notar que la inestabilidad que se manifiesta al tomar en cuenta todas las contribuciones hasta el orbital 55 parece desaparecer al incluir el efecto del orbital 56. Esto es claro de la figura 5.11 donde se observa la simetría característica de los contornos de densidad de carga obtenidos para otros envenenantes y una clara tendencia hacia la ionicidad.

En la Fig. 5.15 se observa lo que se cree es el efecto de apantallamiento. La probabilidad de encontrar al electrón parece tener un máximo situado entre la impureza central y los silicios más cercanos (estados tipo *p*), reflejo del apantallamiento. Existe también una concentración de carga considerable situada alrededor de la impureza central sin una simetría muy clara. La falta de simetría observada es producto de las ya mencionadas inestabilidades.

El carácter de los estados, debido al inicio del estado hidrogenoide, (i.e., la naturaleza *s* cerca de la impureza y la naturaleza *p* cerca de los silicios primeros vecinos), concuerda con el obtenido en los trabajos de L.H. Yang⁽⁵⁷⁾ en complejos de cúmulos de α -Si:H (envenenados con boro y fósforo) con condiciones de frontera periódicas. Es interesante notar además que el comportamiento observado en estos estados es el esperado de acuerdo a la concentración de la impureza utilizada, es decir, de los trabajos de Kamimura et al.^(48,49), quienes trabajan cúmulos de seis miembros con el método MCSCF, se sabe que conforme disminuye la concentración de impureza, los electrones se localizan en la vecindad de la misma.

En el trabajo de Tagüña-Martínez, et al.⁽³⁾ donde se estudiaron cúmulos de α -Si y α -Ge de dos tamaños y se introdujeron las impurezas centrales de C, Si, Ge, y Sn (configuración de capa cerrada) se encontró que el enlace covalente Si-Ge y Ge-Si se

conserva. Los enlaces C-Si y C-Ge presentaron una clara tendencia hacia la ionicidad, mientras que para el Sn se observaron tendencias hacia un comportamiento metálico. El hecho de que se haya observado tendencia hacia la ionicidad en el cúmulo envenenado con carbón seguramente es producto de la diferencia de tamaño de los átomos y de la configuración electrónica del mismo. En el presente trabajo se observa la tendencia hacia la ionicidad para todos los cúmulos, que es debida a que la configuración de las impurezas utilizadas es de capa abierta. El cúmulo que presenta el comportamiento más iónico es el de nitrógeno lo que podría deberse al efecto combinado de su estructura electrónica con su tamaño.

5.3.2 EIGENVECTORES COMO DENSIDAD LOCAL DE ESTADOS (LDOS)

Se calcula la densidad de estados locales del cúmulo, como se verá más adelante, escogiéndose un eigenvalor dado c_1 con eigenvector $\Psi_1(r)$. Dado que este eigenvector se puede expresar como en la Ec.5.1 el producto de traslape

$$W_\mu(c_1) = \sum_\nu \langle \Psi_\mu^H(r) | \Psi_1^V(r) \rangle, \quad 5.4$$

se convierte en

$$W_\mu(c_1) = \sum_\nu S_{\mu\nu} c_1^\mu c_1^\nu \quad 5.5$$

donde $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ es un elemento de la matriz de traslape. Es claro que $W_\mu(c_1)$ es la contribución del orbital ϕ_μ al peso de la función δ . Para obtener la contribución de los orbitales centrados en un sitio dado A, se tiene que efectuar la siguiente suma

$$W_A(c_1) = \sum_{\mu \in A} W_\mu(c_1) \quad 5.6$$

y finalmente el peso total asociado con un estado dado es

$$W(c_i) = \sum_A W_A(c_i) .$$

5.7

Con estos pesos se puede construir un espectro continuo centrando una Gaussiana de un ancho dado alrededor de cada eigenvalor. El ancho de la Gaussiana debe ser escogido adecuadamente de modo que las curvas se suavizen manteniendo al mismo tiempo la mayor información posible.

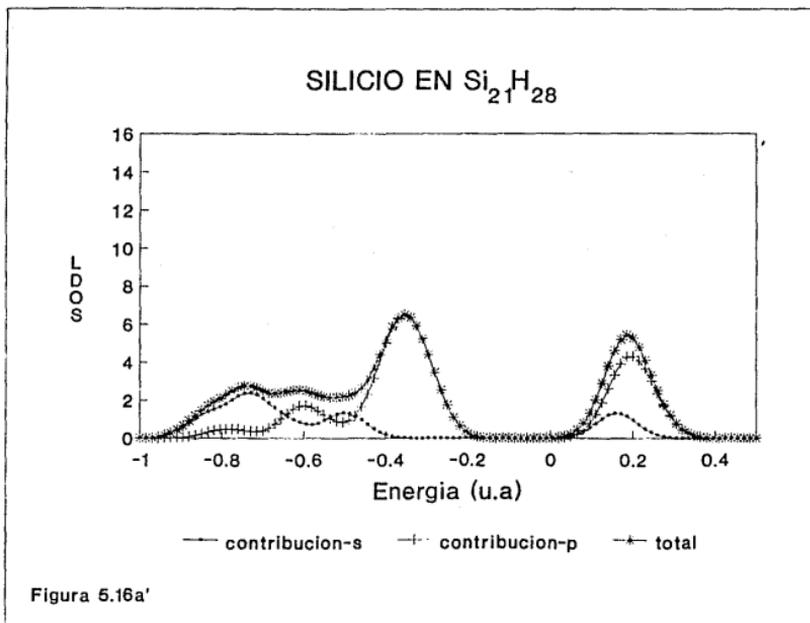
Si se utilizan los números de la Ec.5.7 se obtiene la densidad total de estados. Si se usa la Ec.5.6 se obtiene la densidad local de estados del átomo A. De hecho se pueden seleccionar sólo ciertos orbitales en la sumatoria de la Ec.5.4 y obtener las contribuciones s ó p a cada región del espectro.

En lo que se refiere al parámetro de anchura utilizado para las Gaussianas se intentaron varios semianchos a saber 0.001, 0.01, 0.03 y 0.05. Se encontró que para los valores de 0.001 y 0.01 se obtenía la estructura fina pero se carecía de información sobre las características generales de las bandas. Para el valor de 0.05, en cambio, se obtuvo el aspecto y características generales de las bandas pero se perdió la información de la estructura fina. De lo anterior es claro que el semiancho con el que se decidió trabajar es el de 0.03 ya que proporcionaba los aspectos generales de las bandas dando al mismo tiempo información sobre la estructura fina de las mismas.

En las figuras 5.16a y b, se muestran la LDOS para la vecindad tanto del átomo central del cúmulo de silicio puro así como para el silicio más próximo, o sea, a distancia de primeros vecinos. Se muestra también la LDOS (figura 5.16a') con un semiancho de 0.05 a fin de corroborar que los resultados obtenidos son completamente análogos a los obtenidos en la Ref. (4).

Las figuras 5.17a y b, 5.18a y b, 5.19a y b así como 5.20a y b muestran respectivamente la LDOS en la vecindad de cada átomo (central) en los cúmulos envenenados, así como en la vecindad del silicio más próximo en dichos cúmulos.

En las figuras 5.21 y 5.22a, b y c, se muestran las contribuciones s , p , y total (i.e., a , b , y c) a la LDOS en la vecindad de la impureza central y en la de los primeros vecinos, respectivamente, para todos los cúmulos trabajados.



SILICIO EN $\text{Si}_{21}\text{H}_{28}$

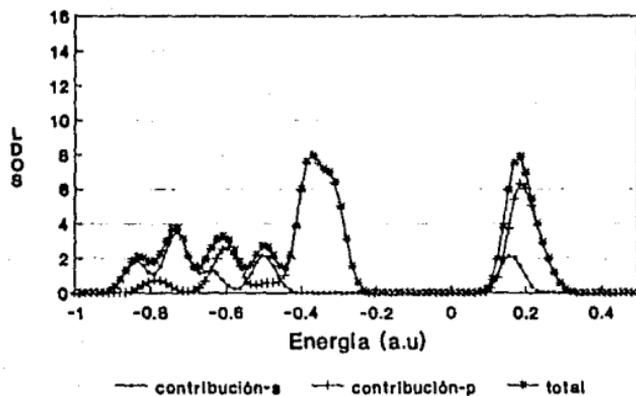


Figura 5.16a

1 SILICIO EN $\text{Si}_{21}\text{H}_{28}$

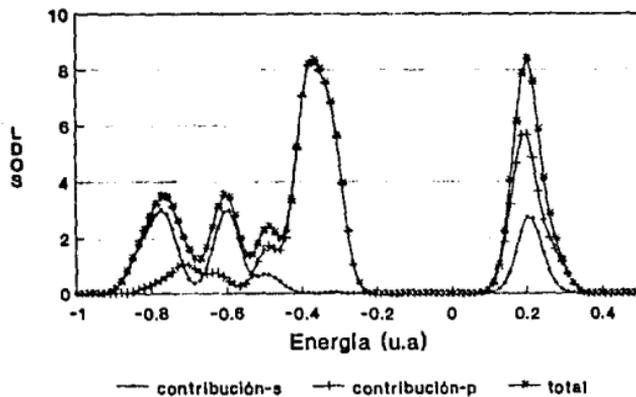


Figura 5.16b

NITROGENO EN $\text{NSi}_2\text{D}_{28}$

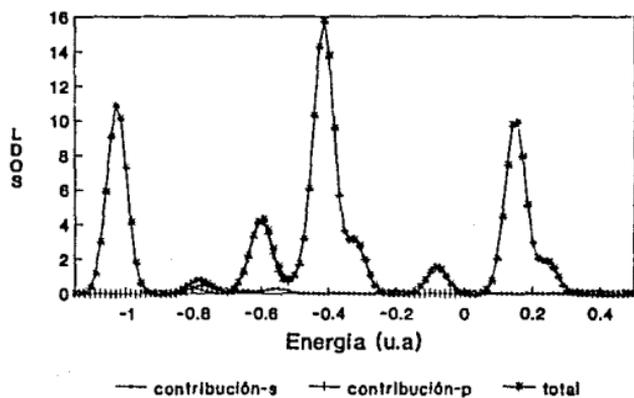


Figura 5.17a

SILICIO EN $\text{NSi}_2\text{D}_{28}$

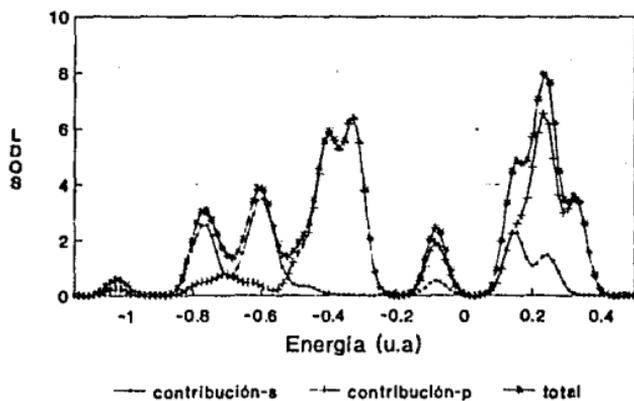


Figura 5.17b

FOSFORO EN $\text{PSi}_{20}\text{H}_{28}$

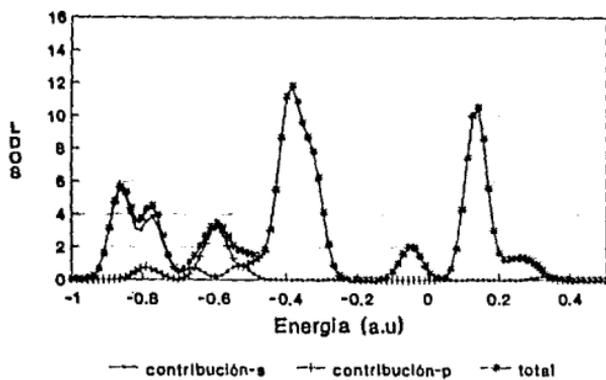


Figura 5.18a

SILICIO EN $\text{PSi}_{20}\text{H}_{28}$

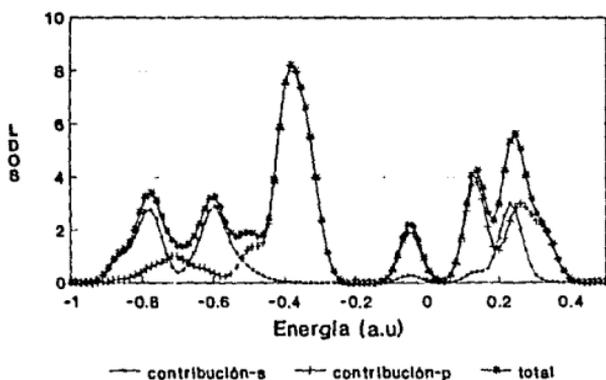


Figura 5.18b

ARSENICO EN $\text{AsSi}_{20}\text{H}_{28}$

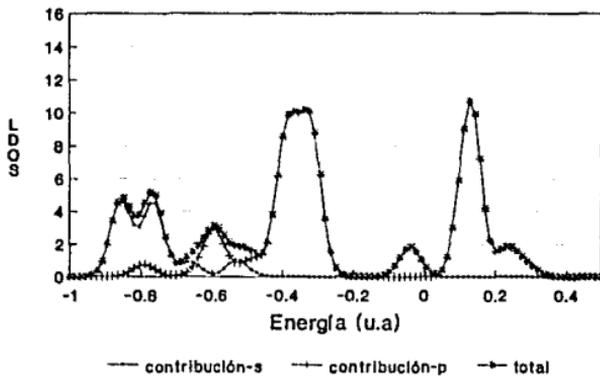


Figura 5.19a

SILICIO EN $\text{AsSi}_{20}\text{H}_{28}$

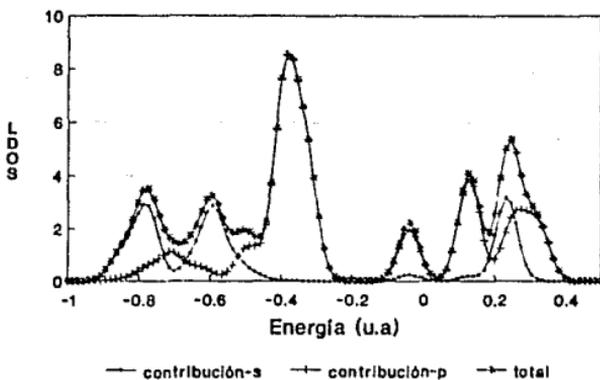


Figura 5.19b

BORO EN $\text{BSi}_2\text{H}_{28}$

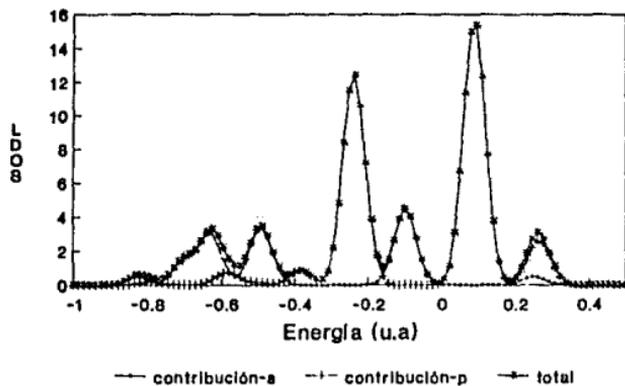


Figura 5.20a

SILICIO EN $\text{BSi}_2\text{H}_{28}$

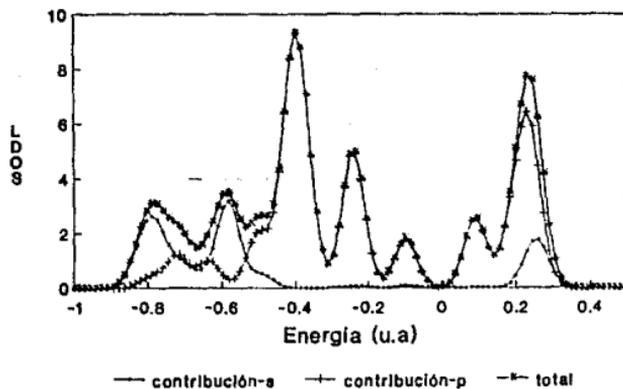


Figura 5.20b

Contribucion-s Impureza Central

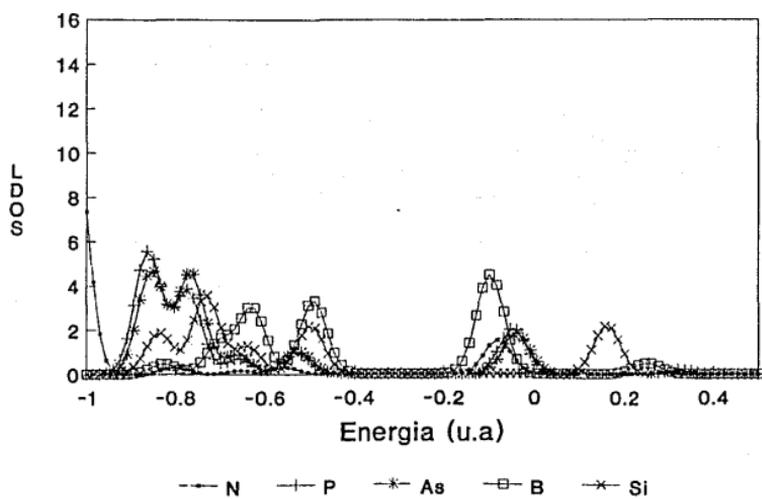


Figura 5.21a

Contribución-p Impureza Central

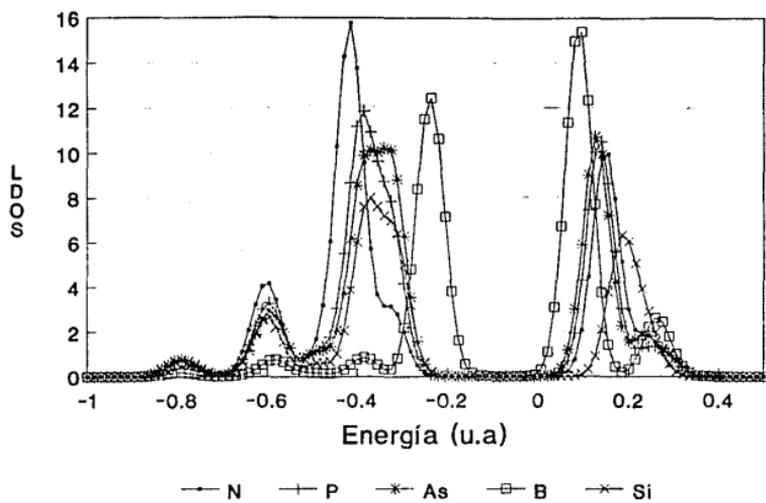
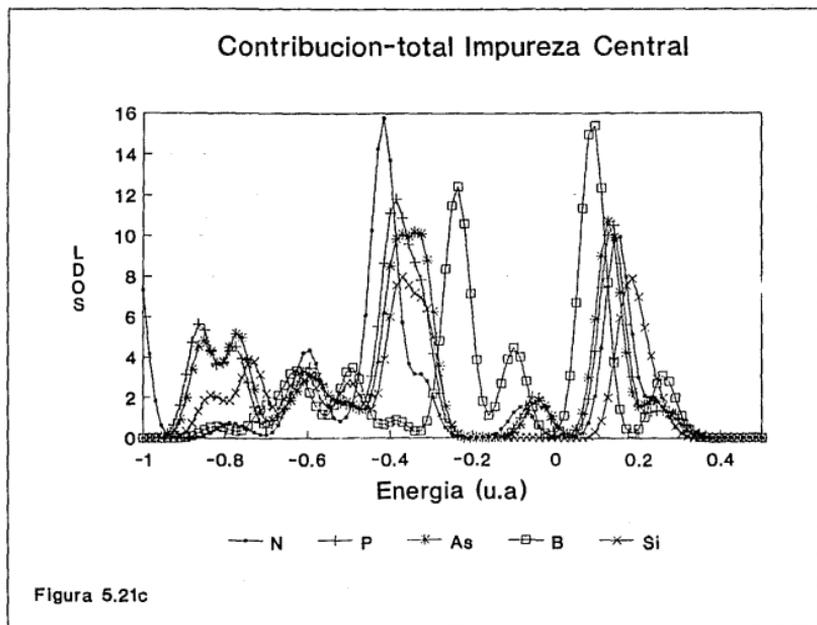


Figura 5.21b



Contribución-s Primeros Vecinos

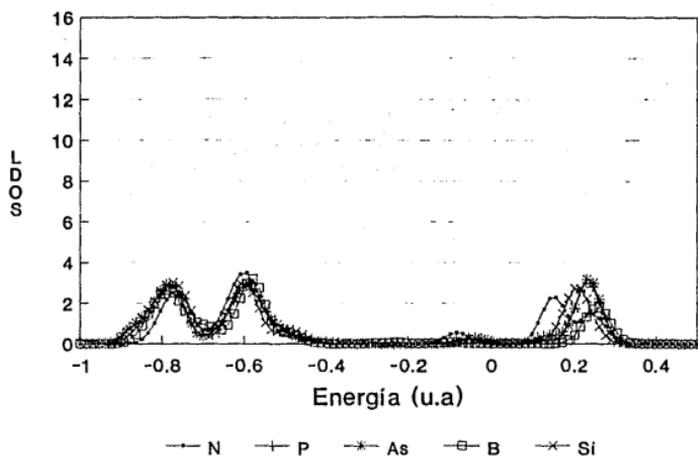


Figura 5.22a

Contribución-p Primeros Vecinos

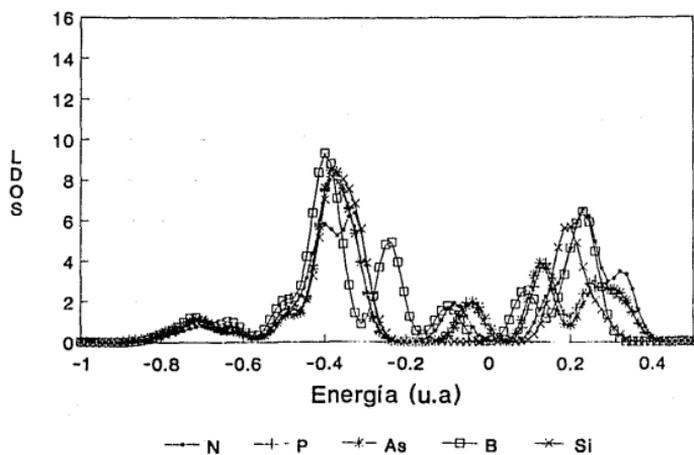


Figura 5.22b

Contribucion-total Primeros Vecinos

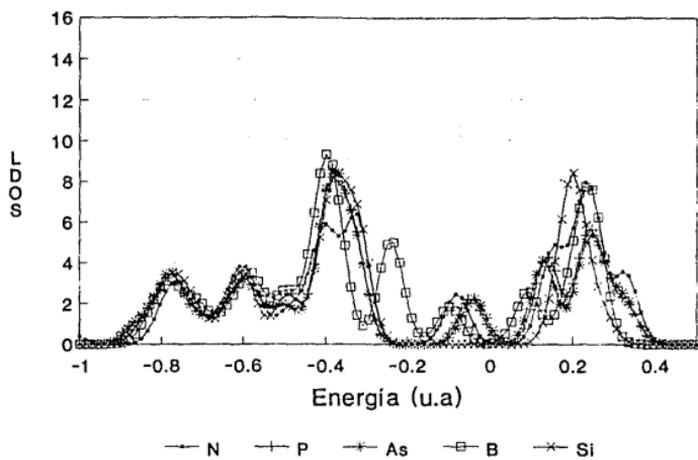


Figura 5.22c

Discusión de Resultados

La banda de valencia mostrada en las Figs. 5.16a y b tiene las mismas características que la obtenida en la Ref. [3], a saber la naturaleza tipo *s* de los estados del fondo de la banda, la naturaleza tipo *p* de los estados en la parte superior de la misma y por último la hibridación *sp* del centro de la banda. La brecha energética está claramente indicada y se observa una pequeña contribución de carácter *s* al extremo inferior de la banda de conducción.

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo para el a-Si con los resultados experimentales de XPS⁽²⁹⁾ para a-Si discutidos en el Capítulo 3 (Fig. 3.1b), se observa que en ambos casos la parte superior de la banda de valencia es de naturaleza tipo *p*. Sin embargo en el espectro experimental los dos picos inferiores, presentes en la Fig. 5.16a, se convierten, en el espectro experimental, en un único pico sin aspecto característico.

Este comportamiento se debe, como se mencionó en el Capítulo 3, a que los estados que surgen de estados atómicos con enlaces *s* en un sistema covalente son muy sensibles a la estadística de anillos del sistema subyacente (en especial anillos de un número impar de miembros). La presencia de anillos de seis miembros es la que produce la estructura de dos picos en la banda de valencia inferior. Como el cúmulo trabajado no tiene anillos de cinco ó siete átomos (sólo anillos de seis) es entendible que su espectro sea más parecido al del material cristalino.

Al comparar los resultados (Fig. 5.16a) del cálculo efectuado para el a-Si con el espectro de XPS y con la densidad de estados teórica generada con el E.P.M. para el c-Si (Capítulo 1, Fig. 1.13), se observa un buen acuerdo en la localización de los picos y en la naturaleza de los mismos. Las características generales de la densidad de estados de las bandas de valencia son muy similares, subdividiéndose en tres regiones. En ambos casos la región inferior es de naturaleza *s*, la intermedia de naturaleza *sp* y la superior de naturaleza *p*.

Ahora para los cúmulos envenenados (Figuras 5.17-5.22) se divide el análisis en dos partes. La primera se refiere al estudio de la LDOS en la vecindad de la impureza y la segunda al estudio de la LDOS en la vecindad de los silicios primeros vecinos.

Impurezas Centrales

En primer lugar se analizará la LDOS en la vecindad de las impurezas centrales en cada uno de los cúmulos. La Tabla 5.3 contiene la información de los valores energéticos de los extremos de las bandas tanto de valencia (V_l , V_r y $V = V_l - V_r$) como de conducción (C_l) para la impureza central. Incluye el valor de la brecha energética E_g y el valor energético correspondiente al centro del estado localizado denotado E_l . Esta tabla se construyó a partir de datos sacados de las figuras 5.17a-5.20a, extrapolando las tangentes a los extremos de las orillas de las bandas y prolongándolas para encontrar el valor de energía en el que cruzan el eje de la energía. Es importante mencionar que el objetivo de esta tabla es la de facilitar el análisis cualitativo de los resultados obtenidos y no la de proporcionar resultados cuantitativos. Como se sabe el método HF no genera adecuadamente el tamaño energético ni de las bandas ni de la brecha, ya que no toma en cuenta la correlación electrónica.

TABLA 5.3
Impureza Central

CUMULO	V_l	V_r	C_l	V	E_g	E_l
Si ₂₁ H ₂₈	-0.904	-0.248	0.112	0.656	0.360	
BSi ₂₀ H ₂₈	-0.920	-0.168	0.008	0.725	0.176	-0.112
NSi ₂₀ H ₂₈	-1.093	-0.256	0.080	0.837	0.336	-0.080
PSi ₂₀ H ₂₈	-0.936	-0.264	0.072	0.672	0.336	-0.048
AsSi ₂₀ H ₂₈	-0.920	-0.256	0.064	0.664	0.320	-0.040

Todas las energías se dan en u.a. (1 u.a. = 27.211 eV)

Impurezas del Grupo V

Las Figs. 5.17a-5.19a representan la LDOS alrededor de la impureza de los cúmulos envenenados con nitrógeno, fósforo y arsénico. En primer lugar se observa que en los tres casos las naturalezas *s* de la parte inferior de la banda de valencia y *p* de la parte superior de la misma se conservan, acompañadas sin embargo de una notable disminución de la hibridación que se presenta en el centro de la misma. Se conserva la naturaleza *p* de la parte inferior de la banda de conducción con la diferencia de que la contribución *s* a la parte inferior de la banda de conducción observada en silicio puro (Fig. 5.16a) desaparece para las tres impurezas.

El tamaño del pico en la parte superior de la banda de valencia es mayor que el correspondiente al silicio puro, este efecto se acentúa más en el nitrógeno. Con todas las impurezas aparece un pico pequeño de carácter *s* en la brecha energética.

Banda de Valencia

El ancho de la banda de valencia para los cúmulos envenenados es mayor que el correspondiente al cúmulo puro. El ancho de esta banda aumenta conforme disminuye la masa de la impureza, es decir, la más extensa es la correspondiente al N y la menos la correspondiente al As (Figs. 5.21a, b y c). La parte inferior, formada por contribución *s* pura, es más energética para el cúmulo de Si (cúmulo puro) que para los cúmulos envenenados. El extremo inferior de la banda menos energético corresponde a la impureza de nitrógeno y aumenta energéticamente conforme aumenta la masa de la impureza. En la parte superior, formada por contribución *p* pura, la energía mayor corresponde al Si, la siguiente al As (As \approx N) y la menor al P.

Brecha Energética

La brecha energética se vuelve continuamente más angosta de Si a As, es decir, en orden decreciente de masa de la impureza. La brecha tiene aproximadamente el mismo ancho para el N que para el P. El pico de carácter *s* que aparece en ella disminuye energéticamente conforme disminuye la masa, i.e., de As a N.

Banda de Conducción

La parte inferior de la banda de conducción es puro enlace p y se va a energías mayores conforme disminuye la masa de la impureza, i.e., de As, a P, a N. La correspondiente al silicio sigue siendo la más energética.

Impureza del Grupo III

En lo que se refiere a la Fig.5.20a correspondiente al cúmulo envenenado con boro se observa que el carácter tipo s del fondo de la banda de valencia se preserva, mientras que, situado en la parte superior de la banda de valencia, los estados p dan lugar a un pico mayor en la LDOS que cualquiera de los encontrados en los otros cúmulos. En el centro de la banda casi no hay hibridación. En la brecha energética aparece un pico de carácter s .

Banda de Valencia

La banda de valencia para el cúmulo con boro es notablemente más ancha que la del cúmulo con silicio. De hecho es más ancha que la de los cúmulos envenenados con las impurezas del grupo V, P y As. La parte inferior de la misma, formada por contribución s pura, es energéticamente del orden de la del As (Figs.21a, b y c). La parte superior en cambio, formada por contribución p pura, tiene una energía mayor que la del silicio y que la de los cúmulos con las otras impurezas.

Brecha Energética

Además de la ya mencionada aparición de un pico de carácter s , la brecha energética es más angosta aún que la del cúmulo envenenado con As; es decir, presenta la brecha energética más pequeña de todos los cúmulos trabajados. Sin embargo el pico de carácter s es menos energético que el correspondiente a los cúmulos envenenados con elementos del grupo V.

Banda de Conducción

La parte inferior de la banda de conducción es puro enlace p y es de menor energía que la del silicio. De hecho de los cúmulos analizados es la de menor energía.

Primeros Vecinos

Ahora se analizará la LDOS en la vecindad del silicio más próximo, (a distancia de primeros vecinos) en cada uno de los cúmulos. Al igual que para la impureza central se anexa la Tabla 5.4 que contiene la información de los valores energéticos de los extremos de las bandas tanto de valencia (V_1 , V_n y $V = V_1 - V_n$) como de conducción (C_1) ahora para el silicio (a distancia de primeros vecinos) en los cúmulos trabajados. Se incluye también el valor de la brecha energética E_g y el valor energético correspondiente al centro del estado localizado denotado E_l . Esta tabla se construyó a partir de las figuras 5.17b-5.20b, con la misma técnica utilizada en la construcción de la Tabla 5.3.

TABLA 5.4
Primeros Vecinos

CUMULO	V_1	V_n	C_1	V	E_g	E_l
$Si_{21}H_{28}$	-0.896	-0.256	0.128	0.640	0.384	
$BSi_{20}H_{28}$	-0.880	-0.168	0.016	0.712	0.152	-0.112
$NSi_{20}H_{28}$	-1.093	-0.264	0.080	0.829	0.344	-0.080
$PSi_{20}H_{28}$	-0.944	-0.264	0.072	0.680	0.336	-0.048
$AsSi_{20}H_{28}$	-0.928	-0.264	0.056	0.644	0.320	-0.040

Todas las energías se dan en u.a. (1 u.a. = 27.211 eV)

Impurezas del Grupo V

En las Figs.5.17-5.19b se observa que las características generales de la banda de valencia del silicio se mantienen aunque se tiene una disminución de la hibridación en el centro de la banda comparada con la del material puro. El tamaño del pico en la parte superior de la banda es prácticamente el mismo para los cúmulos envenenados que para el cúmulo puro (Fig5.16b), indicando que los enlaces electrónicos del silicio se satisfacen y la degeneración no se rompe. Esto era de esperarse ya que el nitrógeno, fósforo y arsénico tienen un electrón más que el

silicio. En este caso aparece un pico pequeño de carácter p en la brecha energética.

Banda de Valencia

La banda de valencia se ensancha conforme disminuye la masa de la impureza de As a N (Figs.5.22a, b y c). La banda resultante en los cúmulos envenenados es más ancha que la del cúmulo puro. La parte inferior de la misma está formada por contribución s pura; es menos energética en el cúmulo de N y aumenta conforme aumenta la masa de la impureza (i.e., P, As), la de Si es la más energética de todas. La parte superior en cambio, formada por contribución p pura, presenta una energía igual para todas las impurezas pero mayor que la del cúmulo de silicio puro.

Brecha Energética

La brecha energética se vuelve continuamente más angosta de N a As, es decir, disminuye conforme aumenta la masa de la impureza. La brecha es menor para cualquiera de los cúmulos envenenados que para el cúmulo puro. Aparece un pico de carácter p siendo más energético el correspondiente al cúmulo con As y menos el correspondiente al cúmulo con N.

Banda de Conducción

La parte inferior de la banda de conducción se va a energías mayores conforme disminuye la masa: N, P, As. Es más energética para el cúmulo de silicio puro. La naturaleza de la banda parece ser una hibridación de carácter tipo s y p .

Impureza del Grupo III

En lo que se refiere a la Fig.5.20b correspondiente al cúmulo envenenado con boro, se observa que el carácter tipo s del fondo de la banda de valencia se preserva mientras que en la parte superior de la banda, los estados p se dividen dando lugar a dos picos de tipo p en la densidad local de estados, ambos situados en la parte superior de la banda de valencia. En el centro de la banda disminuye la hibridación. Debido a que el boro tiene un electrón menos que el silicio en su capa p más externa, era de esperarse que la adición del boro causará el rompimiento de la

degeneración de los estados de enlace p en el extremo de la banda observada en el silicio puro. Nuevamente aparece un pico de naturaleza p en la brecha.

Banda de Valencia

La banda de valencia para el cúmulo con boro es más ancha que la del cúmulo con silicio (Figs. 22a, b y c). Es más ancha también, que la de los cúmulos envenenados con P y As. Su parte inferior formada por contribución s pura es energéticamente mayor que la del cúmulo puro y que la de los envenenados con impurezas del grupo V. La parte superior formada por contribución p pura, tiene una energía mayor que la del cúmulo de silicio y que la de los cúmulos con impurezas del grupo V.

Brecha Energética

La brecha energética se vuelve más angosta aún que la del cúmulo envenenado con As, de hecho, presenta la brecha energética más pequeña de todos los cúmulos trabajados. Como ya se mencionó, aparece un pico de carácter p que es menos energético que los correspondientes al grupo V.

Banda de Conducción

La parte inferior de la banda de conducción tiene una naturaleza híbrida (s y p) y es de menor energía que la del silicio. Nuevamente de los cúmulos analizados es la de menor energía.

Se observa una asimetría (posición del estado de la impureza) en la densidad de estados electrónicos entre las muestras con envenenamiento tipo n y tipo p . Esta asimetría coincide con la mencionada en la Ref. [33] en donde ésta surge de la asimetría de la posición del nivel de Fermi función del tipo de envenenamiento en el a -Si:H. El no obtener información acerca del nivel de Fermi en los cálculos efectuados en el presente trabajo impide explorar este resultado.

Los resultados obtenidos indican que el estado que aparece en la brecha en el caso de las impurezas del grupo V es más

energético que en el de la del grupo III. El estado que aparece en la brecha es, en el caso del boro, una trampa para huecos mientras que en los casos del fósforo y del arsénico se trata de una trampa electrónica.

Los resultados experimentales indican que tanto el fósforo como el arsénico (al igual que el boro) forman una banda donante (aceptora) por debajo (arriba) de $\epsilon_0 (\epsilon_v)^{(17)}$. El modelo predice la existencia de dichas bandas y casi la misma ubicación energética para la del fósforo que para la del arsénico, esto coincide con los resultados experimentales ya que, como se mencionó en el Capítulo 3 (Fig.3.4), a bajas concentraciones las bandas están situadas aproximadamente a la misma distancia energética de la banda de conducción⁽¹⁷⁾.

En el caso del nitrógeno algunos resultados experimentales indican que tanto en el caso cristalino como en el amorfo el nitrógeno introducido en el a-Si:H no da origen a niveles donantes⁽³⁸⁾, da origen a centros de recombinación porque los niveles son muy profundos. Sin embargo, se ha observado que a bajas concentraciones de nitrógeno la fotoconductividad aumenta, lo que sugiere una disminución tanto en la densidad de centros de recombinación como en la densidad de estados donantes⁽³⁶⁾. El primer resultado es el que coincide con el resultado del presente trabajo ya que por su ubicación (energética) el estado que aparece en la brecha para el cúmulo envenenado con nitrógeno es un centro de recombinación. La naturaleza de los estados introducidos por el nitrógeno en el a-Si:H no está aún clara.

Uno de los efectos de la introducción de impurezas en el cúmulo es la disminución del tamaño de la brecha con respecto a la del cúmulo puro. Este resultado se ha observado experimentalmente para las impurezas de fósforo⁽³¹⁾ y boro⁽³⁶⁾. Sin embargo experimentalmente al introducir la impureza de nitrógeno el tamaño de la brecha energética aumenta⁽³⁹⁾ según la concentración del mismo. Según la concentración trabajada en este trabajo los cálculos teóricos generan un resultado adecuado ($E_{gM} \approx E_{gSi}$). Un análisis más detallado de las Figs.5.17a y 5.21c muestra, sin embargo, que si no se considerará al pico pequeño de carácter p situado en el extremo superior de la banda de valencia, se tendría que $E_{gM} > E_{gSi}$ que es el caso para concentraciones mayores de

nitrógeno. Esto hace pensar que es necesario analizar la naturaleza de este pico para determinar si forma parte de la banda ó es algún tipo de estado introducido por el nitrógeno, ya que se ha encontrado que el nitrógeno modifica la distribución de estados en la brecha, pero los detalles de esta distribución no se han aclarado⁽³⁹⁾. De cualquier forma lo importante es la tendencia observada; es decir, la disminución del tamaño de la brecha con respecto a la del material puro, con el aumento de la masa de la impureza. En este contexto el cálculo efectuado coincide perfectamente con el comportamiento observado experimentalmente.

En la Ref. [3]. se encontró que la $N(\epsilon)$ en la vecindad de los primeros vecinos para los cúmulos con impurezas es muy similar a la de los cúmulos puros; es decir, la forma de las bandas y el tamaño de la brecha eran muy semejantes. Los resultados obtenidos en el presente trabajo difieren notablemente ya que en todos los cúmulos trabajados la impureza introdujo un estado dentro de la brecha energética. La apariencia de las bandas de los cúmulos envenenados con respecto a la del cúmulo puro cambia considerablemente.

En la Ref. [40] se resúmen los efectos del envenenamiento como:

i) El envenenamiento crea niveles donantes y aceptores en la vecindad de las bandas respectivas.

ii) La presencia de un continuo de estados localizados en la brecha energética ocasiona que con el envenenamiento los estados localizados se llenen de electrones y huecos.

iii) Solo parte de los átomos de impureza envenenan; es decir, son incorporados a la estructura como donantes ó aceptores sustitucionales ó intersticiales. Los átomos que no envenenan crean estructuras de defectos.

De la discusión de resultados es claro que los cálculos efectuados en el presente trabajo confirman el punto i). El punto ii) no puede ser evaluado ya que no se trabajó con amarres libres. El punto iii) tampoco se estudió.

CONCLUSIONES

Las concordancias entre resultados experimentales, otros resultados teóricos y los cálculos del cúmulo efectuados son las siguientes:

1) Para el cúmulo puro se tiene que los cálculos reproducen adecuadamente la naturaleza covalente del enlace entre pares de átomos de Si.

2) La densidad de estados del cúmulo puro coincide con los aspectos generales de la densidad de estados teórica y experimental⁽²⁹⁾ para el c-Si. Estos resultados no son sorprendentes dado que el SRO es muy similar en ambos materiales, con los picos suavizados.

3) Para los cúmulos envenenados se encuentra un comportamiento cualitativo sistemático para la densidad local de estados en la vecindad de las impurezas que depende de la masa atómica de las mismas. Tanto la brecha energética, E_g , como el tamaño de la banda de valencia V , disminuyen conforme aumenta la masa de la impureza (grupo V) tendencia que coincide con la experimental^(31,36). Excepto para el boro se tiene que el tamaño de la banda de valencia aumenta mientras que el tamaño de la brecha energética disminuye considerablemente con respecto al del material puro⁽³⁶⁾.

4) Todas las impurezas introducen estados en la brecha. El estado que aparece en la brecha es más energético en el caso de las impurezas del grupo V que en el de la del grupo III, indicando

que este estado es, en el caso del boro, una trampa para huecos mientras que en los casos del fósforo y del arsénico se trata de una trampa para electrones⁽¹⁷⁾.

5) Todos los estados son de naturaleza *s* cerca de la impureza. Los resultados experimentales⁽¹⁷⁾ corroboran la existencia del estado hidrogenoide (estado *s*) en la vecindad de la impureza central predicho por el cálculo del cúmulo y reminiscente de los estados hidrogenoides encontrados en semiconductores cristalinos extrínsecos.

6) La concordancia cualitativa de la densidad local de estados generada en el presente trabajo coincide con la del modelo esquemático para la densidad de estados deducido de mediciones de ESR y LESR⁽¹⁷⁾ para el a-Si:H (Fig.3.5). Es decir con el envenenamiento *p* aparece una banda aceptora cerca de la banda de valencia y con el envenenamiento *n* aparece una banda donante cerca de la banda de conducción.

Las discrepancias entre resultados experimentales, otros resultados teóricos y los cálculos del cúmulo efectuados son las siguientes:

1) En la densidad de estados del cúmulo puro la banda de valencia está compuesta de tres picos a diferencia de los dos que constituyen el espectro XPS del a-Si. Esta diferencia se puede deber a que el cúmulo trabajado no incluye anillos de un número impar de miembros⁽²⁹⁾ que se encuentran estadísticamente presentes en el a-Si.

2) El hecho de que el estado de impureza en la brecha para el cúmulo de nitrógeno sea profundo coincide con los resultados experimentales⁽³⁸⁾, i.e., el nitrógeno introduce centros de recombinación tanto en silicio amorfo como en silicio cristalino. Sin embargo según la concentración trabajada el nitrógeno puede dar origen tanto a centros de recombinación como a trampas⁽³⁶⁾ de modo que no es claro que tipo de comportamiento es el que

presenta. A la fecha los resultados experimentales sobre nitrógeno no están debidamente explicados de modo que la evaluación completa de los resultados obtenidos en este trabajo no puede efectuarse satisfactoriamente.

Además, de los contornos de densidad de carga se observa que la introducción de las impurezas induce una tendencia hacia la ionicidad en el enlace y un efecto de apantallamiento entre la impureza central y los silicios más cercanos. La tendencia es más marcada en el nitrógeno donde prácticamente se ha perdido la naturaleza covalente del enlace y se atenúa conforme aumenta el número atómico. En el caso del boro se observa la simetría característica de los contornos de densidad de carga obtenidos para los otros envenenantes trabajados: una clara tendencia hacia la ionicidad y el efecto de apantallamiento.

El presente trabajo sugiere que la probabilidad de encontrar al electrón tiene otro máximo (relativo) de naturaleza p orientado alrededor de los átomos de silicio más próximos para todas las impurezas estudiadas.

Es importante aclarar que los resultados obtenidos para el cúmulo de boro deben tomarse con cierta reserva ya que las inestabilidades presentes no permiten tener la certeza de que se trabajó en el estado base.

Una de las limitantes del presente trabajo es el que los cálculos de tipo HF generan buenos resultados cualitativos pero no cuantitativos debido a la ausencia de correlación electrónica. Esto es claro al comparar los tamaños de la brechas encontradas con los reportados experimentalmente.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en este trabajo y su comparación con resultados experimentales y teóricos se concluye que:

1) Los cúmulos utilizados conducen, en su mayor parte, a resultados que son congruentes con los conocidos para el sólido cristalino desde hace tiempo en los aspectos que dicha congruencia

debe darse. Esto indica que este enfoque es adecuado para la descripción de propiedades de los sólidos en los que el SRO es uno de los factores dominantes, siempre y cuando se escoja aquél cúmulo que represente adecuadamente el sólido a estudiar.

11) Dado que mediante los cúmulos se pueden incluir características del material amorfo y tanto los resultados obtenidos como el enfoque desarrollado son aplicables al entendimiento de las propiedades electrónicas que dependen del SRO de los sólidos amorfos, este método es una herramienta útil en el estudio de estos materiales.

En el transcurso de la elaboración de este trabajo, se terminó el estudio referente a la introducción de las impurezas de nitrógeno, fósforo y arsénico en cúmulos del tipo $IGe_{20}H_{28}$, estos resultados han sido enviados al *J. Non-Crystalline Solids* para su publicación⁽⁵⁸⁾. La semejanza de estos cálculos con los obtenidos para el silicio hacen pensar en la posibilidad de establecer un formalismo de aplicación general. Sin embargo, si bien a la fecha no ha sido posible la elaboración de un formalismo que explique la mayoría de las características manifestadas experimentalmente el presente trabajo es evidencia de que algunas conclusiones generales se obtienen a través del uso de cálculos moleculares aplicados a muestras de estructuras bien definidas.

APENDICE I

TIPO DE DATOS REQUERIDOS POR LOS PROGRAMAS UTILIZADOS

Los cálculos se efectuaron con los programas PSHONDO.f, DOSLOC.f y CHARGE.f. A continuación se describirá brevemente que es lo que hace cada uno de estos programas.

PSHONDO.f

Este programa realiza cálculos de orbitales moleculares a un nivel Hartree-Fock restringido con la posibilidad de usar pseudopotenciales.

En su versión original el programa realiza cálculos de capa cerrada en la aproximación HF-SCF utilizando los potenciales de J.C.Barthelat, Ph.Durand y A.Serafini. Puede manejar hasta 30 átomos y 70 capas y pseudopotenciales para átomos tan pesados como el Xe. En una versión modificada (psnw3) el programa puede manejar capas abiertas y hasta 50 átomos con 250 capas.

Se anexa un archivo de entrada típico como los que se estuvieron manejando. En general se les llamó lnp_x y se construyeron básicamente como sigue:

Para empezar se definen los archivos que serán de integrales y el que será de salida. Después viene el título y a continuación lo que se conoce como "Hondo namelist". El formato general del Hondo namelist es:

& HONDO

Lista de variables y valores

& END

En la lista de variables se incluyen las siguientes:

TIMLIM Límite de tiempo (segundos). Se utilizó el valor de default.

NPRINT Que se refiere a que tan completa se quiere la impresión y tiene 5 opciones.

ITOL Los productos de primitivas cuyo factor preexponencial $\exp(-G)$ sea menor que $10^{(-ITOL)}$ se omiten. Se utilizó el valor de default: $10^{(-20)}$.

ICUT Integrales menores que $10^{(-ICUT)}$ en valor absoluto, no se registran en el archivo de integrales. Se utilizó el valor de default: $10^{(-9)}$.

IREST Que se refiere a condiciones bajo las cuales se quiere que corra el programa, tiene 6 opciones y algunas de ellas requieren de la especificación de otras variables.

MCHARG Carga molecular. En todos los casos trabajados se usó el valor cero.

IUNT Especificar que tipo de unidades se van a utilizar. Se trabajó siempre en Angstroms.

GROUP Se refiere al tipo de simetría que tenga la molécula ó cúmulo. Existen 15 opciones que se denotan con los símbolos schoenflies. Se trabajó siempre con moléculas ó cúmulos de simetría tetragonal (T).

NAXIS Orden del eje principal del grupo.

SZ Valor de la proyección del espín en el eje z. Se trabajó siempre con el default:cero.

ISTOP Para pararlo en determinado momento de la corrida.

Con esto termina el "HONDO namelist". A continuación viene el "CENT namelist" que contiene a los centros básicos con los cuales el programa genera toda la molécula ó cúmulo. En este caso el formato general es:

& CENT

Lista de variables

& END

Las variables que se tienen que especificar son:

ATOM Nombre atómico utilizado solamente para la salida y la identificación atómica.

IATN Número atómico.

ZNUC Carga nuclear (al utilizar pseudopotenciales ZNUC es la carga total nuclear menos el número de electrones de la

coraza).

APSD Nombre simbólico del pseudopotencial.
X, Y, Z Coordenadas cartesianas indicando la posición del átomo en el marco de referencia principal.
ATID Si ATID es idéntico a la variable "ATOM" de un centro anterior esto indica que esos átomos usan el mismo conjunto de bases, y por tanto todas las variables que se mencionaran a continuación (dentro de este namelist) no son necesarias.
NTYPG Tipos de capas. Se tienen 10 opciones.
EXG Exponente Gaussiano parámetro de las primitivas.
CSG, CPG,
CDG, CFG,
CGG Coeficientes de contracción para las funciones S, P, D, F, y G.

Con esto termina el "CENT namelist". Esto se repite para cada centro único. La lista de los centros se termina con & CENT &END.

Ahora por último para los datos SCF el formato es:

& SCINP
 Lista de variables
&END

Las variables son:

MAXIT Número máximo de iteraciones.
NCONV Que se refiere al criterio de convergencia. Se trabajó con el valor de default: 4.
ANAME Si se iniciarán los cálculos con la matriz hamiltoniana de la coraza ó con orbitales moleculares registrados en tarjetas ó archivos.
BNAME Indica el tipo de cálculo a efectuar es decir con configuración de capa abierta, capa cerrada, etc.

Una vez definidos tanto ANAME como BNAME se requerirá de la especificación de otras variables particulares, no mencionadas en este reporte.

CEXTRP Umbral para comenzar el proceso de extrapolación

siguiendo el método de Pulay. Se utilizó el valor de default:0.50.

AMIX Dar información acerca del mezclado de las matrices de Fock actual y anterior. Se utilizó el valor de default:0.50.

NGEL Número de orbitales congelados después del cálculo SCF. No se utilizó.

QN,QA,QB Números de ocupación para cálculos y/o distintos tipos de orbitales. QA y QB no se utilizaron.

ISTAT Las posibles situaciones de capa abierta que se pueden manejar. Tiene 14 opciones.

Con esto finaliza la creación de los archivos de Inpx. A los archivos de salida resultado de correr PSHONDO.f se los llamó outx donde x designa a un archivo en especial.

CHARGE.f

Este programa calcula la densidad de carga de un cúmulo sobre un plano tal como se describió en el Capítulo 5, Sección 5.3. El resultado es una matriz de 80x80 con los valores calculados. Con este archivo de salida que generalmente se denomina chrg.x se efectuó la graficación en los sistemas anteriormente mencionados (Figs.5.3 a 5.15).

Es conveniente aclarar que para poder operar este programa fué necesario crear tres clases de ficheros: fichero de eigenvectores y eigenvalores, fichero de la matriz densidad y fichero de datos del cúmulo. Estos se construyeron como sigue:

Fichero de eigenvectores y eigenenergias

En general denominado eig.x se obtiene directamente del archivo de salida obtenido al correr PSHONDO (outx) y está constituido por bloques de doce columnas, cada columna un eigenvector con los pesos de los orbitales atómicos correspondientes al orbital molecular. Los bloques separados por las filas de las eigenenergias que encabezan los eigenvectores sin dejar filas en blanco.

Fichero de la matriz densidad

En este caso denominado dens.x. Nuevamente se obtiene del archivo de salida outx (asignando el valor de 5 a la variable NPRINT en el "HONDO namelist" del inpx). Carece de numeración de filas ó columnas y se separan sus elementos por espacios en blanco. Puede estar partida ó entera. La forma en que esté truncada no es importante ya que en el programa se incorporó el pedir dicha información.

Fichero de datos del cluster

Se denomina clust.x y a su vez se compone de tres partes:

La primera parte estará compuesta por tantos códigos "M" como orbitales tenga el cúmulo. Los códigos serán sucesiones de tres números enteros positivos separados por comas. Esta se construye como sigue:

i) El último dígito es "0" si se trata de un orbital s, "1" si se trata de un orbital p y "2" si es d.

ii) El penúltimo dígito es un número natural desde 1 hasta K, siendo K el número de orbitales caracterizados por conjuntos de Gaussianas diferentes (el mismo dígito debe asignarse a los p_x, p_y, p_z del mismo átomo, al igual que a los p_x, p_y, p_z de otro átomo idéntico). Este dígito se asigna también en orden creciente respetando el orden de aparición de los átomos en la matriz densidad.

iii) El número (que puede ser de una ó dos cifras) que antecede a los dos últimos dígitos de cada código representa la posición del átomo desde 1 hasta P siendo P el número total de posiciones ó átomos del cúmulo. Nuevamente ésta parte del código se asigna en orden creciente respetando el orden de aparición de los átomos en la matriz densidad.

La segunda parte se escribe a continuación de la primera y

consta de las respectivas coordenadas x,y,z de los átomos escritas en filas sucesivas y dejando espacios en blanco entre las coordenadas. Como siempre se respeta el orden marcado por los códigos. Esta parte se obtiene también del archivo de salida outx.

La tercera y última parte se escribe a continuación de las dos arriba mencionadas. Consta de los valores de los coeficientes y exponentes de los K diferentes conjuntos de Gaussianas (cuatro para cada capa). Se respeta el orden del penúltimo dígito del código es decir el orden de aparición en la matriz densidad.

DOSLOC.f

Este programa calcula la densidad de estados locales del cúmulo proyectada a un subespacio de estados atómicos. El procedimiento de cálculo fué descrito en el Capítulo 5, Sección 5.3.

Como datos pregunta el número de orbitales atómicos que expanden el subespacio local así como los dígitos que los caracterizan; es decir el índice de los orbitales del subespacio, el segmento de energía a barrer (energías máxima y mínima), número de pasos de barrido y el parámetro de anchura a utilizar para las Gaussianas.

Requiere la lectura de dos ficheros:

Fichero de eigenvectores

Que es el mismo que se describió anteriormente en relación al programa CHARGE.f.

Fichero de traslape

Denominado solape.x compuesto por los valores de los traslapes en forma de matriz triangular. Este fichero se crea dando como dato el número de orbitales. Para obtener este fichero fue necesario modificar PSHONDO creando la versión psnw3.

Nuevamente con este archivo de salida (generalmente llamado dos.x) se elaboraron códigos de graficación.

La elaboración de códigos de graficación en estos sistemas se hizo con ayuda de algunos de los archivos obtenidos con los programas adaptados en particular con los chrg.x obtenidos de correr CHARGE.f y con los dos.x obtenidos de correr DOSLOC.f.

Para la graficación de la densidad de estados se juzgó más conveniente utilizar software comercial del tipo Harvard Graphics, Lotus, etc. Para la graficación de los contornos de densidad de carga se trabajó con "Mathematica" que es un sistema general para efectuar cálculos matemáticos.

```

&UNITS UNIT2='inp414.dat2',
      UNIT6='ov414',
      UNIT8='inp414.dat3',
      UNIT11='inp414.dat11',
      UNIT14='inp414.vdm',
      UNIT99='ovlp.414',

&end
TETRAHEDRUM SILICIUM PSI20H20 con psw
&HONDO TIMLIN=300000000, GROUP='T', NAXIS=0, IUNIT=+1,
      NPRINT=0, IREST=0, MCHARG=0,
      SZ=0, ISTOP=0,

&SEND
&CENT ATOM='P', IATN=15, ZNUC=5.0, APED='P',
      NTPC=1,2, NCONC=1,4,
      EXC=3.292806, 2.005402, 0.295489, 0.108451,
      2.245955, 0.423865, 0.150390, 0.055916,
      CSO=0.216184, -0.452262, 0.728296, 0.429446,
      CPO=-0.024513, 0.458759, 0.599160, 0.125805,

&END
&CENT ATOM='S11', IATN=14, ZNUC=4.0, APED='S1',
      X=-1.4143679, Y=-1.4143679, Z=-1.4143679,
      NTPC=1,2, NCONC=3,4,
      EXC=3.12739, 1.918917, 0.199650, 0.134537,
      1.559000, 0.335149, 0.181900, 0.044942,
      CSO=0.200717, -0.407960, 0.672973, 0.460285,
      CPO=-0.022313, 0.390570, 0.545449, 0.192094,

&END
&CENT ATOM='S12', IATN=15, ZNUC=4.0, APED='S1',
      ATID='S11',
      X=-2.7135452, Y=-0.0000000, Z=-2.7135452,

&END
&CENT ATOM='S13', IATN=14, ZNUC=4.0, APED='S1',
      ATID='S11',
      X=-2.2512025, Y=0.2512025, Z=-2.2512025,

&END
&CENT ATOM='H1', IATN=1, ZNUC=1.0,
      X=3.1197669, Y=0.1197669, Z=3.1197669,
      NTPC=1, NCONC=4,
      EXC=8.019570, 1.292411, 0.037862, 0.354559,
      CSO=0.056752, 0.250141, 0.032646, 0.291226,

&END
&CENT ATOM='H2', IATN=1, ZNUC=1.0,
      ATID='H1',
      X=-4.1376769, Y=-0.2848261, Z=-2.4287201,

&END
&CENT ATOM='H3', IATN=1, ZNUC=1.0,
      ATID='H1',
      X=-2.4287201, Y=-0.2848261, Z=-4.1376769,

&END
&CENT
&SEND
&SCFINP ANAME='HORE', BRAME='OSRHF', ISTAT=0, AMIX=0.5,
      CEXTRP=0.50,
      NPUNCH=-1, MAXIT=50, GN=56*2.0, I.0, &END
&VFCINP IVEC=12
&SEND

```

APENDICE II

LISTA DE ABREVIACIONES UTILIZADAS EN EL TEXTO

- | | | |
|-----|--------|---|
| 1. | c-Si | Silicio cristalino. |
| 2. | a-Si | Silicio amorfo. |
| 3. | a-Si:H | Silicio amorfo hidrogenado. |
| 4. | SRO | (<i>Short Range Order</i>) Orden de corto alcance. |
| 5. | LRO | (<i>Long Range Order</i>) Orden de largo alcance. |
| 6. | DOS | (<i>Density Of States</i>) Densidad global de estados. |
| 7. | LDOS | (<i>Local Density Of States</i>) Densidad local de estados. |
| 8. | RDF | (<i>Radial Distribution Function</i>) Función de distribución radial. |
| 9. | E.P.M. | (<i>Empirical Pseudopotential Method</i>) Método empírico pseudopotencial. |
| 10. | XPS | (<i>X-ray Photoemission Spectra</i>) Espectro de fotoemisión de rayos-X. |
| 11. | UPS | (<i>Ultraviolet Photoemission Spectroscopy</i>) Espectroscopia de fotoemisión ultravioleta. |
| 12. | NMR | (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>) Resonancia magnética nuclear. |
| 13. | EXAFS | (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>) Estructura fina de la absorción extendida de rayos-X. |
| 14. | ESR | (<i>Electron Spin Resonance</i>) Resonancia electrónica de espín. |
| 15. | LESR | (<i>Light Induced ESR</i>) ESR fotoinducido. |
| 16. | RN | (<i>Random Network</i>) Red aleatoria. |
| 17. | CRN | (<i>Continuous Random Network</i>) RN continua. |
| 18. | ETB | (<i>Empirical Tight-Binding</i>) Enlace fuerte empírico. |
| 19. | CBLM | (<i>Cluster Bethe Lattice Model</i>) Modelo de red de Bethe de cúmulo. |
| 20. | LCAO | (<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>) Combinación lineal de orbitales atómicos. |
| 21. | OLCAO | (<i>Orthogonalized LCAO</i>) LCAO ortogonalizado. |

- 22. SCF (Self Consistent Field) Campo autoconsistente.
- 23. SCF-X_a-SW (Self-Consistent Field X_a Scattered Wave) Campo autoconsistente de onda dispersada X_a.
- 24. HF (Hartree-Fock).
- 25. GVB (General Valence Bond methods) Metodos de enlace de valencia generales.
- 26. VCA (Virtual Crystal Aproximation) Aproximación del cristal virtual.
- 27. CPA (Coherent Potential Aproximation) Aproximación del potencial coherente.
- 28. CBS (Complex-Band model Structure) Estructura modelo de banda compleja.
- 29. MCSCF (MultiConfigurational SCF) SCF multiconfiguracional.
- 30. MO (Molecular Orbitals) Orbitales moleculares.
- 31. MSO (Molecular Spin Orbitals) Orbitales moleculares con espin.
- 32. IPM (Independent Particle Model) Modelo de particula independiente.
- 33. AP (Antisymmetrical Product) Producto antisimétrico.

REFERENCIAS

- [1]. H. Fritzsche, *Solid State Sciences, Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors* 25, Ed. F. Yonezawa, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [2]. W. E. Spear and P. G. Le Comber, *Solid State Commun.* 17 (1975) 1193.
- [3]. J. Tagueña-Martinez, R. A. Barrio, L. E. Sansores, A. Les and I. Ortega-Blake, *J. Non-Crystalline Solids* 111 (1989) 178.
- [4]. L.E. Sansores, R.M. Valladares, J.A. Cogordan, A.A. Valladares, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 209 (1991) 183.
- [5]. L.E. Sansores, R.M. Valladares, J.A. Cogordan, A.A. Valladares, *J. Non-Crystalline Solids* (submitted).
- [6]. M.A. Omar, *Elementary Solid State Physics* (Addison-Wesley, Massachusetts, 1975).
- [7]. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1971).
- [8]. Ed. C.D. Hodgman, R.C. Weast, R.S. Shankland and S.M. Selby, *Handbook of Chemistry and Physics* (The Chemical Rubber Publishing Co., Ohio, 1961).
- [9]. J.S. Blakemore, *Solid State Physics* (Cambridge, New York, 1985).
- [10]. J.P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics* (Harper & Row, New York, 1969).
- [11]. A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems* (John Wiley & Sons, New York, 1963)
- [12]. A.J. Dekker, *Solid State Physics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962).
- [13]. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- [14]. W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of*

Solids (Dover Publications, New York, 1989).

- [15]. M.L. Cohen and J.R. Chelikowsky, *Solid State Sciences, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* 75, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [16]. J.M Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge, London, 1979)
- [17]. M. Stutzmann, D.K. Biegelsen, and R.A. Street, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 5666.
- [18]. F. Seitz, *The Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill, New York, 1940).
- [19]. F. Yonezawa and M.H. Cohen, *Solid State Sciences, Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors* 25, Ed. F. Yonezawa, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [20]. J. Tagüeña-Martínez, *La física contemporánea 2, las ciencias en el siglo XX*, Ed. Guillermo Aguilar, UNAM, 1983.
- [21]. A.F. Ioffe and A.R. Regel, *Progr. Semicond.* 4, (1960) 239.
- [22]. M.F. Thorpe, *Proceedings of the International Workshop on Amorphous Silicon and Its Applications to Solar Cells*, KINAM 4C, Ed. W. Pickin, E. Sansores and J. Tagüeña, (1982) 9.
- [23]. J. Tagüeña-Martínez, L. E. Sansores and E. A. Cetina, *Phys. Rev.* B27 (1983) 2435.
- [24]. N.F. Mott, *Adv. Phys.* 16 (1967) 49.
- [25]. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum Press, London & New York, 1974).
- [26]. P. Nagels, *Topics in Applied Physics, Amorphous Semiconductors* 36, Ed. M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [27]. E.A. Davis and N.F. Mott, *Philos. Mag.* B 22, (1970) 903.
- [28]. M.H. Brodsky, *Topics in Applied Physics, Amorphous Semiconductors* 36, Ed. M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [29]. D. Allan and J.D. Joannopoulos, *Topics in Applied Physics, The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon* 99 56, Ed. J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [30]. B. Von Roedern and A. Madan, *Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors*, Ed. D. Alder and H. Fritzsche, (Plenum Publishing Co., 1985).
- [31]. P.G. LeComber, *Solid State Sciences, Fundamental Physics of*

- Amorphous Semiconductors* 25, Ed. F. Yonezawa, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [32]. J. D. Cohen, V. D. Lang, J. P. Harbison, *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 197.
- [33]. R.A. Street, D.K. Biegelsen, W.B. Jackson, N.H. Johnson, M. Stutzmann, *Phil. Mag. B* 52, (1985) 235.
- [34]. O. Imagawa, M. Iwanishi, S. Yokoyama and K. Shimakawa, *J. Appl. Phys.* 60, (1986) 3176.
- [35]. S. Hasegawa, T. Shimizu, M. Hirose, *J. Phys. Soc. Jpn.* 49, Suppl. A, (1980) 1237.
- [36]. K. Takahashi and M. Konagai, *Amorphous Silicon Solar Cells*, (North Oxford Academic, London, 1986).
- [37]. J. Takada, H. Fritzssche, *Phys. Rev.* B36 (1987) 1706.
- [38]. R.A. Street and D.K. Biegelsen, *Topics in Applied Physics, The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon* 99 56, Ed. J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [39]. A. Madan, *SPSE, Photovoltaics* 543, (1985) 83.
- [40]. R. Fischer, *Topics in Applied Physics, Amorphous Semiconductors* 36, Ed. M.H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [41]. W.J. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841.
- [42]. D. Weaire, *Proceedings of the International Workshop on Amorphous Silicon and Its Applications to Solar Cells*, KINAM 4C Ed. W. Pickin, E. Sansores and J. Tagüesia, (1982) 33.
- [43]. D.E. Polk and D.S. Boudreaux, *Phys. Rev. Lett.* 31, (1973) 92. 1973.
- [44]. D. Weaire and F. Wooten, *Non-Crystal Solids* 35/36, (1980) 495.
- [45]. D. Weaire and M.F. Thorpe, *Phys. Rev.* B4 (1971) 2508.
- [46]. M.F. Thorpe and D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1581.
- [47]. I.N. Levine, *Quantum Chemistry* (Allyn and Bacon, Boston, 1983).
- [48]. M. Eto and H. Kanimura, *Hopping and Related Phenomena* (1990) 111.
- [49]. M. Eto and H. Kanimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 58 (1989) 2826.

- [50]. J.C. Slater, *Quantum Theory of Matter* (McGraw-Hill, New York, 1968)
- [51]. C.C.J. Roothans, *Reviews of Modern Physics* 23 (1951) 69.
- [52]. R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London, 1989).
- [53]. M. Dupuis, J. Rys and H. F. King, *Quantum Chemistry Program Exchange* 11 (1977) 338. J. P. Daudey, Pseudopotential Adaptation, *Universite Paul Sabatier*, unpublished.
- [54]. J. C. Barthelat, Ph. Durand and A. Serafini, *Mol. Phys.* 33 (1977) 159.
- [55]. J. Plans, G. Diaz, E. Martinez, F. Yndurain, *Phys. Rev.* B35 (1987) 788.
- [56]. *Internal Report Laboratoire de Physique Quantique, Universite Paul Sabatier, Toulouse, France.*
- [57]. L. H. Yang, C. Y. Fong and C. S. Nichols, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 3273.
- [58]. L.E. Sansores, R.M. Valladares, A.A. Valladares, *J. Non-Crystalline Solids* (submitted).