



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Estructura Electrónica y Topología Atómica de  
 $\alpha\text{-Si}_{16}(\text{N}, \text{P}, \text{As})_1\text{H}_{23}$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA

César Carlos Díaz Torrejón

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Renela María Valladares Mc Nelis

Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente



MÉXICO, D.F. Abril del 2000.

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO  
Jefa de la División de Estudios Profesionales  
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:  
"Estructura Electrónica y Topología Atómica de  $a\text{-Si}_{16}(\text{N,P,As})\text{H}_{24}$ ".

realizado por DIAZ TORREJON CESAR CARLOS

Con número de cuenta 9355132-2 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

A t e n t a m e n t e

Director de tesis

Propietario

DRA. RENELA MARIA VALLADARES MC NELIS

Propietario

DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE

Propietario

DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA

Suplente

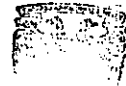
DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Suplente

DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ

*Renela Maria Valladares*

*[Handwritten signature]*



*Patricia Goldstein Menache*  
Consejo Departamental de Física.

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE  
Coordinadora de Licenciatura

A mis padres  
A mis hermanos Daniel y Jaime

Mi agradecimiento a:

Los Drs. Renela María Valladares Mc Nelis y Ariel Alberto Valladares Clemente por la excelente dirección durante la elaboración de esta tesis, así como por su paciente dedicación.

A los Drs. Carlos Amador Bedolla, Alipio Calles Martínez y Hector Murrieta Sánchez, sinodales, por sus valiosos comentarios.

A mis padres, de quien lo he recibido todo y más. A ellos para quien a pesar de todas sus carencias, siempre mi educación fué algo primordial.

A mis hermanos por su apoyo moral y económico. Por confiar en mí y alentarme a tratar de alcanzar metas cada vez mayores.

A Maricela Arroyo Gómez por su paciente y desinteresada ayuda.

A la familia Vazquez Martínez, quienes aún sin conocerme me abrieron las puertas de su casa y me brindaron su ayuda incondicional.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por proporcionarme una educación universitaria.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Clasificación de los materiales</b>	<b>7</b>
1.1	Tipos de enlaces	7
1.1.1	Enlace mediante fuerzas de van der Waals	8
1.1.2	Enlace iónico	10
1.1.3	Enlace covalente	11
1.1.4	Enlace metálico	11
1.1.5	Enlace de hidrógeno	13
1.1.6	Combinación de enlaces	13
1.2	Hibridación	14
1.3	Gas de electrones libres	15
1.4	Bandas de energía	17
1.4.1	Modelo de electrones casi libres	20
1.5	Aislantes, semiconductores y conductores	23
1.6	Semiconductores en equilibrio	24
1.6.1	Semiconductor intrínseco	27
1.6.2	Semiconductores extrínsecos	27
1.6.2.1	Niveles de impurezas donantes	29
1.6.2.2	Niveles de impurezas aceptantes	31
<b>2</b>	<b>Semiconductores amorfos</b>	<b>33</b>
2.1	Estructura atómica	35
2.2	Enlace químico	39
2.3	Estructura electrónica	40
2.4	Propiedades electrónicas	42
2.5	Localización, borde de movilidad y conducción	43
<b>3</b>	<b>DFT e Instrumentación Computacional</b>	<b>47</b>
3.1	Teoría de Funcionales de la Densidad	47
3.1.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	49
3.1.1.1	Primer Teorema	49
3.1.1.2	Segundo Teorema	50
3.1.2	Ecuaciones de Kohn-Sham	51
3.1.3	Energía de correlación e intercambio	55
3.1.3.1	Aproximación de densidad local (LDA)	56

3.2	Instrumentación Computacional . . . . .	56
3.2.1	Conjunto de bases atómicas numéricas . . . . .	58
3.2.2	Integración numérica . . . . .	59
3.2.3	Evaluación del potencial efectivo . . . . .	59
3.2.4	Energía de correlación e intercambio . . . . .	60
3.2.5	Optimización de la geometría . . . . .	61
3.3	Procesos utilizados en este trabajo . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Estructura Electrónica y Topológica</b> . . . . .	<b>67</b>
4.1	Enlace atómico Si-Si en $\alpha$ -Si:H . . . . .	67
4.2	Orden de alcance intermedio . . . . .	68
4.3	Densidad de estados electrónicos . . . . .	70
4.3.1	Bandas de valencia y de conducción . . . . .	70
4.4	Contaminado del $\alpha$ -Si:H . . . . .	72
4.5	Estadística de anillos en $\alpha$ -Si:H . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Cálculos y Análisis de Resultados</b> . . . . .	<b>81</b>
5.1	Cúmulos empleados . . . . .	81
5.1.1	Contaminado del cúmulo $\alpha$ -Si . . . . .	85
5.2	Resultados . . . . .	85
5.2.1	Optimización de $\alpha$ -Si <sub>16</sub> H <sub>24</sub> . . . . .	87
5.2.2	Optimización de $\alpha$ -Si <sub>16</sub> H <sub>24</sub> <i>n</i> n . . . . .	93
5.2.3	Densidad Total de Estados (DOS) . . . . .	101
5.2.4	Bandas prohibidas . . . . .	102
5.2.5	Niveles de impurezas . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b> . . . . .	<b>111</b>
<b>A</b>	<b>Abreviaciones empleadas</b> . . . . .	<b>113</b>

# Introducción

En la actualidad hablar de silicio es hablar de sus múltiples aplicaciones tecnológicas y su enorme contribución al desarrollo de la electrónica moderna. El estudio del silicio durante muchos años se ha centrado en el caso cristalino (*c*-Si), pero recientemente se ha comenzado el estudio del silicio amorfo (*a*-Si). Con el descubrimiento de Spear y Le Comber [1] de que el *a*-Si hidrogenado preparado por descarga gaseosa podía ser contaminado tanto de forma *n* como de forma *p* el interés en este material se vio fuertemente incrementado. Desde el punto de vista tecnológico existe un marcado interés en el estudio del *a*-Si debido a que dentro de los semiconductores amorfos con enlace covalente es el más prometedor para una gran variedad de aplicaciones de conversión de energía solar [2, 3] a un bajo costo. Es por esto que en las últimas décadas se ha dedicado un gran esfuerzo para medir sus propiedades ópticas, eléctricas y vibracionales [4, 5, 6], así como a tratar el problema central del entendimiento de la estructura del *a*-Si.

La estructura de los materiales amorfos empieza a conocerse. Los experimentos de difracción dan información acerca del ambiente promedio en que se encuentran los átomos, pero no poseen la suficiente resolución que permita distinguir entre varias posibles configuraciones de la estructura. Una forma como se ha tratado de resolver este problema en la actualidad es a través de la construcción de modelos estructurales físicos mediante el uso de computadoras. Sin embargo estos son difíciles de construir porque se requiere de una descripción precisa de las fuerzas interatómicas participantes, además del tiempo y los recursos de computo que puede consumir una buena simulación. Estas dificultades han conducido al empleo de métodos alternativos como el uso de cúmulos (de algunas decenas de átomos) construidos a partir de datos teóricos y experimentales para la simulación del material en bulto.

En el *a*-Si no se sabe con precisión el número de vecinos más próximos a un átomo dado (número de coordinación), pero se tienen evidencias (teóricas y experimentales) de que es muy cercano a 4. Esto indica que se preserva el arreglo tetraédral de un átomo unido a cuatro primeros vecinos que presenta la estructura cristalina. Una importante característica que se debe tomar en cuenta en la construcción de modelos de *a*-Si es la presencia de anillos tanto con número par como con número impar de átomos a diferencia del *c*-Si en que sólo existen anillos con seis miembros tipo silla [7].

Desde los primeros trabajos de Joannopoulos y Cohen [8] se ha sugerido, con



base en fundamentos teóricos, que la presencia de anillos pentagonales afecta significativamente la banda de valencia (BV), la densidad de estados (DOS) y la banda prohibida (BP<sup>1</sup>). Sin embargo en los experimentos es difícil determinar la contribución específica de los anillos con número par e impar de miembros.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la estructura electrónica como función de la topología atómica del  $\alpha$ -Si, identificando la influencia de los anillos de cinco átomos y del contaminado substitucional<sup>2</sup> con impurezas del grupo V en la estructura del silicio amorfo tetraedral. El estudio se hace utilizando un cúmulo formado [9] por anillos planos de cinco átomos del tipo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>(N, P, As)<sub>1</sub>H<sub>24</sub>. El empleo de cúmulos de este tipo en la modelación de sólidos macroscópicos es útil debido a que la mayoría de las propiedades de interés en estos materiales están determinadas básicamente por el orden de alcance corto; además de que estos cúmulos permiten un mejor análisis de características particulares (i.e. el efecto de los anillos de número par o impar en la estructura del material en bulto), así como el uso de restricciones o geometrías que pueden contribuir al mejor entendimiento de la estructura electrónica de estos materiales [10].

En el capítulo 1 se presenta la clasificación de los distintos materiales, abundando en las definiciones de lo que es un semiconductor cristalino y sus características; con el propósito de establecer el entorno de desarrollo de este trabajo.

En el capítulo 2 se hace una descripción detallada de los semiconductores amorfos, poniendo especial énfasis en la descripción a partir del orden de alcance corto. Se establece el modelo básico de la estructura electrónica de un semiconductor amorfo, y se especifican los tipos de desorden que aparecen en el  $\alpha$ -Si.

En el capítulo 3 se presenta la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) empleada para la simulación de los cúmulos, así como su instrumentación computacional en el programa DMol [11], que forma parte del ambiente gráfico InsightII [12] de Molecular Simulations, Inc. (MSI).

El capítulo 4 trata de la estructura atómica y topológica del  $\alpha$ -Si, de la estadística de anillos de cinco átomos y se presentan resultados experimentales que dan información de los estados electrónicos.

En el capítulo 5 se encuentran los resultados y el análisis de los cálculos realizados. Se muestran las figuras de los cúmulos con las geometrías empleadas (*iniciales y las que resultan del proceso de optimización*), se presentan las tablas de resultados y las gráficas de densidad total de estados (DOS).

Finalmente en el capítulo 6 se presentan las conclusiones del trabajo.

<sup>1</sup> Utilizamos esta abreviación para referirnos al término inglés "GAP".

<sup>2</sup> Hablamos de contaminado substitucional para diferenciarlo de aquel que se da por la colocación de un átomo extraño en un intersticio de la red que funge como huésped. En lo sucesivo cuando nos refiramos a contaminado será del tipo substitucional a menos que se especifique lo contrario.

# Capítulo 1

## Clasificación de los materiales

En este capítulo se presentará una clasificación de los materiales basada en la teoría de bandas de los sólidos. Se hablará primero sobre los distintos tipos de enlace que dan lugar a una molécula (que después se generaliza a sólidos), así como del concepto de hibridación en cristales con enlace covalente, básico para entender la estructura electrónica en semiconductores covalentes. Seguidamente se presenta la teoría de bandas que conduce a la clasificación de los materiales en conductores, semiconductores y aislantes. Se concluye haciendo una descripción más extensa de los semiconductores cristalinos puros y los semiconductores cristalinos contaminados.

El objetivo de este capítulo es establecer el entorno de desarrollo del presente trabajo<sup>1</sup> [13].

### 1.1 Tipos de enlaces

Una molécula es la unión estable de dos o más átomos; es decir, para que una molécula se separe en sus átomos constituyentes se le debe suministrar energía de una fuente externa. La existencia de una molécula se debe al hecho de que la energía total del sistema unido es menor que la del sistema de átomos independientes. Si las interacciones entre un determinado grupo de átomos reducen su energía total, se puede formar una molécula, por el contrario si las interacciones aumentan su energía total, los átomos se repelen entre sí. Los distintos tipos de enlace mediante los cuales es posible formar una molécula son: enlaces de van der Waals, enlaces iónicos, enlaces covalentes, enlaces metálicos, enlaces de hidrógeno y combinación de los anteriores.

---

<sup>1</sup>La primera cita a libro de texto que aparece en cada uno de los capítulos indica que en lo sucesivo el contenido estará basado en él (incluyendo figuras, tablas y demás), hasta que no aparezca otra cita de forma explícita. Esto con el fin de no hacer repetitivo el uso de las citas bibliográficas.

### 1.1.1 Enlace mediante fuerzas de van der Waals

Los gases inertes son el ejemplo más simple de sustancias con enlaces del tipo de van der Waals. La configuración electrónica de capas llenas con simetría esférica que presentan los átomos de gas inerte aislados es muy estable y se ve poco afectada cuando se unen los átomos para formar el sólido, debido a que la energía de cohesión<sup>2</sup> de un átomo del cristal es únicamente el 1% o incluso menos de la energía de ionización de un electrón atómico. Así pues, no se dispone de gran cantidad de energía para deformar o distorsionar las distribuciones de carga atómicas de un átomo libre. La fuerza atractiva entre pares de átomos idénticos de gas inerte es debida a que los átomos inducen momentos dipolares unos en otros y los momentos así inducidos originan una interacción atractiva entre los átomos. Esta fuerza atractiva es conocida como la fuerza de van der Waals-London.

Al aproximarse dos átomos entre sí sus distribuciones de carga tienden a traslaparse gradualmente cambiando por tanto la energía electrostática del sistema. Para pequeñas separaciones entre los átomos la energía debida al traslape es repulsiva por la cercanía de los núcleos atómicos y el *principio de exclusión de Pauli*<sup>3</sup>. Cuando las distribuciones de carga de dos átomos se traslapan hay una tendencia para que los electrones de un átomo ocupen en parte estados del otro átomo, ya ocupados por electrones de este mismo átomo y viceversa<sup>4</sup>. El principio de exclusión de Pauli impide la ocupación múltiple de un nivel energético por electrones con los mismos números cuánticos y la distribución de electrones de los átomos con capas cerradas puede traslaparse solamente si está acompañada por la promoción parcial de los electrones a estados energéticos más altos no ocupados de los átomos. Así, pues, el traslape electrónico aumenta la energía total del sistema y da una contribución repulsiva a la interacción.

Las energías de enlace, las fuerzas interatómicas y las propiedades relacionadas en los cristales de gases inertes pueden ser calculadas aceptando que la interacción entre cualesquiera dos átomos en el cristal está dada por una interacción potencial de la forma:

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

conocida como potencial de Lennard-Jones, los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  se obtienen experimentalmente a partir de la fase gaseosa para un átomo determinado. La figura 1.1 muestra la forma del potencial de Lennard-Jones para la interacción de dos átomos de gas inerte.

<sup>2</sup>Se define la energía de cohesión de un cristal como la energía que debe añadirse al cristal para separar sus componentes en átomos libres neutros en reposo, a distancias infinitas unos de otros [13].

<sup>3</sup>El principio de exclusión de Pauli indica que dos electrones no pueden tener iguales todos sus números cuánticos.

<sup>4</sup>El que un electrón de un átomo pueda ocupar estados ya ocupados por electrones del otro átomo se realiza con el adecuado rearrreglo de sus espines, como lo indica el principio de exclusión de Pauli.

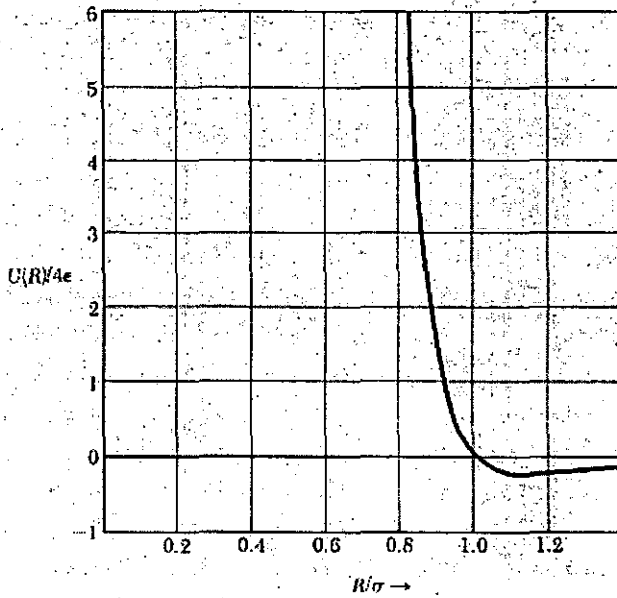


Figura 1.1: Forma del potencial de Lennard-Jones que describe la interacción de dos átomos de gas inerte. El mínimo ocurre en  $R/\sigma = 2^{1/6} \cong 1.12$ . El valor de  $U$  en el mínimo es  $-\epsilon$ ; y  $U = 0$  en  $R = \sigma$ .

## 1.1.2 Enlace iónico

Los enlaces iónicos se producen cuando átomos que tienen baja energía de ionización y que pierden electrones con facilidad, entran en contacto con otros átomos con gran afinidad electrónica. Los primeros ceden electrones a los segundos, convirtiéndose así en iones positivos, mientras los segundos se convierten a su vez en iones negativos. En un cristal iónico, los iones forman una configuración en equilibrio, donde la fuerza de atracción entre iones de distinto signo predomina sobre la repulsión entre iones del mismo signo. De la misma forma como ocurre con átomos de gas inerte, el potencial a distancias pequeñas está dominado por la interacción repulsiva resultado del traslape de las distribuciones de carga, de cada átomo. El NaCl es un cristal característico de este tipo de enlace. El átomo de Na cede un electrón al átomo de Cl formando así un enlace iónico (ver figura 1.2). La energía de enlace del NaCl es de 7.95 eV por par de iones.

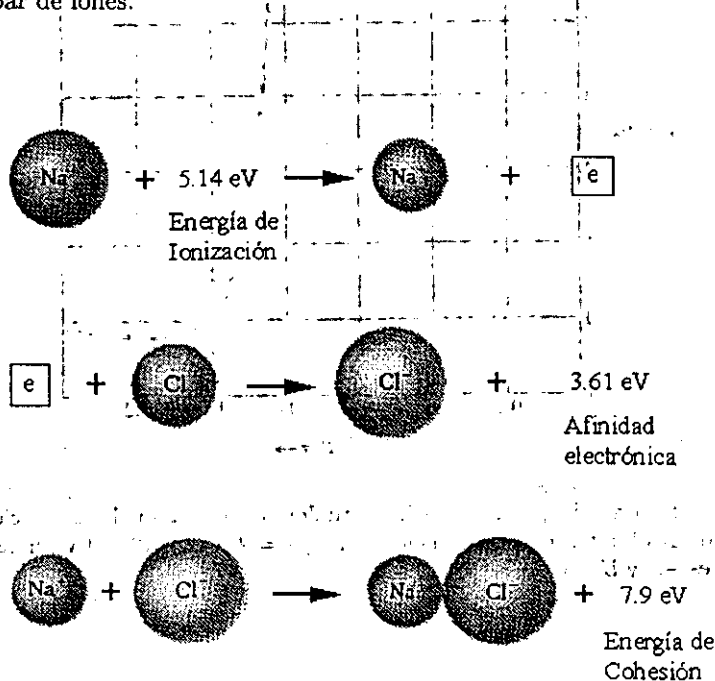


Figura 1.2: Enlace iónico presente en una molécula de NaCl. El átomo de Na cede el electrón de su última capa al átomo de Cl para formar la molécula. La energía de cohesión de la molécula de NaCl es 7.9 eV.

### 1.1.3 Enlace covalente

En cristales enlazados covalentemente tales como el diamante, silicio y germanio la energía de enlace está asociada con el compartir electrones de valencia<sup>5</sup> entre átomos. El enlace covalente es un enlace fuerte; el enlace entre dos átomos de carbono en el diamante (7.30 eV por átomo) es comparable con la intensidad de enlace de los cristales iónicos.

El enlace covalente tiene propiedades direccionales. Así, el silicio y germanio tienen la estructura del diamante con los átomos unidos a cuatro vecinos próximos situados en los vértices de un tetraedro.

El enlace covalente está normalmente formado por dos electrones, uno de cada átomo que participa en el enlace. Los electrones que forman el enlace tienden a estar localizados en la región situada entre los dos átomos unidos por dicho enlace. Los espines de los dos electrones del enlace son antiparalelos.

La unión que constituye el hidrógeno molecular es un ejemplo de un enlace covalente. La unión más intensa se presenta cuando los espines de ambos electrones son antiparalelos (ver figura 1.3). La unión depende de la orientación relativa de los espines, no porque existan fuerzas dipolares magnéticas intensas entre ellos, sino porque el principio de exclusión de Pauli modifica la distribución de carga de acuerdo con la orientación de espines.

El principio de Pauli implica una fuerte interacción repulsiva entre átomos con capas completas. Si las capas no están completas, el traslape de los electrones puede acomodarse sin excitación de ellos mismos a estados energéticos altos.

Los elementos C, Si y Ge carecen de cuatro electrones en sus capas 2p, 3p y 4p respectivamente y así estos elementos pueden por ejemplo tener una interacción atractiva asociada con el traslape de la carga. La configuración electrónica del carbono es  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Para formar un sistema tetraédrico de enlaces covalentes el átomo de carbono se promociona a la configuración electrónica  $1s^2 2s 2p^3$ . Esta promoción desde el estado base requiere 4 eV [13], que es una cantidad que se recupera al formarse los enlaces hibridizados.

### 1.1.4 Enlace metálico

Los metales se caracterizan por una conductividad eléctrica elevada y un gran número de electrones del metal se encuentran disponibles para moverse en su interior. Los electrones disponibles para moverse se denominan electrones de conducción. Los electrones de valencia del átomo resultan ser los electrones de conducción del metal.

En algunos metales la interacción de los núcleos iónicos con los electrones de conducción constituye una contribución considerable a la energía de enlace, pero la característica del enlace metálico es la disminución de la energía de los electrones de valencia del átomo cuando se comparan con los átomos libres.

---

<sup>5</sup>Los electrones de valencia de un átomo son aquellos que participan en el enlace entre átomos. Las definiciones precisas se dan más adelante en este capítulo.

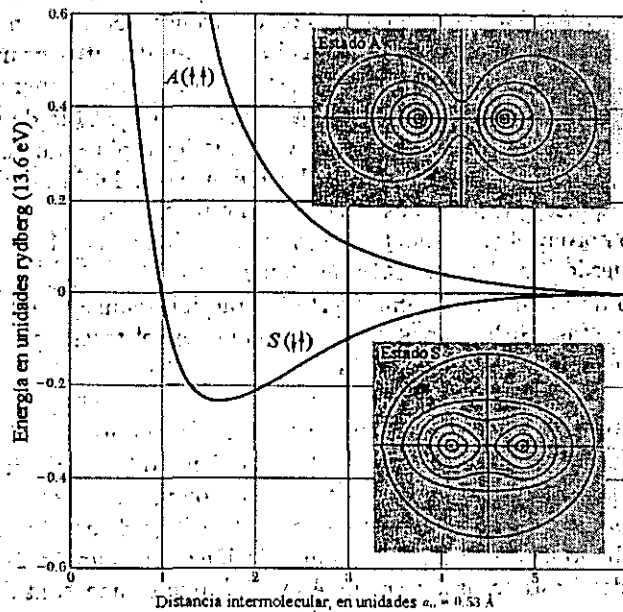


Figura 1.3: Energía del hidrógeno molecular ( $H_2$ ) referida a los átomos neutros separados. Una energía negativa corresponde al enlace. La curva  $A$  es el resultado correspondiente a espines electrónicos paralelos, teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli y  $S$  (el estado estable) a espines antiparalelos. La densidad de carga se representa mediante curvas de nivel para los estados  $A$  y  $S$ .

La energía de enlace de un cristal de un metal alcalino es considerablemente menor que la de un cristal de halogenuro alcalino: el enlace formado por un electrón de conducción no es muy fuerte. Las distancias interatómicas son relativamente grandes en los metales alcalinos debido a que la energía cinética de los electrones de conducción es menor cuando las distancias interatómicas son grandes. Esto origina enlaces débiles.

### 1.1.5 Enlace de hidrógeno

Puesto que el hidrógeno neutro tiene un sólo electrón, debería formar un enlace covalente con otro hidrógeno. Sin embargo, se sabe que en ciertas condiciones un átomo de hidrógeno es atraído mediante fuerzas electrostáticas hacia dos átomos, formándose un enlace entre los dos átomos con el hidrógeno entre ellos, con una energía de enlace del orden de 0.1 eV. A este tipo de enlace se le conoce como enlace o puente de hidrógeno. Se cree que el hidrógeno tiene un carácter fundamentalmente iónico, realizándose el enlace de hidrógeno únicamente entre los átomos más electronegativos especialmente F, O y N (ver figura 1.4). En el caso extremo se presenta un enlace iónico; es decir, el átomo de hidrógeno cede su electrón hacia uno de los átomos de la molécula; el protón al quedar al descubierto forma el enlace con el otro átomo.

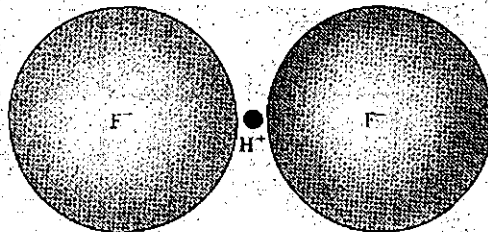


Figura 1.4: Enlace de hidrógeno entre dos átomos de fluoruro.

El enlace de hidrógeno es una parte importante de la interacción existente dentro de las moléculas de  $H_2O$  y responsable junto con la atracción electrostática de los momentos dipolares eléctricos de las más importantes propiedades físicas del agua y del hielo. Es también importante en ciertos cristales ferroeléctricos.

### 1.1.6 Combinación de enlaces

En general en un sólido dado puede existir más de un tipo de enlace simultáneamente. En el grafito por ejemplo los átomos de carbón dentro de los planos hexagonales están enlazados covalentemente mientras que las fuerzas débiles entre los planos son en principio similares a las fuerzas entre átomos de gases inertes; la debilidad de las fuerzas interplanares explica la relativa



facilidad con que los planos se deslizan unos respecto a otros y es la responsable de las propiedades lubricantes del grafito. Otra consecuencia de la mezcla de enlaces en el grafito es que sea un conductor eléctrico para un flujo de corriente paralelo a los planos y no sea conductor para un flujo de corriente perpendicular a los planos:

## 1.2 Hibridación

La configuración electrónica de un átomo aislado de carbono es  $1s^2 2s^2 2p^2$  [14]. Los estados  $2s$  y  $2p$  del átomo aislado no tienen la simetría apropiada para formar el arreglo tetraedral que presenta el carbón al enlazarse con sus vecinos más cercanos en la estructura de diamante, pero es posible crear combinaciones lineales de estos orbitales para formar dicho arreglo. Este procedimiento se usa también para explicar los enlaces tetraedrales del carbón en moléculas orgánicas, tales como el metano; en este caso se mezclan las funciones de onda de los estados  $s$  y  $p$  para generar una función de onda con simetría tetraedral conocida como **hibridación  $sp^3$**  debido a que las tres funciones de onda  $p$  participan. Se obtienen cuatro diferentes combinaciones lineales de las funciones de onda, donde cada una corresponde a una gran concentración electrónica en un lóbulo localizado a lo largo de una de las cuatro direcciones tetraedrales (ver figura 1.5). La situación para el silicio y el germanio es similar excepto que en estos son los orbitales  $3s$ ,  $3p$  y  $4s$ ,  $4p$  respectivamente los que participan en la hibridación.

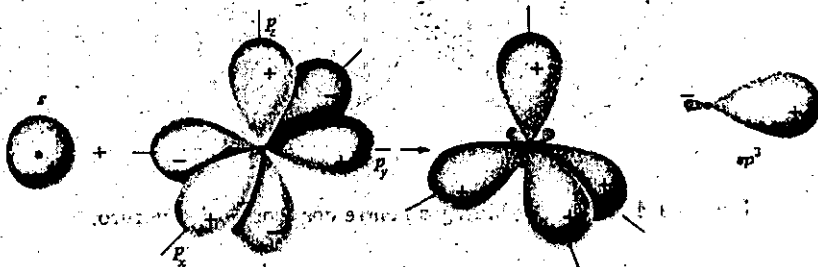


Figura 1.5: Hibridación  $sp^3$ , que se forma de combinar un orbital  $s$  y tres orbitales  $p$  en el mismo átomo para formar cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ . Los signos "+" y "-" se emplean para indicar las funciones de onda simétricas y antisimétricas respectivamente.

Quando un átomo en una molécula determinada aporta orbitales híbridos  $sp$  a los orbitales moleculares, los enlaces resultantes pueden ser más fuertes que los enlaces que pueden producir los orbitales  $s$  y  $p$  por sí solos. Así, se producen orbitales híbridos cuando la energía de enlace resultante es mayor que la que producirían los orbitales puros.

### 1.3 Gas de electrones libres

La ecuación de Schrödinger para la partícula libre en tres dimensiones está dada como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

con condiciones de frontera periódicas del tipo

$$\begin{aligned} \psi(x+L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) &= \psi(x, y, z) \end{aligned} \quad (1.3)$$

para los electrones confinados en un cubo de arista  $L$ . Un tipo de solución de la ecuación (1.2) es

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.4)$$

donde  $1/V^{1/2}$  es una constante de normalización para la función de onda que asegura que la probabilidad de encontrar al electrón en algún lugar dentro de la caja (con volumen  $V = L^3$ ) sea uno. Además

$$\epsilon = \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.5)$$

Imponiendo las condiciones de frontera dadas en (1.3), se obtiene

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1, \quad (1.6)$$

de donde se sigue que las componentes del vector  $\mathbf{k}$  deben ser de la forma

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (1.7)$$

donde  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  son números enteros (positivos o negativos).

El significado físico del vector de onda  $\mathbf{k}$  es que el momento lineal del electrón es directamente proporcional a  $|\mathbf{k}|$ . Esto puede verse al aplicar el operador de momento lineal  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  a la función de onda de la ecuación (1.4).

$$\hat{p}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

de forma que  $\psi_{\mathbf{k}}$  es una función *propia* del momento lineal con valor *propio*  $\hbar\mathbf{k}$ .

El volumen del espacio  $\mathbf{k}$  ocupado por un sólo estado es  $(2\pi/L)^3 = 8\pi^3/V$ , por tanto el número de estados por unidad de volumen del espacio  $\mathbf{k}$  es  $V/(8\pi^3)$ . Dentro de cada estado etiquetado por el vector de onda  $\mathbf{k}$  se pueden colocar dos electrones con espín opuesto. De esta forma se pueden ir llenando los estados disponibles. La energía del estado más alto ocupado es la *energía de Fermi* ( $\epsilon_F$ ). De la ecuación (1.5) se observa que la energía del estado con vector de onda  $\mathbf{k}$  es proporcional a  $k^2$  y por consiguiente todos los vectores de onda hasta un radio máximo están ocupados. Así en el estado base los estados ocupados pueden

representarse como puntos de una esfera en el espacio  $k$  y el radio máximo de la esfera es denotado por  $k_F$  de donde se sigue

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (1.9)$$

$k_F$  es el vector de onda de Fermi y la esfera con radio  $k_F$  es llamada la esfera de Fermi. La superficie de Fermi corresponde a la superficie de esta esfera. Puesto que hay  $V/(8\pi^3)$  estados por unidad de volumen del espacio  $k$  el número de electrones por unidad de volumen es  $2V/(8\pi^3) = V/(4\pi^3)$ . Por tanto el número de electrones contenidos en la esfera de Fermi es

$$N = \frac{4\pi k_F^3}{3} \frac{V}{4\pi^3} \quad (1.10)$$

de donde

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (1.11)$$

con  $\rho = N/V$  la densidad electrónica.

Utilizando (1.9)

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \quad (1.12)$$

Esta expresión relaciona la energía de Fermi con la concentración de electrones  $\rho$ . La velocidad de los electrones  $v_F$  en la superficie de Fermi es

$$v_F = \left( \frac{\hbar k_F}{m} \right) = \left( \frac{\hbar}{m} \right) (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (1.13)$$

El número de estados por unidad de intervalo de energía,  $g(\epsilon)$  que se denomina densidad de estados, se obtiene utilizando la ecuación (1.10) que corresponde al número total de electrones con energía  $\leq \epsilon$ :

$$n = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.14)$$

de modo que la densidad de estados es (ver figura 1.6)

$$g(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (1.15)$$

Es posible obtener el resultado de la ecuación (1.15) y expresarlo de una forma más sencilla escribiendo (1.14) como

$$\ln n = \frac{3}{2} \ln \epsilon + \text{constante}; \quad \frac{dn}{n} = \frac{3}{2} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \quad (1.16)$$

y por tanto,

$$g(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{3n}{2\epsilon} \quad (1.17)$$

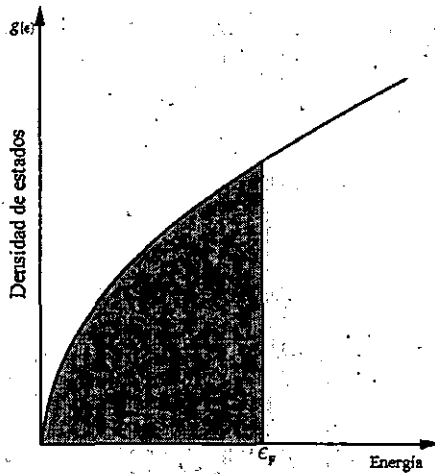


Figura 1.6: Densidad de estados para un gas de electrones libres en tres dimensiones. El área sombreada representa los orbitales llenos en el cero absoluto.

## 1.4 Bandas de energía

El modelo de electrones libres aplicado a los metales nos permite tener una idea acertada sobre la capacidad calorífica, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, la susceptibilidad magnética y la electrodinámica de los metales [13]. Pero el modelo no sirve para resolver algunos otros problemas como la distinción entre metales, semiconductores y aislantes, la relación existente entre los electrones de conducción del metal y los electrones de valencia de los átomos libres y otras propiedades de transporte; por lo que se requiere de una nueva teoría menos simplificada que pueda ayudar a resolver estas interrogantes.

La diferencia entre un buen conductor y un buen aislante es muy notable. La resistividad eléctrica de un metal puro puede ser tan baja como  $10^{-10}$  ohm-cm a la temperatura de 1K, aparte de la posibilidad de la aparición de la superconductividad. La resistividad de un buen aislante puede ser tan alta como  $10^{22}$  ohm-cm. Este intervalo de  $10^{32}$  puede que sea el más amplio entre todas las propiedades físicas comunes de los sólidos.

Para comprender la diferencia entre aislantes y conductores, se debe ampliar el modelo de electrones libres para tomar en cuenta la red periódica del sólido. La propiedad más importante es la aparición de bandas de energía prohibidas.

Iniciaremos considerando el caso de un sólo átomo de hidrógeno aislado [15]. El Hamiltoniano está dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1.18)$$

La solución de  $H\psi = \epsilon\psi$  da un conjunto de niveles de energía como se muestran en la figura 1.7. Cada nivel es doblemente degenerado debido al espín

de los electrones. El estado base de este átomo está dado por la función de onda

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}, \quad (1.19)$$

donde 100 son los números cuánticos ( $n, l$  y  $m$ ) y  $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$  es el radio de Bohr.

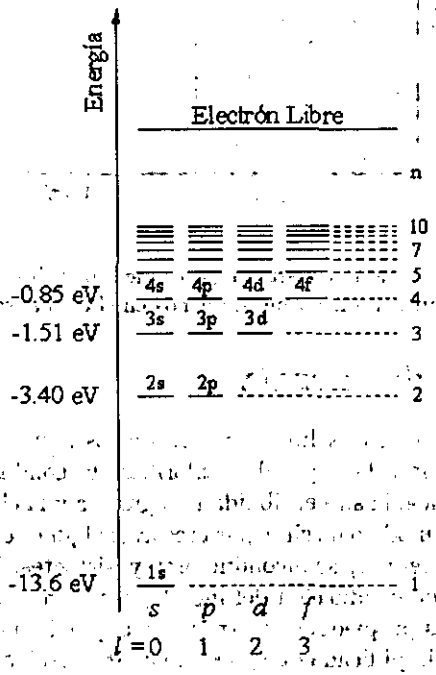


Figura 1.7: Representación esquemática de los niveles de energía del átomo de hidrógeno. Cada nivel es doblemente degenerado debido a las dos posibilidades del espín  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Si ahora tratamos el caso de dos átomos de hidrógeno inicialmente muy separados uno del otro, estos tendrían niveles de energía y funciones de onda idénticos. A medida que estos átomos se acercan entre sí, sus funciones de onda se ven afectadas por la interacción; al estar muy próximos uno del otro se observa un apreciable traslape de sus respectivas funciones de onda (ver sección 1.1.3). La función de onda total del sistema podría ser de la forma  $\psi(+)=\psi_A+\psi_B$  ó bien  $\psi(-)=\psi_A-\psi_B$ , como se muestra en la figura 1.8; esto es, la función de onda resultante puede tomarse como la suma o la diferencia de las dos funciones de onda individuales. La función de onda  $\psi(+)$  tiene un valor finito entre los núcleos, mientras que  $\psi(-)$  es cero en la región entre los núcleos (ver figura 1.8). En la figura 1.3 se muestra esta situación en donde

$\psi(+)$  y  $\psi(-)$  corresponden a la función de onda simétrica u orbital de enlace y la función de onda antisimétrica u orbital de antienlace respectivamente.

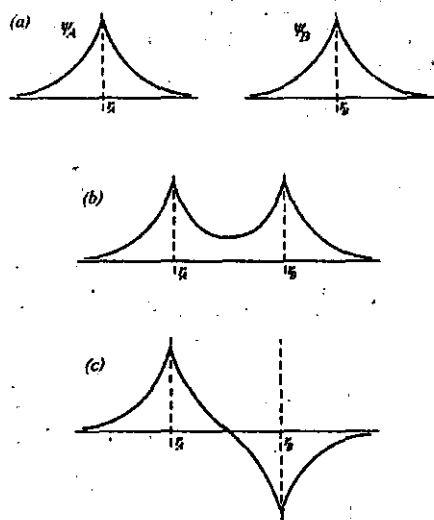


Figura 1.8: (a) La función de onda  $1s$  de dos átomos de hidrógeno aislados. (b) Función de onda simétrica  $\psi(+)=\psi_A+\psi_B$ . (c) Función de onda antisimétrica  $\psi(-)=\psi_A-\psi_B$ . Como resultado de la proximidad entre los átomos se elimina la degeneración.

Con el incremento del número de átomos se aumenta el número de niveles, esto es, para  $N$  átomos inicialmente muy alejados entre sí, los niveles de energía corresponden a los de un sólo átomo, excepto que cada uno es doblemente degenerado, por lo que hay  $2N$  estados degenerados. Cuando estos átomos se aproximan entre sí, cada nivel se desdobra en  $N$  subniveles muy cercanos, cada uno de estos subniveles es doblemente degenerado (por las dos posibilidades del espín). Estos subniveles están tan próximos entre sí que para todo propósito práctico constituyen una *banda continua de niveles de energía* (ver figura 1.9).

En el estado base ( $T=0$ ) todos los electrones se encuentran en la banda de menor energía ( $1s$ ). La energía del nivel más alto ocupado corresponde a la energía de Fermi. En el estado base, se llama *banda de valencia* (BV) a la banda con energía más alta totalmente ocupada por electrones. Llamamos *banda de conducción* (BC) a la banda de menor energía que cuenta con niveles disponibles. Las regiones entre una banda y la siguiente, son zonas de energías no permitidas en las que no pueden permanecer los electrones, por lo que se les llama *bandas prohibidas* (BP) (ver siguiente sección).

Para comprender la diferencia entre conductores y aislantes es necesario ampliar el modelo de electrones libres para incluir los efectos de la red periódica del sólido.

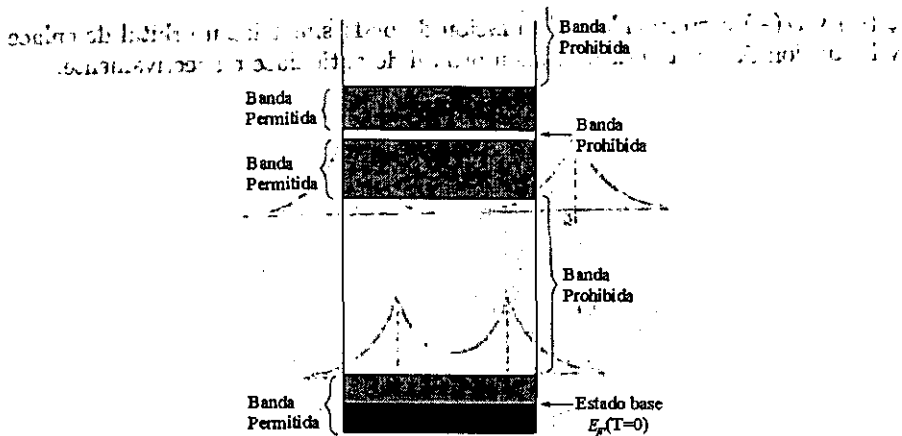


Figura 1.9: Formación de bandas como resultado de un gran número de átomos que forman un ensamble. Cada nivel atómico está formado de  $n$ -subniveles, cada uno doblemente degenerado. La energía de Fermi corresponde al nivel más alto ocupado.

#### 1.4.1 Modelo de electrones casi libres

Con frecuencia puede explicarse la estructura de bandas de un cristal mediante el modelo de electrones casi libres donde se tratan los electrones en las bandas permitidas como si sólo estuviesen débilmente perturbados por el potencial periódico de los núcleos iónicos [13]. Este modelo responde a casi todas las cuestiones cualitativas acerca del comportamiento de los electrones en los metales.

Se sabe que la reflexión de Bragg es una propiedad característica de la propagación de las ondas en los cristales. La reflexión de Bragg de las ondas de los electrones en los cristales es la causa de las bandas prohibidas<sup>6</sup>. Estas bandas prohibidas son decisivas para determinar si un sólido es un aislante o un conductor.

En la figura 1.10 se muestran de manera cualitativa las porciones de baja energía de la estructura de bandas, en (a) el caso de electrones totalmente libres y en (b) se representa el caso de electrones casi libres; donde se observa la aparición de bandas prohibidas en  $k = \pm n\pi/a$ . La condición de Bragg  $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2$  para la difracción de una onda con vector de onda  $\mathbf{k}$  se transforma en una dimensión en

$$2k \cos \theta = \pm \frac{1}{2} G = \pm n\pi/a, \quad (1.20)$$

en donde  $G_n = 2n\pi/a$  es un vector de la red recíproca y  $n$  es un número entero. Las primeras reflexiones y la primera banda prohibida se presentan en  $k = \pm\pi/a$ :

<sup>6</sup>En el caso de sólidos amorfos no existe una simetría traslacional con la cual se pueda definir la red recíproca o zona de Brillouin, pero sigue siendo válido hablar de bandas prohibidas con algunas modificaciones, dado que el momento del electrón deja de ser buen número cuántico.

La región en el espacio  $k$  entre  $-\pi/a$  y  $\pi/a$  corresponde a la **primera zona de Brillouin** de esta red. Aparecen otras bandas prohibidas para otros valores del entero  $n$  (ver figura 1.10).

Una onda estacionaria puede formarse como una combinación de dos ondas viajeras en direcciones opuestas

$$\left. \begin{aligned} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} &= \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \\ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} &= \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) - i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \end{aligned} \right\}, \quad (1.21)$$

la suma de (1.21) es  $2 \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ ; la diferencia es  $2i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ ; ambas ondas son estacionarias.

Al satisfacerse la condición de reflexión de Bragg  $k = \pm\pi/a$  por el vector de onda, una onda que se encontraba moviéndose hacia la derecha ( $e^{i\pi x/a}$ ) pasa a moverse hacia la izquierda ( $e^{-i\pi x/a}$ ) al sufrir la reflexión de Bragg y viceversa. Cada reflexión de Bragg posterior invertirá el sentido de movimiento de la onda, dando lugar a una onda estacionaria. De esta manera podemos construir las funciones de onda

$$\left. \begin{aligned} \psi(+) &= e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \\ \psi(-) &= e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \end{aligned} \right\}. \quad (1.22)$$

Las ondas estacionarias se designan por (+) y (-) según cambien o no de signo al reemplazar  $x$  por  $(-x)$ . Ambas ondas estacionarias están compuestas de partes iguales de ondas móviles hacia la derecha y hacia la izquierda.

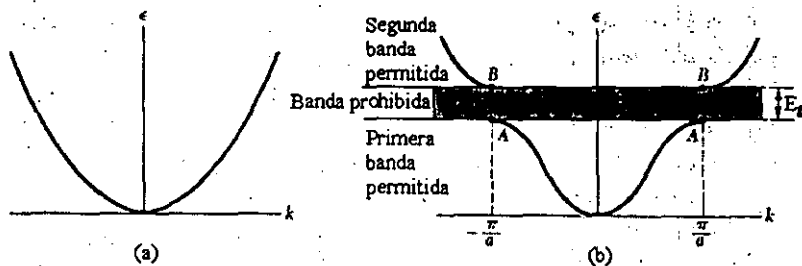


Figura 1.10: (a) Representación de la energía  $\epsilon$  como función del vector de onda  $k$  correspondiente a un electrón libre. (b) energía como función del vector de onda  $k$  para un electrón en una red monoatómica lineal con constante de red  $a$ . La banda de energía prohibida está asociada con la primera reflexión de Bragg en  $k = \pm\pi/a$ ; aparecen otras bandas prohibidas en  $\pm n\pi/a$ , correspondientes a valores enteros de  $n$ .

La dos ondas estacionarias  $\psi(+)$  y  $\psi(-)$  acumulan densidad de electrones en regiones diferentes y por tanto, las dos ondas tienen valores diferentes de energía potencial y por tanto de energía total. Éste es el origen de la banda



prohibida. La densidad de probabilidad  $\rho$  de una partícula es  $\psi^* \psi = |\psi|^2$ . En el caso de una onda móvil pura  $e^{i(kx)}$ , tenemos  $\rho = e^{-i(kx)} e^{i(kx)} = 1$ , de forma que la densidad de carga es constante. La densidad de carga no es constante en el caso de una combinación lineal de ondas planas. Consideremos la onda estacionaria  $\psi(+)$  en 1.22; donde tenemos

$$\rho(+)=|\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a. \quad (1.23)$$

Esta función concentra electrones (cargas negativas) sobre los iones positivos centrados en  $x=0, a, 2a, \dots$  de la figura 1.11(a), en donde la energía potencial es mínima.

En el caso de la otra onda estacionaria  $\psi(-)$ , la densidad de probabilidad es  $\rho(-)=|\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$ , que concentra los electrones lejos de los núcleos iónicos, donde la energía potencial es máxima. En la figura 1.11(b) se muestra la concentración de electrones para las ondas estacionarias  $\psi(+)$  y  $\psi(-)$  y para una onda móvil.

$$\rho(-)=|\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a. \quad (1.24)$$

que concentra los electrones lejos de los núcleos iónicos, donde la energía potencial es máxima. En la figura 1.11(b) se muestra la concentración de electrones para las ondas estacionarias  $\psi(+)$  y  $\psi(-)$  y para una onda móvil.

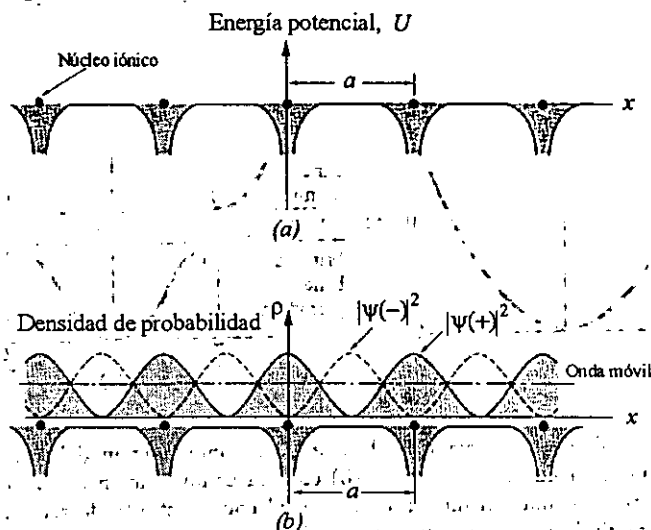


Figura 1.11: (a) Variación de la energía potencial de un electrón de conducción en el campo de los núcleos iónicos de una red lineal. (b) Distribución de la densidad de probabilidad  $\rho$  en la red para  $|\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$ ;  $|\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a$ ; y en el caso de una onda móvil.

### 1.5 Aislantes, semiconductores y conductores

Un *conductor* es aquel material en que los electrones no son suficientes para llenar la banda de conducción. Los niveles energéticos vacíos permiten que un buen número de electrones se comporten como electrones libres que sirven como portadores de carga. Estos materiales presentan buena conductividad tanto térmica como eléctrica. Los valores de conductividad eléctrica de estos materiales varían en un intervalo de  $10^3$  a  $10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  para una temperatura de 293 K, mientras que su conductividad térmica puede tener valores entre 0.1 y  $4 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para una temperatura de 300 K. Existen conductores con bandas de valencia y de conducción semillenas. La primera banda llena se traslapa con la primera banda vacía permitiendo que los electrones puedan emigrar a estados de esta última. La que inicialmente era una banda completamente llena tiene ahora estados vacíos y la que era la primera banda completamente vacía está ahora parcialmente ocupada.

En un *aislante* el número de electrones llena un número entero de bandas de energía. Por arriba de estas bandas energéticas se tiene una serie de bandas de energía vacías. La banda prohibida que separa la banda de valencia de la banda de conducción es tan grande que es casi imposible excitar térmicamente un número significativo de electrones de la parte superior de la banda de valencia a la parte baja 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.

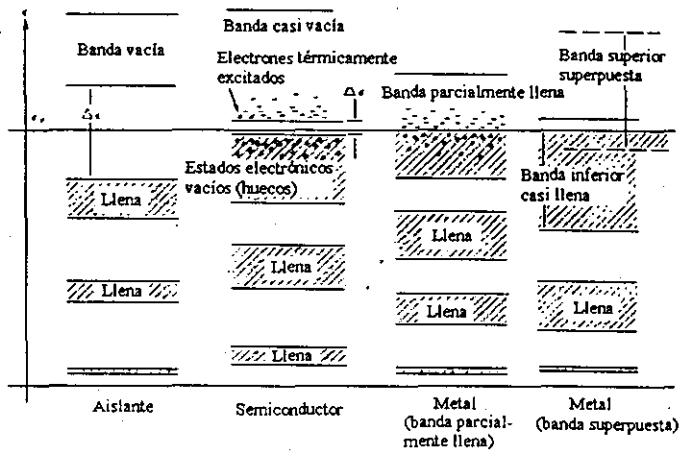


Figura 1.12: Esquema de la ocupación electrónica de las bandas de energía permitidas correspondientes a un material aislante, un material semiconductor y un material conductor [16].

La diferencia entre un *semiconductor* y un aislante radica en el tamaño de sus bandas prohibidas<sup>7</sup>. En un semiconductor la banda prohibida es tal que existe una probabilidad considerable de que los electrones sean térmicamente excitados de la parte alta de la banda de conducción, a través de la banda prohibida, a estados en la parte baja de la banda de conducción. Los huecos que se originan en la banda de valencia (producto de los electrones promovidos a la banda de conducción) también participan en la conducción eléctrica al ser ocupados por otros electrones de la misma banda que a su vez originan otro hueco. De esta manera la conducción se realiza tanto por electrones en la banda de conducción como por huecos en la banda de valencia. Esta conductividad es una propiedad inherente de estos materiales y no el resultado de la existencia de impurezas. Por lo tanto, se le llama *semiconductividad intrínseca* (ver siguiente sección). En la figura 1.12 se presenta un esquema de la ocupación electrónica de las bandas de energía permitidas correspondiente a un material aislante, un semiconductor y un material conductor (metal).

## 1.6 Semiconductores en equilibrio

Los materiales semiconductores silicio y germanio forman cristales enlazados tetraedralmente con la estructura del diamante [14] como se muestra en la figura 1.13. El comportamiento de los semiconductores está dominado por los electrones en estados cercanos a la parte alta de la banda de valencia y a la parte baja de la banda de conducción para los cuales la relación de dispersión de energía  $\epsilon(k)$  es como se muestra en la figura 1.14.

Para los estados cercanos al máximo o mínimo de energía, se puede considerar con buena aproximación una forma parabólica de la curva de dispersión  $\epsilon(k)$  y escribir:

$$\begin{aligned} \text{Banda de conducción} \quad \epsilon &= E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \\ \text{Banda de valencia} \quad \epsilon &= -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \end{aligned} \quad (1.25)$$

donde  $E_g$  es la energía de la banda prohibida y se está tomando la parte alta de la banda de valencia como el cero de la energía total. Los electrones cercanos a la parte baja de la banda de conducción tienen comportamiento como partículas libres con masa positiva  $m_e$ . Aquellos que se encuentran en estados cercanos a la parte alta de la banda de valencia, se comportan como si tuvieran una masa efectiva "negativa"<sup>8</sup>  $m_h$ .

El comportamiento de una banda de valencia casi llena puede parecer a primera vista un problema difícil de resolver, pero existe una aproximación simple y elegante que evita las complejidades. El comportamiento de una banda

<sup>7</sup>Se considera que una brecha energética de 4 eV es la diferencia entre un semiconductor y un aislante.

<sup>8</sup>El hablar de "masa negativa" es únicamente para cambiar la dirección del movimiento de los electrones en la parte alta de la banda de conducción manteniendo el signo de la carga del electrón. Esto se elimina posteriormente al tratar dichos electrones como unas nuevas partículas dotadas de carga positiva (huecos).

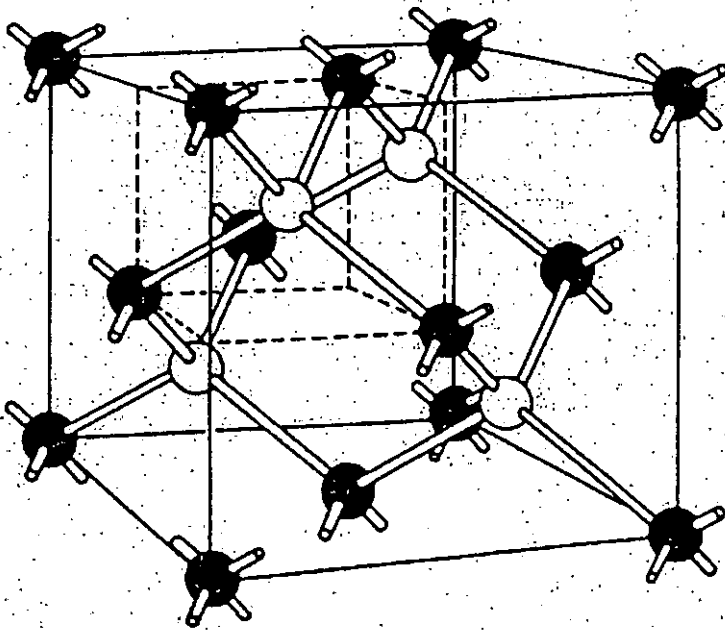


Figura 1.13: Estructura cristalina del silicio. Se observa el enlace tetraedral de cada átomo a sus cuatro vecinos próximos.

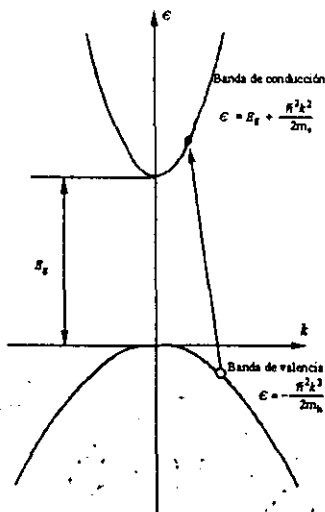


Figura 1.14: Relación de dispersión para electrones cerca de la parte alta de la banda de valencia y cerca de la parte baja de la banda de conducción. La transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción crea un hueco en la banda de valencia.

de valencia casi llena puede ser estudiado ignorando los estados completamente llenos y considerando cada estado vacío como ocupado por una partícula de carga positiva  $|e|$ , masa positiva  $m_h$  y energía  $\hbar^2 k^2 / 2m_h$ . Estas partículas ficticias son conocidas como *huecos*.

El hueco puede desplazarse porque un electrón de un enlace covalente adyacente al hueco puede moverse hacia el hueco, completando así la pareja de enlace en el sitio original del hueco; pero transfiriendo la ubicación del hueco al sitio de donde provino el electrón [16]. Los electrones y los huecos se moverán también en respuesta a un campo eléctrico y pueden dar origen a una corriente macroscópica que fluye por el cristal (ver figura 1.15). En este caso, todos los electrones del cristal se encuentran sometidos a la fuerza  $|-e\vec{E}|$  con  $\vec{E}$  actuando de izquierda a derecha en el diagrama. Los electrones se mueven hacia la izquierda produciendo un flujo de corriente convencional a la derecha, debido a su carga negativa. Además un electrón de un enlace covalente adyacente a un hueco se puede desplazar a la izquierda hacia el sitio vacío del electrón asociado con él y el hueco se desliza hacia la derecha al sitio de donde provino este electrón; este proceso se puede repetir y el resultado neto es una transferencia neta de un electrón hacia la izquierda que va acompañada del movimiento del hueco a la derecha, es decir en la dirección en que una partícula de carga positiva se movería bajo la influencia de un campo eléctrico externo aplicado. La corriente neta de electrones hacia la izquierda da origen nuevamente a un flujo convencional de corriente hacia la derecha que puede representarse como una corriente

de huecos positivos en tal dirección. Así pues, el flujo de la corriente eléctrica puede deberse tanto al movimiento de electrones como a la migración de huecos.

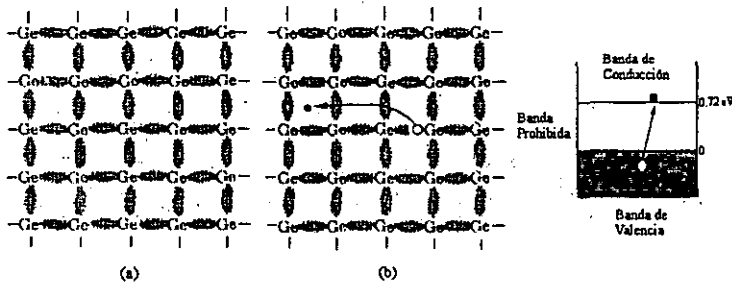


Figura 1.15: (a) Representación esquemática de un semiconductor de Ge donde se muestran los electrones en sus enlaces covalentes. (b) Un electrón y un hueco producidos por la ionización térmica de un electrón que originalmente se encontraba en un enlace covalente. Se muestra el ancho de la banda prohibida que el electrón debe saltar para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción.

### 1.6.1 Semiconductor intrínseco

En un semiconductor puro la concentración de electrones y huecos son iguales debido a que un hueco en la banda de valencia únicamente puede ser creado por la excitación de un electrón hacia la banda de conducción. Los huecos y electrones creados de esta manera a menudo se denominan *portadores intrínsecos de carga* y la conductividad originada por estos portadores se llama *conductividad intrínseca*.

La población de huecos y electrones en un semiconductor intrínseco se describe estadísticamente de acuerdo con la función de distribución de Fermi-Dirac (ver figura 1.16) [14]:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (1.26)$$

(la cual da la probabilidad de que en un gas ideal de electrones en equilibrio térmico un orbital con energía  $\epsilon$  pueda ser ocupado. La cantidad  $\mu$  llamada el potencial químico es una función de la temperatura que debe elegirse para cada problema en particular de tal forma que el número de partículas en el sistema sea el correcto; es decir, igual a  $N$ . En el cero absoluto  $\mu = \epsilon_F$ .) y por las funciones de densidad de estados para las bandas de valencia y de conducción (ver [14]).

### 1.6.2 Semiconductores extrínsecos

Un semiconductor extrínseco se forma introduciendo impurezas sustitucionales en cristales puros de semiconductores intrínsecos, por ejemplo silicio y

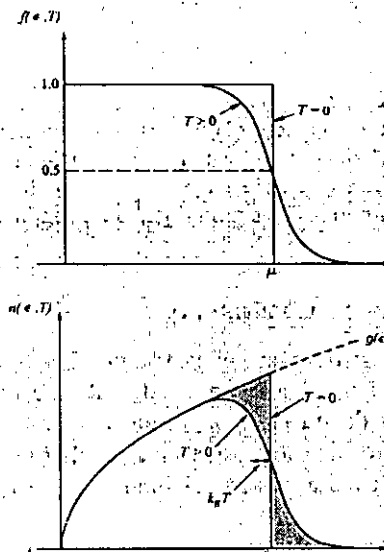


Figura 1.16: Arriba: función de distribución de Fermi  $f(\epsilon, T)$  a  $T = 0$  y a una temperatura finita. Abajo: Número de electrones por unidad de energía de acuerdo al modelo de electrón libre. El área sombreada muestra el cambio en la distribución entre el cero absoluto y una temperatura finita.

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 existen los portadores de carga producto de excitaciones térmicas, 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 impurezas trae como consecuencia, entre otras cosas, la aparición de niveles dentro de la banda prohibida muy cercanos a las bandas (ver siguientes secciones). 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 será directamente proporcional a la concentración de impurezas y a la temperatura.

### 1.6.2.1 Niveles de impurezas donantes

La estructura que se muestra en la figura 1.17 muestra una carga positiva sobre el átomo de impureza (que ha perdido un electrón). Estudios sobre las constantes de la red han comprobado que las impurezas pentavalentes entran en la red substituyendo a los átomos normales y no en posiciones intersticiales. Los átomos que pueden ceder un electrón se denominan *donantes*. El cristal como un todo permanecerá neutro debido a que el electrón permanece dentro del cristal.

El electrón se mueve en el potencial Coulombiano  $e/er$  (para mayor sencillez del cálculo esta parte se trabaja en unidades cgs) del ion de impureza, en donde  $\epsilon$  en un cristal covalente es la constante dieléctrica estática del medio. El factor  $1/\epsilon$  toma en cuenta la reducción de la fuerza de Coulomb entre cargas causada por la polarización electrónica del medio.

Para estimar la energía de ionización de la impureza donante, se puede modificar la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno para tener en cuenta la constante dieléctrica del medio y la masa efectiva del electrón en el potencial periódico de un cristal. La energía de ionización del hidrógeno atómico es,  $-me^4/2\hbar^2$ .

En el semiconductor se sustituye  $e^2 \rightarrow e^2/\epsilon$  y  $m \rightarrow m_e$  para obtener

$$E_d = -\frac{m_e e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} = \left( -\frac{13.6 m_e}{\epsilon^2 m} \right) eV, \quad (1.27)$$

como la energía de ionización de un donante en un semiconductor extrínseco.

El radio de Bohr del estado base del hidrógeno es  $\hbar/me^2$ . Así pues, el radio de Bohr del donante es

$$a_d = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_e e^2} = \left( \frac{0.53\epsilon}{m_e/m} \right). \quad (1.28)$$

La energía de ionización del átomo de hidrógeno libre es 13.6 eV. En el caso del germanio la energía de ionización del donante (para una masa efectiva de  $m_e \approx 0.1m$ ) en este modelo es 5 meV, reducida con respecto al hidrógeno por el factor  $m_e/m\epsilon^2 = 4 \times 10^{-4}$ . El resultado correspondiente para el silicio



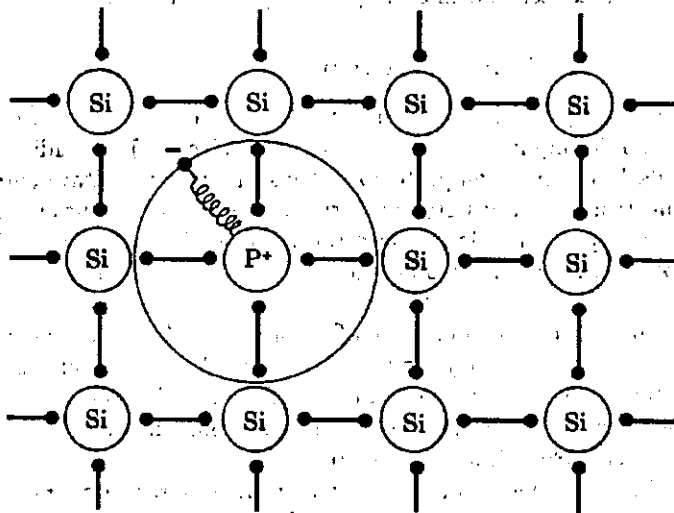


Figura 1.17: Cargas asociadas con un átomo de impureza de fósforo en silicio. El fósforo tiene cinco electrones de valencia, mientras que el silicio tiene sólo cuatro electrones de valencia. Por tanto, cuatro de los electrones del fósforo forman enlaces tetraédricos covalentes semejantes a los del silicio y el quinto electrón está disponible para la conducción. El átomo de fósforo recibe el nombre de donante porque, al ionizarse contribuye con un electrón a la banda de conducción.

empleando como masa efectiva  $m_e \approx 0.2m$ , es 20 meV. Los cálculos, utilizando el tensor de masa, predicen 9.02 meV para el germanio y 29.8 meV para el silicio. En la tabla 1.1 se dan los valores observados de las energías de ionización de los donantes en silicio y germanio.

El radio de la primera órbita de Bohr se incrementa en  $\epsilon m/m_e$  sobre el valor 0.53 Å correspondiente al átomo de hidrógeno. El radio correspondiente es  $\approx 80$  Å para el Ge y  $\approx 30$  Å en Si. Estos radios son grandes de modo que las órbitas de los donantes se traslapan con concentraciones de donantes relativamente bajas, en comparación con el número de átomos huéspedes. Con un traslape apreciable se forma una banda de impurezas con los estados donantes.

El semiconductor puede conducir en la banda de impurezas haciendo saltar los electrones de donante en donante.

	P	As	Sb
Si	45.0	49.0	39.0
Ge	12.0	12.7	9.6

Tabla 1.1: Energías de ionización experimentales de donantes  $E_d$  de impurezas pentavalentes en el germanio y silicio, en meV ( $1 \text{ meV} \equiv 10^{-3} \text{ eV}$ ) [13].

### 1.6.2.2 Niveles de impurezas aceptantes

Un hueco puede estar ligado a una impureza trivalente en el germanio o silicio (ver figura 1.18), de la misma forma que un electrón está ligado a una impureza pentavalente. Las impurezas trivalentes como el B, Al, Ga e In se denominan aceptantes porque aceptan electrones procedentes de la banda de valencia con objeto de completar los enlaces covalentes con los átomos vecinos, dejando huecos en la banda.

Cuando un aceptante se ioniza se libera un hueco, lo cual requiere un aporte de energía. En los diagramas normales de bandas de energía, un electrón se eleva cuando adquiere energía, mientras que un hueco se hunde al ganar energía.

En la tabla 1.2 se dan las energías de ionización experimentales del germanio y silicio. Se aplica el modelo de Bohr cualitativo en el caso de los huecos igual que en el de los electrones, pero la degeneración en la parte superior de la banda de valencia complica el problema de la masa efectiva.

	B	Al	Ga	In
Si	45.0	57.0	65.0	16.0
Ge	10.4	10.2	10.8	11.2

Tabla 1.2: Energías de ionización de aceptantes  $E_a$  de impurezas trivalentes en germanio y silicio, en meV ( $1 \text{ meV} \equiv 10^{-3} \text{ eV}$ ) [13].

Las tablas 1.1 y 1.2 muestran que las energías de ionización de donantes y aceptantes en el Si son comparables con  $k_B T$  a temperatura ambiente (26 meV),

de modo que la ionización térmica de donantes y aceptantes es importante en la conductividad eléctrica del silicio y del germanio a temperatura ambiente. Si los átomos donantes están presentes en número considerablemente mayor que los aceptantes, la ionización térmica de los donantes libera electrones hacia la banda de conducción. Entonces la conductividad de la muestra será controlada por los electrones (cargas negativas) y por tanto se dice que el material es del tipo *n*.

Si predominan los aceptantes, se liberarán huecos dentro de la banda de valencia y la conductividad estará controlada por los huecos (cargas positivas); por tanto, se dice que se trata de un material tipo *p*.

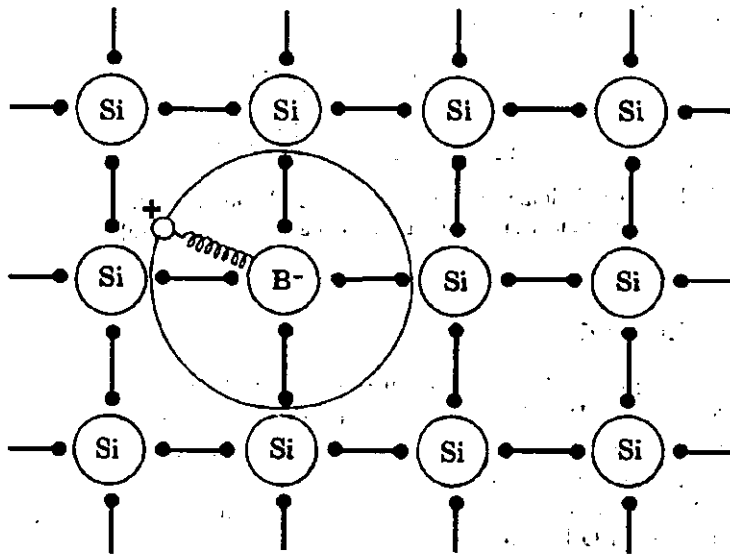


Figura 1.18: El boro tiene sólo tres electrones de valencia; puede completar sus enlaces tetraédricos sólo tomando un electrón procedente de un enlace Si-Si, dejando detrás de él un hueco en la banda de valencia del silicio. Se tiene entonces el hueco positivo disponible para la conducción. El átomo de boro recibe el nombre de aceptante porque cuando se ioniza acepta un electrón de la banda de valencia.

## Capítulo 2

# Semiconductores amorfos

En la actualidad la ciencia de materiales ha avanzado considerablemente en el conocimiento de los materiales cristalinos, pero en el caso de los materiales desordenados o amorfos se ha avanzado poco en su entendimiento. Los materiales amorfos *per se* no son nuevos, el hombre los ha manufacturado desde hace miles de años, y se tiene evidencia de que han existido por millones de años<sup>1</sup>.

Quando se habla de un material amorfo, inmediatamente se piensa en un material que presenta algún tipo de desorden comparado con un material perfectamente ordenado (*i.e.* un cristal perfecto). Sin embargo la aleatoriedad en estos materiales puede ocurrir en varias formas además de la topológica; están además el desorden de espín, el desorden substitucional y el desorden vibracional entre los más importantes.

Nos referimos a un cristal perfecto como aquel en el cual los átomos o grupos de átomos están arreglados en un patrón que se repite periódicamente en tres dimensiones y se extiende al infinito. Así el *desorden topológico* [17] (ó geométrico) es aquel en el cual no se presenta ningún tipo de periodicidad traslacional. No obstante existen grados de desorden topológico: ciertos materiales amorfos poseen un considerable *orden local* (orden de corto alcance<sup>2</sup>), en tanto que otros carecen casi por completo de él, sin embargo comparten el hecho de que ninguno de ellos presenta *orden de largo alcance*. Todos los materiales desordenados topológicamente se distinguen entonces por su falta de periodicidad.

*El desorden magnético o de espín* es aquél en el cual la celda cristalina perfecta se preserva, pero cada sitio atómico posee un espín y éste se orienta de manera aleatoria. Esta situación se presenta en algunas aleaciones magnéticas tales como Cu-Mn o Au-Fe con 0.1 a 10% de componente magnética. A los materiales que presentan además del desorden topológico desorden de espín

---

<sup>1</sup>Las misiones Apollo recobraron materiales vídriosos ricos en hierro de la superficie lunar con antigüedad de algunos miles de millones de años [16].

<sup>2</sup>El orden de largo alcance es aquel en que la correlación entre átomos se extiende más allá de 10 Å, mientras que el orden de corto alcance es una especie de correlación entre los átomos primeros vecinos.

se les conoce como *vidrios de espín*. La siguiente forma de aleatoriedad es el *desorden substitucional* en el que la celda cristalina fundamental se conserva, pero el material es una aleación (por ejemplo Cu-Au) con un tipo de átomo substituido de manera aleatoria por otro átomo en la celda. Estos sistemas son de gran importancia en metalurgia y otras ramas de la ciencia de materiales. La categoría final de aleatoriedad mencionada es el *desorden vibracional* de una celda cristalina. Aquí se debe aclarar que el concepto de cristal perfecto sólo es válido a la temperatura del cero absoluto, esto dado que a cualquier temperatura finita el movimiento aleatorio de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio destruye la periodicidad perfecta. Es importante señalar, no obstante, que el desorden vibracional no es otra forma de desorden topológico, pues aunque los átomos están vibrando, lo hacen alrededor de su posición de equilibrio cristalino, el cual por supuesto no es topológicamente desordenado. En la figura 2.1 se muestran los tipos de desorden antes mencionados.

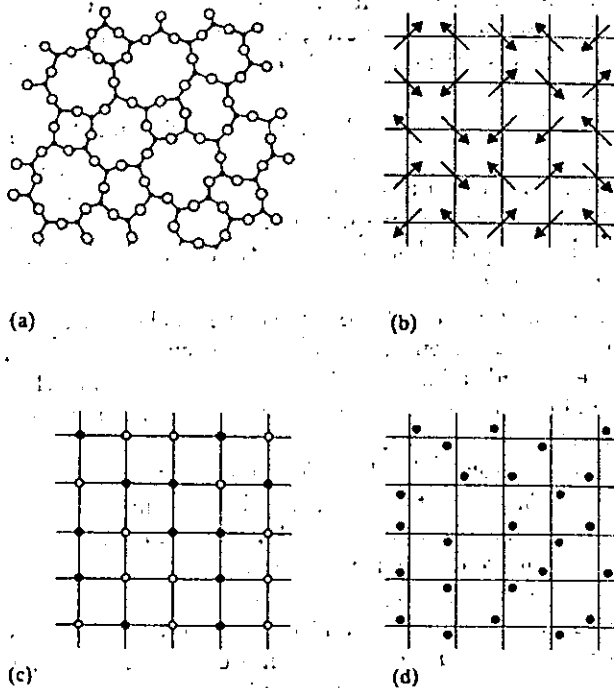


Figura 2.1: Tipos de desorden presentes en un material amorfo. En (a) desorden topológico, en (b) desorden de espín, en (c) desorden substitucional y en (d) desorden vibracional.

## 2.1 Estructura atómica

El desorden de la estructura atómica es la principal característica que distingue un material amorfo de uno cristalino [18]. Este es un hecho de gran importancia en el estudio de los semiconductores, puesto que la teoría de los semiconductores cristalinos está basada en la periodicidad de su estructura atómica. El teorema de Bloch<sup>3</sup> es una consecuencia directa de la periodicidad y describe a los electrones y huecos por medio de funciones de onda que se extienden en el espacio con estados cuánticos definidos por su momento. La ausencia de una estructura atómica ordenada en los semiconductores amorfos hace necesario el uso de diferentes aproximaciones para su estudio.

Debido a la periodicidad de la estructura sólo debe considerarse en el estudio la celda primitiva unitaria y utilizando simetría traslacional pueden predecirse las propiedades opto-electrónicas del material. Desde un punto de vista conceptual, el orden de corto alcance es importante en la determinación de las propiedades opto-electrónicas. Por ejemplo, de experimentos de difracción y rayos X se ha encontrado que el ambiente vecino promedio en  $\alpha$ -Ge y  $\alpha$ -Si es aproximadamente el mismo que se encuentra en sus contrapartes cristalinas. En  $\alpha$ -Si hay tres subbandas<sup>4</sup> principales, mientras que para el  $\alpha$ -Si, únicamente se encuentran dos. Cálculos realizados indican que esto se debe principalmente a cambios en el orden de alcance intermedio, asociados con la pérdida del orden de largo alcance, porque en el amorfo hay anillos con número impar de miembros (cinco y siete), mientras que en el cristalino únicamente están presentes anillos de seis miembros [8]. El concepto de densidad de estados,  $g(\epsilon)$ , permanece en la descripción de sólidos amorfos.

La función de distribución radial (RDF)  $J(r)$  es ampliamente utilizada en la descripción de los materiales amorfos; es la probabilidad de encontrar un átomo en una esfera de radio  $r$  desde el centro de un átomo arbitrario tomado como origen,

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r). \quad (2.1)$$

La RDF debe valer cero para una distancia igual al diámetro del núcleo de un átomo y después aumentar su valor hasta llegar a un pico a una distancia dada, misma que se identifica con el radio de la primera capa de coordinación de átomos (ver figura 2.2).

El área bajo el primer pico da el número de átomos primeros vecinos (la coordinación), el área bajo el segundo pico el número de átomos segundos vecinos, etc. El primer pico es generalmente agudo y su posición corresponde al valor promedio para la longitud de enlace a primeros vecinos  $r_1$ . La posición del segundo pico corresponde a la siguiente distancia más próxima  $r_2$  (ver figura

<sup>3</sup>El teorema de Bloch es una proposición matemática relacionada con la forma de las funciones de onda de un electrón para un potencial perfectamente periódico. Las funciones de onda electrónicas se pueden escribir en términos de ondas planas multiplicadas por una función que contiene la periodicidad de la red:  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ .

<sup>4</sup>Hablamos de subbandas para hacer la distinción dentro de la banda de conducción de las correspondientes  $s$ ,  $sp$  y  $p$ .

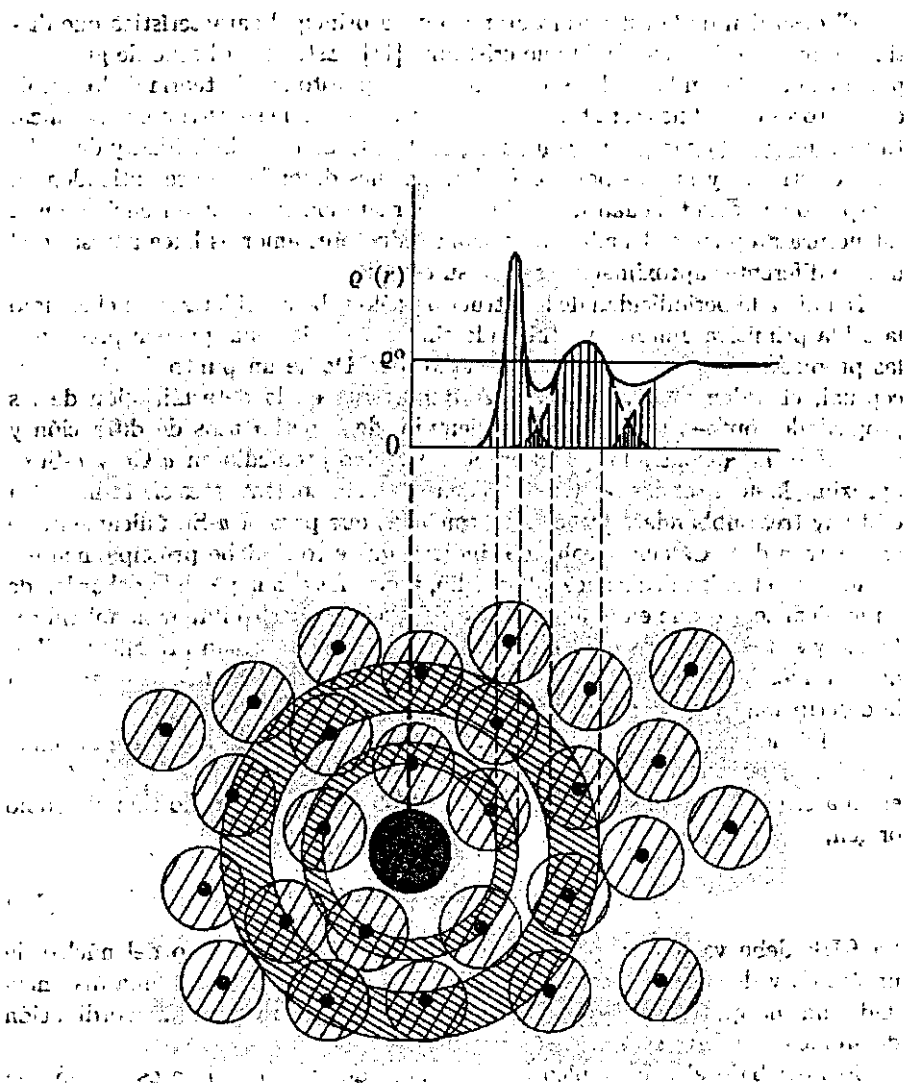


Figura 2.2: Función de distribución radial para un sólido amorfo [17].  $\rho_0$  corresponde a la densidad atómica promedio y generalmente se normaliza a 17.

2.3); del conocimiento de ambos se obtiene inmediatamente un valor para el ángulo de enlace  $\theta$ , dado por

$$\theta = 2 \sin^{-1} \left( \frac{r_2}{2r_1} \right). \quad (2.2)$$

Nótese que el segundo pico es en general más ancho que el primero para sólidos amorfos covalentes, lo cual se debe a la variación estadística en los ángulos de enlace (típicamente  $\pm 10\%$ ).

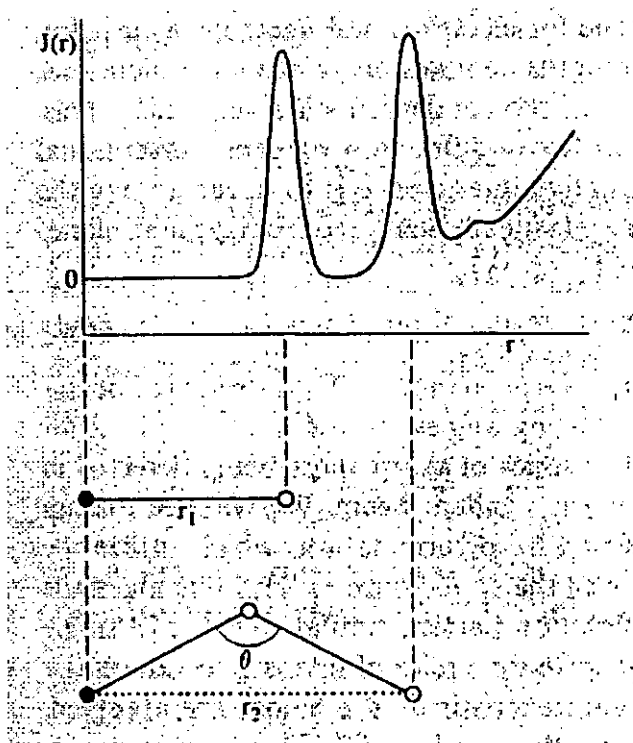


Figura 2.3: Ilustración de la relación entre los parámetros estructurales de corto alcance para los primeros dos picos de la RDF: longitudes de enlace a primeros y segundos vecinos  $r_1$  y  $r_2$  y ángulo de enlace.

El orden de corto alcance y el desorden de largo alcance conducen al modelo de la *red aleatoria continua* (CRN), introducido por Zachariasen [19] para describir vidrios como la sílica. La estructura cristalina periódica es reemplazada por una red aleatoria en la cual cada átomo tiene un número específico de enlaces con sus vecinos inmediatos (el número de coordinación). La figura 2.4 muestra un esquematización bidimensional de esta red que contiene átomos con diferente coordinación (4, 3 y 1). La red aleatoria continua tiene la propiedad de que se le pueden incorporar fácilmente átomos con diferente número de coordinación en



pequeñas concentraciones. Esta es una marcada diferencia con la celda cristalina en la que la impureza generalmente está restringida a poseer el mismo número de coordinación del huésped para que conserve el orden de largo alcance. Existen varios modelos para la generación de estructuras aleatorias además del CRN, pero este es el que mejor se aplica a materiales que tienen predominantemente enlaces covalentes direccionales [17]. En la elaboración de esta tesis se empleó el modelo de cúmulos en lugar de la CRN, en primer lugar porque, el tamaño del cúmulo hace el problema tratable y en segundo porque el empleo de cúmulos permite hacer uso de restricciones y geometrías particulares de interés, tal es el caso de los anillos planos de cinco átomos presentes en el  $\alpha$ -Si. Esto aunado al hecho de que uno de los puntos que nos interesaba estudiar es el efecto de los anillos planos de cinco átomos en la estructura electrónica de  $\alpha$ -Si.

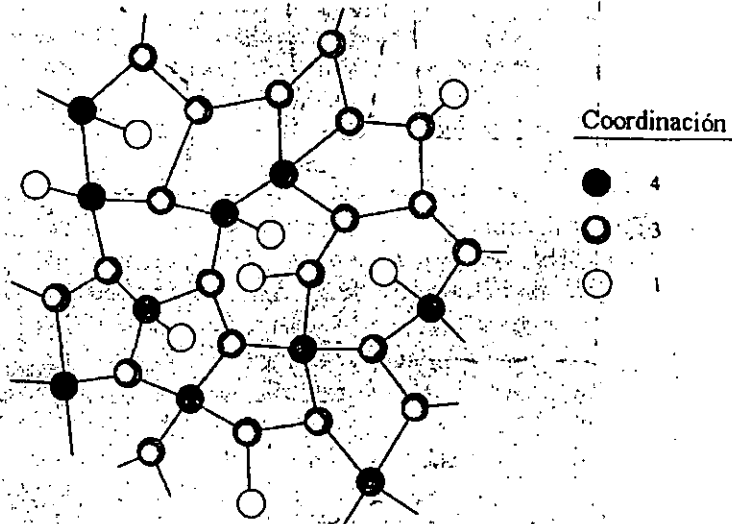


Figura 2.4: Ejemplo de red continua aleatoria que contiene átomos con diferente número de coordinación, como se indica.

Un cristal real tiene defectos tales como sitios vacantes, intersticiales y dislocaciones. La red aleatoria continua puede también contener defectos, pero la definición de defecto debe ser modificada. Cualquier átomo que esté fuera de lugar en el cristal es un defecto, los más simples de tales defectos son los sitios vacantes y los intersticiales. La única característica estructural específica de una red aleatoria es el número de coordinación de un átomo con sus vecinos. La capacidad de la CRN para adaptarse a cualquier coordinación atómica permite la presencia de defectos de coordinación aislados (ver figura 2.5).

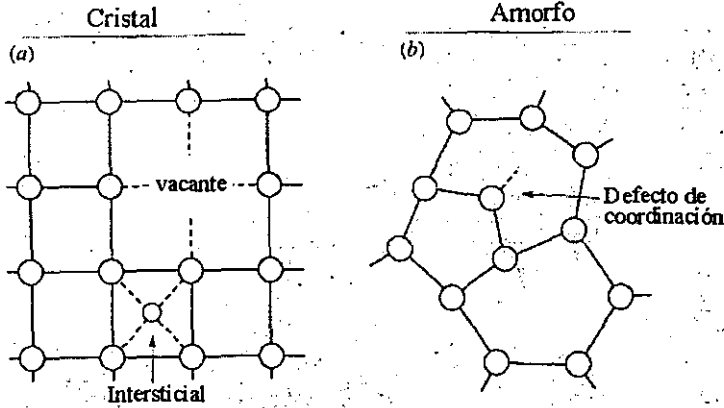


Figura 2.5: Esquematización de los diferentes tipos de defectos simples en una (a) red cristalina y (b) red amorfa.

## 2.2 Enlace químico

El modelo de la red continua aleatoria hace énfasis en el enlace químico local de los átomos. La mayoría de los semiconductores amorfos están enlazados covalentemente, con geometrías de enlace y coordinación bien definidas. Un modelo de orbital molecular para el silicio se presenta en la figura 2.6. Los electrones de un átomo de silicio ocupan dos estados  $3s$  y dos estados  $3p$ , adicionales a los estados profundos de las capas centrales que no participan en la formación del enlace. Cuando los átomos se combinan para formar el sólido, la interacción de los electrones desdobra los estados de valencia en niveles de *enlace* y niveles de *antienlace* (ver figura 2.6). El enlace químico ocurre porque los estados de enlace tienen una energía menor que los niveles atómicos aislados y el material tiene la menor energía total cuando el número máximo de electrones se encuentra ocupando estados de enlace (restringidos en su ocupación por el principio de exclusión de Pauli). Para optimizar el número de estados de enlace, las funciones de onda atómicas se combinan para formar orbitales moleculares híbridos (ver sección 1.2), descritos por,

$$\Phi(\mathbf{r}) = c_1 h_1(\mathbf{r}) + c_2 h_2(\mathbf{r}) + c_3 h_3(\mathbf{r}) + c_4 h_4(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

donde

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ h_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ h_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ h_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \end{aligned}$$

Los cuatro electrones de valencia del silicio<sup>5</sup> se combinan para dar cuatro

<sup>5</sup>El silicio tiene valencia dos, pero se habla de sus cuatro electrones de valencia por la

orbitales  $sp^3$ . Estos cuatro orbitales forman el enlace covalente con los átomos adyacentes, con dos electrones por orbital, uno de cada átomo. La hibridación minimiza la energía total por el arreglo de los electrones en orbitales moleculares.

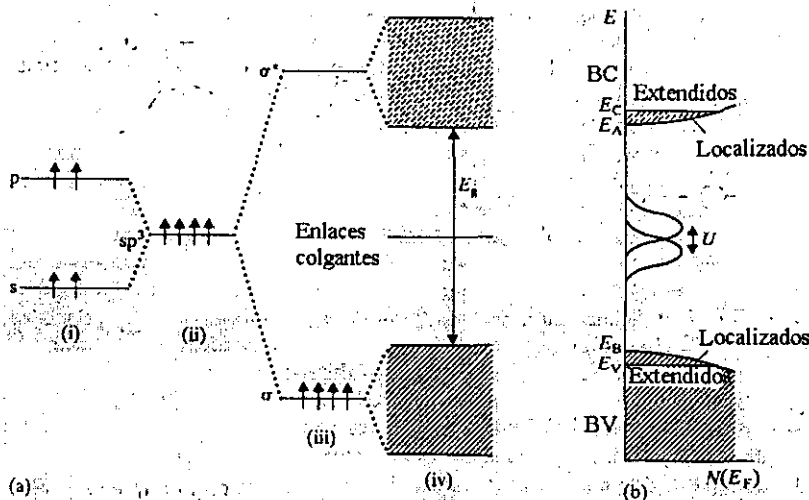


Figura 2.6: Configuración de enlaces de átomos de silicio construidos por orbitales moleculares híbridos. La presencia de enlaces sueltos o colgantes que introducen estados dentro de la banda prohibida así como la aparición de estados localizados es la característica de una estructura amorfa.

## 2.3 Estructura electrónica

Una de las propiedades fundamentales de un semiconductor o un aislante es la presencia de una banda prohibida que separa la banda de valencia llena de los estados vacíos en la banda de conducción. De acuerdo a la teoría del electrón casi libre, las bandas son una consecuencia de la periodicidad de la celda cristalina. En el pasado, hubo fuertes debates en torno a si los semiconductores amorfos tenían una banda prohibida similar a la correspondiente al caso cristalino. Trabajos posteriores explicaron que la banda prohibida es descrita de forma equivalente por el desdoblamiento de los estados enlazantes y antienlazantes del enlace covalente. Las bandas están más fuertemente influenciadas por el orden de corto alcance y la ausencia de la periodicidad es una perturbación.

Estos resultados fueron establecidos de forma clara por Weaire y Thorpe [20], quienes describen el enlace por un Hamiltoniano de enlace fuerte de la forma

combinación de los electrones de los estados  $3s^2$  y  $3p^2$  para formar los cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  responsables del enlace covalente.

$$H = V_1 \sum_{i,j \neq j'} |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{ij'}| + V_2 \sum_{i \neq i',j} |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{i'j}|. \quad (2.4)$$

donde  $i$  corresponde al átomo y  $j$  al enlace. La interacción  $V_1$  es la responsable del ancho de las bandas y  $V_2$  es la responsable de la separación de las bandas de enlace y antienlace; éstas se muestran de forma esquemática en la figura 2.7. Las funciones de onda  $\Phi$ , son los orbitales híbridos  $sp^3$  del silicio enlazado tetraédralmente. El primer término en la ecuación 2.4 es una suma sobre las interacciones para el cual las dos funciones de onda  $\Phi_{ij}$  corresponden al mismo átomo y el segundo término suma pares de orbitales que corresponden al mismo enlace. Este Hamiltoniano describe la información del enlace de corto alcance, pero no contiene la información acerca del orden de largo alcance y se aplica equivalentemente a silicio cristalino y amorfo. Weaire y Thorpe mostraron que existen intervalos de interacción  $V_1/V_2$  para los que las bandas de valencia y conducción están separadas por una banda prohibida, independiente de la estructura de largo alcance. Esto es, si  $|V_2| > 2|V_1|$ , no hay traslape entre las bandas y debe existir una banda prohibida de magnitud

$$E_g \geq 2|V_2 - 2V_1|. \quad (2.5)$$

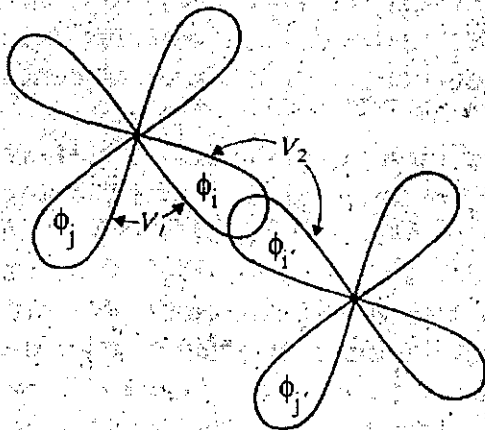


Figura 2.7: Interacción y funciones base en el Hamiltoniano de Weaire-Thorpe [17].

Las características principales de la estructura de un semiconductor amorfo son: el orden de corto alcance, el desorden de largo alcance y los defectos de coordinación. La preservación del orden de corto alcance resulta en general en una estructura electrónica similar entre un material amorfo y su equivalente cristalino. Los bordes abruptos de las bandas en el cristal son reemplazadas por una cola de estados extendidos dentro de la banda prohibida, que son originados

por la fluctuación en las longitudes y ángulos de enlace proveniente del desorden estructural de largo alcance. Las colas de las bandas son importantes a pesar de su poca concentración, porque en ellas hay transporte electrónico. La estructura electrónica de un semiconductor amorfo (ver figura 2.8) está formada de las bandas, las colas de las bandas y los estados de defectos en la banda prohibida.

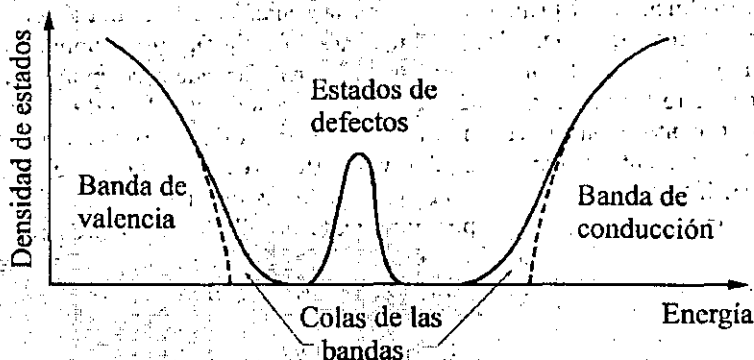


Figura 2.8: Densidad de estados para un semiconductor amorfo. Las líneas punteadas corresponden a la densidad de estados en un semiconductor cristalino.

## 2.4 Propiedades electrónicas

En un semiconductor amorfo no es posible aplicar la solución a la ecuación de Schrödinger dada por el teorema de Bloch, debido a que el desorden que presenta la estructura origina un potencial  $V(x)$  que no es periódico. El efecto del desorden en un semiconductor amorfo es suficientemente fuerte para provocar que, por la frecuente dispersión de la función de onda, se pierda la coherencia de fase en una distancia de uno o dos espaciamentos atómicos. En la figura 2.9 se muestra la función de onda de estados electrónicos extendidos en semiconductores cristalinos y amorfos en el modelo de Anderson (ver figura 2.10), donde se observa el rápido cambio de fase inducido por el desorden.

La fuerte dispersión ocasiona una gran incertidumbre en el momento del electrón, a través del principio de incertidumbre,

$$\Delta k \Delta x \geq \hbar \quad (2.6)$$

$$\Delta k = \frac{\hbar}{\Delta x} \cong \frac{\hbar}{a_0} \cong k$$

donde  $\Delta x$  es la longitud de dispersión y  $a_0$  es la separación interatómica<sup>6</sup>. La

<sup>6</sup>La aproximación  $\Delta x \cong a_0$  es válida si consideramos que los electrones están confinados a permanecer entre los núcleos; es decir, una caja de paredes impenetrables y de dimensiones  $a_0$ .

incertidumbre en  $k$  es del orden de la magnitud de  $k$ , por lo que el momento ya no es un buen número cuántico y no se conserva en transiciones electrónicas.

La pérdida de la conservación de  $k$  es uno de los resultados más importantes del desorden y cambia la descripción básica de los estados electrónicos. Algunas consecuencias de la pérdida de la conservación de  $k$  son:

1. Las bandas de energía no se describen por las relaciones de dispersión  $E$  vs  $k$ , pero sigue siendo válido el concepto de densidad de estados  $g(E)$  (ver figura 2.8). Los conceptos de masa efectiva para electrones y huecos deben ser redefinidos porque usualmente se expresan como la curvatura de  $E(k)$ .

2. La conservación del momento en las reglas de selección no se aplica a transiciones ópticas en semiconductores amorfos.

3. El desorden reduce la movilidad de los portadores por la continua dispersión y provoca el efecto de localización de la función de onda.

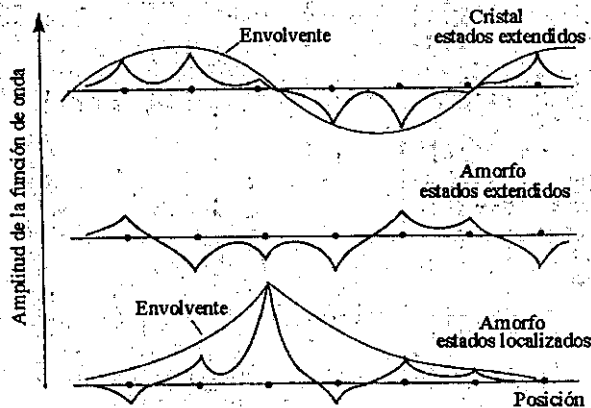


Figura 2.9: Funciones de onda de estados localizados y extendidos en un material amorfo, comparado con los estados extendidos de un cristal. Estas funciones de onda son el resultado del modelo de Anderson[21] para un potencial aleatorio.

## 2.5 Localización, borde de movilidad y conducción

Un incremento del desorden del potencial ocasiona primeramente una fuerte dispersión electrónica y eventualmente electrones localizados, en los que la función de onda está confinada a un pequeño volumen del material en vez de ser extendida. La forma de la función de onda localizada se muestra en la figura 2.9. La teoría de localización de Anderson [21] utiliza el modelo ilustrado de la figura 2.10. El cristal está descrito por un arreglo de pozos de potencial atómicos idénticos y la banda correspondiente de estados electrónicos es de

ancho  $B$ , producto de la interacción entre átomos. Los estados desordenados están representados por el mismo arreglo de sitios con un potencial aleatorio de amplitud promedio  $V_o$  adicional. Anderson mostró que cuando  $V_o/B$  excede un valor crítico, la probabilidad de que un electrón tunelee alguno de los pozo de potencial es cero. Todos los estados electrónicos del material están localizados y no hay conducción eléctrica a 0K.

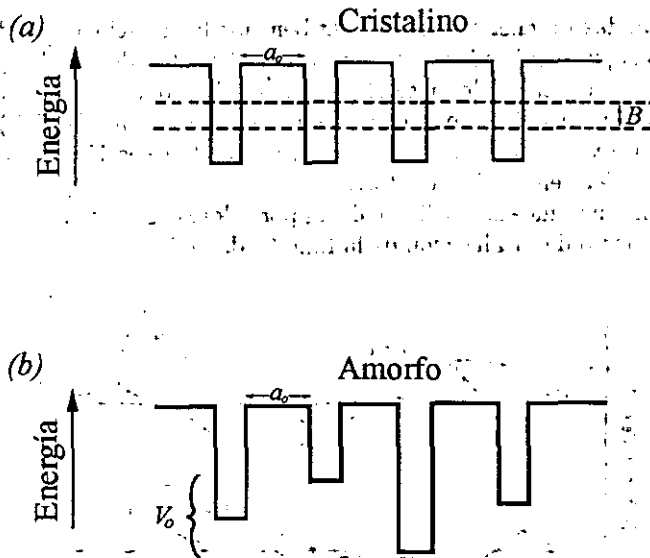


Figura 2.10: Modelo de Anderson de pozos de potencial para (a) una celda cristalina y (b) para una red amorfa.  $V_o$  es el potencial desordenado; es decir, el incremento o disminución en el tamaño del pozo de potencial con respecto al tamaño que presenta el caso cristalino.

El valor crítico de  $V_o/B$  para una localización completa es de alrededor de tres. Puesto que los anchos de las bandas son del orden de 5 eV, se requiere un potencial muy desordenado para localizar todos los estados electrónicos. Los semiconductores amorfos tienen un pequeño potencial desordenado porque el orden de corto alcance restringe la distorsión de los enlaces. Sin embargo, aún cuando el desorden de un semiconductor amorfo es insuficiente para usar el criterio de Anderson, algunos de los estados son localizados y se encuentran en los bordes de las bandas. El centro de la banda incluye estados extendidos en los que es fuerte la dispersión y los estados en los extremos de los bordes de las bandas están localizados. Los estados extendidos y localizados están separados por un borde de movilidad con energía  $E_c$ , que deriva su nombre porque a 0K, sólo los electrones en la banda de conducción por encima de  $E_c$  son móviles y contribuyen a la conducción. Esta es la esencia del modelo estándar de semiconductores amorfos propuesto por Mott y Davis [22].

La estructura electrónica se muestra en la figura 2.11. La energía del borde

de movilidad dentro de la banda depende del grado de desorden y es típicamente 0.1-0.5 eV desde el borde de la banda en todos los semiconductores amorfos. Las propiedades de los estados cercanos al borde de movilidad son más complicadas que en este modelo simplificado de un abrupto borde de movilidad. Sin embargo, el modelo de la figura 2.11 provee una buena descripción de los semiconductores amorfos.

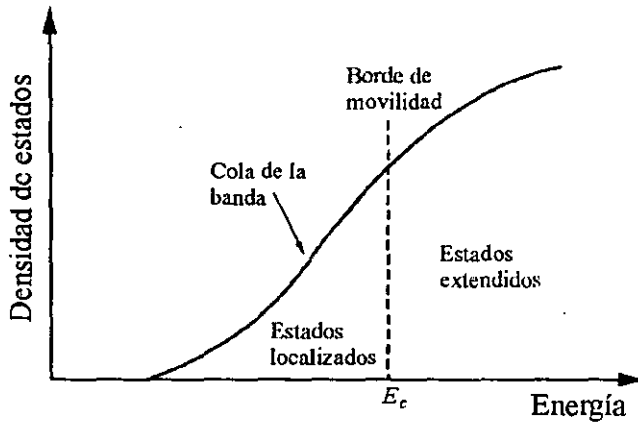


Figura 2.11: Densidad de estados cerca del borde de la banda de un semiconductor amorfo, se observa la separación de los estados localizados y extendidos por el borde de movilidad.



... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

... of the ...  
... of the ...  
... of the ...

## Capítulo 3

# DFT e Instrumentación Computacional

El poder resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchas partículas es uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la física de este siglo; no obstante, con el desarrollo de nuevas teorías a la par del avance en el área del supercómputo, ha sido posible sortear con excelentes resultados este problema.

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) es actualmente una de las teorías que presentan la mejor relación costo-beneficio computacional al tratar con sistemas de muchas partículas.

Mediante la DFT es posible describir una gran variedad de sistemas atómicos y moleculares incluyendo sistemas altamente correlacionados. Conforme se aumenta el tamaño del sistema de estudio el esfuerzo computacional en los cálculos DFT se incrementa como  $N^2$  y  $N^3$  (con  $N$  el número de funciones base), mientras que métodos Hartree-Fock correlacionados dan resultados comparables escalando al menos a la quinta potencia de  $N$ .

En este capítulo se verá el formalismo de la DFT, así como su instrumentación computacional en el programa DMol dentro del entorno InsightII [11, 12, 23] empleado en la realización de los cálculos presentados en este trabajo, poniendo especial cuidado en el proceso de solución autoconsistente (SCF) con que se llevan a cabo.

### 3.1 Teoría de Funcionales de la Densidad

La idea de utilizar la densidad electrónica como variable básica en la descripción de un sistema electrónico inició con la teoría de los metales de Drude, pero con los trabajos de Thomas y Fermi empieza la formalización de ésta [24].

El modelo de Thomas-Fermi (TF) es una primera aproximación en que se cal-

cula la energía total del sistema como una funcional<sup>1</sup> de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , tomando la energía cinética  $T[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}$  de la teoría de un gas de electrones uniforme no interactuante, y tomando de la energía de interacción electrón-electrón  $V_{ee}[\rho]$  únicamente la parte clásica que corresponde a la energía potencial de Coulomb;  $J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  (despreciando el término de energía de intercambio<sup>2</sup>).

La funcional de energía de TF está dada como

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.1)$$

donde  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  son coordenadas de electrones, el segundo término corresponde a la energía de interacción electrón-núcleo  $V_{ne}[\rho]$  y  $C_F = 2.8712$ .

Dirac en 1930 hace una extensión al modelo de Thomas-Fermi agregando a la energía de interacción electrón-electrón el término de intercambio  $K[\rho] = -C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}$  para un gas de electrones uniforme derivada por él. La funcional de energía TFD está dada por:

$$E_{TFD}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

donde  $C_x = 0.7386$ .

El poder escribir la energía total de un sistema como una funcional única de la densidad electrónica es una ventaja importante respecto a los demás métodos, pues a diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es un observable. Desafortunadamente el modelo TFD no predice de manera adecuada la energía de enlace molecular, además de que la precisión en los cálculos de energía para átomos no es tan buena como la de los métodos tradicionales (*i.e.* Hartree-Fock). Estos hechos provocaron que el modelo TFD se considerara como un modelo sobresimplificado y de no mucha importancia para cálculos atómicos, moleculares o de la física del estado sólido.

En 1964 Hohenberg y Kohn [25] proponen teoremas, que muestran que el modelo TFD para el estado base del sistema puede ser considerado como una aproximación de una teoría exacta: *La Teoría de Funcionales de la Densidad* (DFT), en la que existe una funcional exacta<sup>3</sup> de la energía  $E[\rho]$  y un principio variacional.

<sup>1</sup>Una funcional en el sentido matemático es una función cuyo argumento es a su vez otra función.

<sup>2</sup>La energía de intercambio es la que resulta de intercambiar entre sí las posiciones de dos electrones. La interacción de intercambio es una consecuencia del hecho de que la función de onda de dos electrones debe ser antisimétrica para satisfacer el principio de exclusión de Pauli.

<sup>3</sup>En la teoría existe tal funcional exacta, aunque en la práctica nadie ha podido encontrarla.

## 3.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En su artículo de 1964 Hohenberg y Kohn (HK) [25] consideran un sistema de electrones, encerrados en un volumen grande, moviéndose bajo la influencia de un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  y de la repulsión coulombiana entre los propios electrones. El Hamiltoniano en unidades atómicas<sup>4</sup> que representa a este sistema tiene la forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee}, \quad (3.3)$$

con  $\hat{T}$  el operador de energía cinética,  $\hat{V}$  el operador de energía potencial de los electrones en presencia de un campo externo y  $\hat{V}_{ee}$  el operador de repulsión electrón-electrón. Por simplicidad se considera un sistema de  $N$  electrones, moviéndose en un potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , con estado base  $\Psi$  no degenerado.

La densidad electrónica<sup>5</sup> está definida por la siguiente ecuación:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n, \quad (3.4)$$

donde  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  es la solución para el estado base del Hamiltoniano. La energía total del sistema está dada por

$$E_0 = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_n = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.5)$$

## 3.1.1.1 Primer Teorema

El primer teorema de Hohenberg y Kohn legitima el uso de la densidad electrónica como variable básica en lugar de  $N$  y  $v(\mathbf{r})$ .

El potencial externo  $v(\mathbf{r})$ <sup>6</sup> es una funcional única de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , salvo una constante trivial aditiva.

Puesto que  $\rho(\mathbf{r})$  determina el número de electrones, se sigue que  $\rho(\mathbf{r})$  también determina la función de onda  $\Psi$  para el estado base y todas las demás propiedades del sistema.

La demostración del teorema se hace por *reducción al absurdo*. Supongamos que existe otro potencial externo  $v'(\mathbf{r})$  con estado base  $\Psi'$  que dan la misma densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Claramente (a menos que  $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = \text{cte.}$ )  $\Psi' \neq \Psi$  puesto que satisfacen diferentes ecuaciones de Schrödinger. Se denotan la función de onda, el Hamiltoniano y las energías del estado base asociadas con  $\Psi$  y  $\Psi'$  por  $H$ ,  $H'$  y  $E_0$ ,  $E'_0$  respectivamente. Tomando  $\Psi'$  como una función de prueba para el problema  $H$  y del principio variacional para el estado base se tiene que:

<sup>4</sup>En los sucesivos se seguirán utilizando unidades atómicas ( $m = \hbar = 1$ ), hasta que se indique de manera explícita lo contrario.

<sup>5</sup>Las restricciones para la densidad electrónica son:  $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ ;  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  y  $\rho(\mathbf{r})$  continua.

<sup>6</sup> $v(\mathbf{r})$  no está restringido únicamente a potenciales coulombianos.

$$E_o < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \quad (3.6)$$

$$= E_o' + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

De la misma forma, tomando  $\Psi$  como una función de prueba para el problema  $H'$  y del principio variacional para el estado base

$$E_o' < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \quad (3.7)$$

$$= E_o - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

y sumando 3.6 y 3.7 obtenemos una contradicción

$$E_o + E_o' < E_o + E_o' \quad (3.8)$$

Así  $\rho(\mathbf{r})$  determina  $N$  y  $v(\mathbf{r})$  y en consecuencia todas las propiedades del estado base, por ejemplo la energía cinética  $T[\rho]$ , la energía potencial  $V[\rho]$ , y la energía total  $E[\rho]$ .

### 3.1.1.2 Segundo Teorema

Este teorema establece el principio variacional para la energía total. Puesto que  $\Psi$  es una funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , se sigue que la energía cinética y la energía de interacción de Coulomb también lo son. Se define

$$F[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle, \quad (3.9)$$

donde  $F[\rho]$  es una funcional universal, válida para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo.

Considérese un sistema de  $N$  electrones que interactúan en un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  dado. Para este sistema se define la siguiente funcional de la energía:

$$E_v[\tilde{\rho}] = \int v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}], \quad (3.10)$$

claramente, para la  $\rho(\mathbf{r})$  correcta,  $E_v[\rho(\mathbf{r})]$  es igual a la energía del estado base  $E$ .

El segundo teorema de HK establece que:

Para cualquier densidad electrónica de prueba  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , tal que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , se tiene que

$$E_o = E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}], \quad (3.11)$$

donde  $E_v[\tilde{\rho}]$  es la funcional de energía de la forma 3.10.

Este teorema da la justificación para el principio variacional de la teoría de Thomas-Fermi en el que  $E_{TF}[\rho]$  es una aproximación a  $E[\rho]$ . La demostración de este teorema consiste en mostrar que  $E_v[\tilde{\rho}]$  toma el valor mínimo sólo para la  $\rho(\mathbf{r})$  correcta no para cualquier otra densidad  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , con el mismo número de partículas  $N$ .

Es sabido que para un sistema de  $N$  partículas, la funcional de energía de  $\Psi'$

$$\epsilon_v[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | T + U | \Psi' \rangle, \quad (3.12)$$

toma el valor mínimo sólo para la  $\Psi$  correcta y no para cualquier otra  $\Psi'$  con el mismo número de partículas. Sea  $\Psi'$  la función de onda del estado base asociada con un potencial externo diferente  $v'(\mathbf{r})$ . Entonces por 3.12 y 3.9 se tiene que:

$$\begin{aligned} \epsilon_v[\Psi'] &= \int v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}], \\ &> \epsilon_v[\Psi] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

por tanto

$$E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}].$$

Se acostumbra separar de  $F[\rho]$  la energía clásica de Coulomb y escribir

$$G[\rho] \equiv F[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.14)$$

de esta forma la funcional de energía se puede reescribir como:

$$E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (3.15)$$

donde  $G[\rho]$  es una funcional universal, dada  $F[\rho]$ .

### 3.1.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Encontrar (3.15), está relacionado con poder construir la forma explícita para  $T[\rho]$  y para  $V_{ee}[\rho]$ . Los modelos de Thomas-Fermi y relacionados constituyen una aproximación directa, en los cuales se construye una forma explícita aproximada para  $T[\rho]$  y  $V_{ee}[\rho]$ . Esto da una gran simplificación, pues las ecuaciones involucran sólo densidades electrónicas. Desafortunadamente como se mencionó anteriormente los modelos Thomas Fermi y relacionados (Thomas-Fermi-Dirac, Thomas-Fermi-Weizsacker, etc.) tienen serias dificultades que repercuten fuertemente en la precisión obtenida.

En 1965 Kohn y Sham [26] inventan una ingeniosa aproximación indirecta a la funcional de energía cinética  $T[\rho]$ , el método Kohn-Sham (KS). De este modo ellos convierten la teoría de funcionales de la densidad en una herramienta práctica para realizar cálculos rigurosos.

Kohn y Sham proponen introducir orbitales en los problemas en que la energía cinética puede calcularse de forma sencilla con buena precisión, manteniendo una pequeña corrección residual que es tratada separadamente.

La expresión exacta para la energía cinética del estado base,

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (3.16)$$

donde las  $\psi_i$  y las  $n_i$  son los orbitales de espín naturales<sup>7</sup> y sus números de ocupación<sup>8</sup> respectivamente. De la teoría de Hohenberg y Kohn [25] se asegura que  $T$  es una funcional de la densidad electrónica total

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (3.17)$$

Para cualesquier sistema de interés, hay en (3.16) o (3.17) un número infinito de términos. Kohn y Sham mostraron que es posible construir una teoría utilizando formulas simplificadas,

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (3.18)$$

y

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (3.19)$$

Las ecuaciones (3.18) y (3.19) son un caso especial de (3.16) y (3.17) con  $n_i = 1$  para  $N$  orbitales y  $n_i = 0$  para el resto; esta representación de la energía cinética y la densidad es valido para la función de onda determinantal que describe exactamente un sistema de  $N$  electrones no interactuantes.

En analogía con la definición de HK de la funcional universal  $F_{HK}[\rho]$ , Kohn y Sham invocan un correspondiente *sistema de referencia no interactuante*, con Hamiltoniano

$$\widehat{H}_s = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(\mathbf{r}_i), \quad (3.20)$$

en el cual no hay términos de repulsión electrón-electrón y para el cual la densidad electrónica del estado base es exactamente  $\rho$ . Para este sistema habrá una función de onda determinantal exacta para el estado base

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N], \quad (3.21)$$

donde las  $\psi_i$  son los  $N$  eigenestados mas bajos de un Hamiltoniano de un sólo electrón  $\widehat{h}_s$ :

<sup>7</sup>El nombre de orbital de espín natural fue introducido por Kohn y Sham.

<sup>8</sup>Del principio de exclusión de Pauli se requiere que  $0 \leq n_i \leq 1$ .

$$\widehat{h}_s \psi_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (3.22)$$

La energía cinética  $T_s[\rho]$ , está dada por (3.18),

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \left\langle \Psi_s \left| \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Psi_s \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \end{aligned} \quad (3.23)$$

y la densidad se descompone como en (3.19).

La cantidad  $T_s[\rho]$ , aunque está definida para cualesquier densidad, aún no es la funcional de energía cinética exacta  $T[\rho]$ . La idea de Kohn y Sham, es elegir un problema de interés en el cual,  $T_s[\rho]$  es una componente de la energía cinética, exactamente. La teoría resultante tiene la forma de partícula independiente.

Para dar la separación deseada de  $T_s[\rho]$  como la componente de la energía cinética, reescribimos  $F[\rho]$  como:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.24)$$

donde

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (3.25)$$

La cantidad definida  $E_{xc}[\rho]$  es llamada la *energía de correlación e intercambio*, la cual contiene la diferencia entre  $T$  y  $T_s$  y la parte no clásica de  $V_{ee}[\rho]$ .

Entonces la energía total se puede escribir como:

$$E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.26)$$

Asumiendo que  $E_v[\rho]$  es diferenciable, el principio variacional 3.11 requiere que la densidad del estado base satisfaga la condición de estado estacionario, con la restricción

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (3.27)$$

De la propiedad minimal para  $E_v[\rho]$ , ecuación (3.26), sujeto a la restricción (3.27), se obtienen las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (3.28)$$

donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange (que corresponde al potencial químico) asociado a la restricción. Entonces al tomar la variación se obtiene

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (3.29)$$



$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E} &= \int v(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + \int \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ &+ \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \end{aligned}$$

aplicando la restricción (3.27)

$$\begin{aligned} \int v(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + \int \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \end{aligned}$$

de ahí,

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right\} d\mathbf{r} = 0,$$

ó bien,

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (3.30)$$

donde

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.31)$$

donde el *potencial efectivo de KS* se define como:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.32)$$

$$= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}'),$$

con el *potencial de correlación e intercambio*

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.33)$$

El tratamiento KS se inicia como sigue. La ecuación (3.31) con la restricción (3.27) es precisamente la ecuación que se obtiene de la teoría de funcionales de la densidad convencional cuando se aplica a un sistema de electrones no interactuantes moviéndose en el potencial externo  $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$ . Por lo tanto, para un  $v_{eff}(\mathbf{r})$  dado, se obtiene la  $\rho(\mathbf{r})$  que satisface (3.31) simplemente resolviendo las  $N$  ecuaciones de un sólo electrón

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (3.34)$$

y conjuntamente

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2.$$

Aquí  $v_{eff}$  depende de  $\rho(\mathbf{r})$  a través de (3.33); por consiguiente (3.32), (3.34) y (3.19) deben resolverse de forma autoconsistente. Se inicia proponiendo una  $\rho(\mathbf{r})$ , se construye  $v_{eff}$  de (3.32) y entonces se encuentra una nueva  $\rho(\mathbf{r})$  utilizando (3.34) y (3.19). La energía total puede calcularse directamente de (3.15). Este proceso se repite hasta obtener un valor "aceptable" <sup>9</sup> de la energía.

Para obtener la energía total, se hace notar que

$$\begin{aligned} \sum_i \epsilon_i &= \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3.35)$$

con (3.35) y (3.26) se puede reescribir la energía total como

$$E_T[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{zc}[\rho]. \quad (3.36)$$

El conjunto de ecuaciones (3.32)-(3.34) y (3.19) son las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham [26].

### 3.1.3 Energía de correlación e intercambio

La contribución a la energía debida al término de correlación e intercambio requiere algún tipo de aproximación para poder ser tratada computacionalmente [27]. Para sistemas en que la densidad varía suavemente, una aproximación simple y sorprendentemente buena es la "Aproximación de Densidad Local" (LDA). Esta aproximación también da buenos resultados para sistemas con fuertes inhomogeneidades como son los átomos o moléculas. El siguiente paso es tomar en cuenta de forma explícita las inhomogeneidades del gas electrónico que ocurren naturalmente en un sistema molecular. Esto puede ser realizado por una expansión de gradiente, conocida como aproximación de gradiente corregido. Esta aproximación entra dentro de las aproximaciones no locales, tales como la *Non-Local Spin Density Aproximación* (NLSD), *Gradient Corrected* (GC), *Gradient Generalized Aproximación* (GGA), etc [28, 29 y referencias citadas].

En este trabajo los cálculos se realizaron con la aproximación LDA, debido a la buena relación costo-beneficio computacional para nuestros cálculos, por lo que aquí sólo se tratará dicha aproximación.

<sup>9</sup> Por valor "aceptable", entendemos una precisión definida inicialmente, en estos cálculos se utilizó el valor de  $10^{-5}$  como criterio de convergencia para la densidad.

### 3.1.3.1 Aproximación de densidad local (LDA)

Para sistemas en que la densidad varía suavemente, se puede hacer uso de la aproximación de densidad local (LDA), donde  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  tiene la forma siguiente

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.37)$$

donde  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  es la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones uniforme de densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . Entonces el correspondiente potencial de correlación e intercambio de (3.33) viene dado por

$$v_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho}, \quad (3.38)$$

y las ecuaciones de KS,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (3.39)$$

La solución autoconsistente de (3.39) define la aproximación de densidad local Kohn-Sham (KS-LDA), la cual en la literatura es usual llamarla simplemente el *método LDA*.

La función  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  puede dividirse en dos partes, una la energía de intercambio y la otra la energía de correlación,

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.40)$$

La parte de intercambio es conocida y está dada por la funcional de energía de intercambio deducida por Dirac,

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.41)$$

Para el valor de  $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$  existen varias aproximaciones, el que se empleó en la realización de nuestros cálculos es el dado por Vosko, Wilk y Nusair [30] (ver siguiente sección donde se discute su instrumentación computacional).

## 3.2 Instrumentación Computacional

Una vez revisados los fundamentos físicos y matemáticos de la teoría DFT, es necesario utilizar algún método práctico que permita dar solución a las ecuaciones de Kohn-Sham y así obtener la información requerida para el sistema en cuestión.

En la realización de este trabajo, se utilizó el programa DMol [11], basado en los resultados de B. Delley [23]. Este programa forma parte del entorno InsightII de Molecular Simulation Inc. (MSI). DMol es un software de química cuántica de primeros principios (*ab initio*) que permite realizar cálculos teóricos precisos para una amplia gama de compuestos, incluyendo cúmulos metálicos,

compuestos biológicos, orgánicos y organometálicos, con un bajo costo computacional. DMol obtiene variacionalmente las soluciones autoconsistentes a las ecuaciones de la DFT, expresadas en términos de bases orbitales atómicas numéricas. La solución a estas ecuaciones proporciona la función de onda molecular y la densidad electrónica, que a su vez pueden ser utilizadas para evaluar las distintas propiedades de interés.

Como en otros métodos de orbitales moleculares (MOs), la función de onda se toma como un producto antisimétrico de funciones de onda de una partícula (determinante de Slater), es decir:

$$\Psi = A(n) |\psi_1(1), \psi_2(2), \dots, \psi_n(n)| \quad (3.42)$$

donde  $A(n)$  es la constante de normalización y las  $\psi_i$  las funciones de onda espaciales de una partícula; además,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.43)$$

y la densidad electrónica (también llamada densidad de carga) está dada como en la ecuación (3.19). Donde la suma corre sobre todos los MOs ocupados. Los MOs pueden ocuparse por electrones de espín  $\alpha$  (espín para arriba) o por electrones de espín  $\beta$  (espín para abajo). Cuando se utiliza el mismo orbital espacial  $\psi_i$  para ambos electrones  $\alpha$  y  $\beta$  el cálculo se conoce como de *espín restringido*, mientras que si se utilizan diferentes orbitales espaciales  $\psi_i$  para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  se dice que se está realizando un cálculo de *espín no restringido* o *espín polarizado*. En el caso de *espín no restringido*, es posible formar dos diferentes densidades de carga: una para MOs  $\alpha$  y otra para MOs  $\beta$ . Su suma da la densidad total de carga y su diferencia da la densidad de espín (esto es análogo a los cálculos *restringido* o *no restringido* en la teoría de Hartree-Fock). La elección del tipo de cálculo dependerá de si el sistema tratado es de capa abierta o de capa cerrada. En este trabajo todos los cálculos se hicieron utilizando *espín no restringido*.

La aproximación utilizada para la energía de correlación e intercambio es la LDA (ver sección 3.1.3.1) con  $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$  dado por Vosko, Wilk y Nusair [30] y denotado como la funcional VWN.

En la práctica para resolver las ecuaciones (3.39) es conveniente expandir los MOs en términos de orbitales atómicos (AOs):

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (3.44)$$

Los orbitales atómicos  $\chi_{\mu}$  son las funciones base atómicas, y los  $C_{i\mu}$  son los coeficientes de expansión de los MOs. Existen varias posibilidades para elegir el conjunto de bases atómicas a utilizar; Gaussianas, tipo Slater, y orbitales atómicos numéricos; estos últimos son los que se utilizan en la instrumentación del DMol [23].

A diferencia de los MOs los AOs no son ortonormales. Esto conduce a una reformulación de las ecuaciones (3.34) en la siguiente forma:

$$HC = \epsilon SC; \quad (3.45)$$

es decir, se cambia el problema diferencial por un problema matricial de eigenvalores, donde los elementos de la matriz Hamiltoniana y de  $S$  son:

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + (\varphi(\mathbf{r}_1) + \mu_{zc}[\rho(\mathbf{r}_1)]) \right| \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \right\rangle \quad (3.46)$$

y

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) | \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \rangle. \quad (3.47)$$

La forma de resolver la ecuación (3.45) es de manera iterativa. Esto se realiza de la siguiente manera:

- 0 Se obtienen los orbitales atómicos  $\chi_{\mu}$  en forma numérica.
- 1 Se elige un conjunto inicial de coeficientes  $C_{i\mu}$ .
- 2 Se construye un conjunto inicial de MOs  $\psi_i$ .
- 3 Se construye  $\rho_1$  a partir de la ecuación (3.19)
- 4 Utilizando  $\rho_1$ , se construyen  $\varphi$  y  $\mu_{zc}$ .
- 5 Se construye  $H_{\mu\nu}$ .
- 6 Se resuelve la ecuación (3.45) para un nuevo conjunto de  $C_{i\mu}$ .
- 7 Se construye un nuevo  $\psi_i$  y un nuevo  $\rho_2$ .
- 8 Si  $\rho_2 = \rho_1$ , se evalúa la energía total de (3.36), y se detiene el proceso.
- 9 Si  $\rho_2 \neq \rho_1$ , se regresa al paso 4.

en la práctica en el paso 8 se utiliza algún valor típico de convergencia del orden deseado. En este trabajo se utilizó el criterio de convergencia  $\frac{|\rho_2 - \rho_1|}{\rho_1} \leq 10^{-6}$  para la densidad.

### 3:2.1 Conjunto de bases atómicas numéricas

Las funciones de base  $\chi_{\mu}$  están dadas en forma numérica como valores en una malla polar esférica centrada en el átomo, en vez de darse en forma analítica (i.e orbitales Gaussianos). La porción angular de cada función es el armónico esférico  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  apropiado. La porción radial  $F(\mathbf{r})$  se obtiene resolviendo numéricamente las ecuaciones atómicas DFT. Un nivel de precisión razonable se logra usando un valor de 300 puntos radiales a una distancia de 10 Bohrs ( $\cong 5.3\text{\AA}$ ) desde el núcleo.

El uso de orbitales atómicos esféricos DFT exactos tiene varias ventajas. Una de ellas es que las moléculas se puede disociar exactamente en sus átomos constituyentes.

### 3.2.2 Integración numérica

La evaluación de las integrales en las ecuaciones (3.46) y (3.47) debe ser por un procedimiento de integración numérica 3D, debido a la naturaleza de las funciones base. Los elementos de matriz se aproximan por sumas finitas

$$H_{\mu\nu} \cong \sum_i \chi_\mu(\mathbf{r}_i) H_{eff}(\mathbf{r}_i) \chi_\nu(\mathbf{r}_i) w(\mathbf{r}_i), \quad (3.48)$$

$$S_{\mu\nu} \cong \sum_i \chi_\mu(\mathbf{r}_i) \chi_\nu(\mathbf{r}_i) w(\mathbf{r}_i). \quad (3.49)$$

Las sumas corren sobre todos los puntos de integración  $\mathbf{r}_i$ . El término  $H_{eff}(\mathbf{r}_i)$  representa el valor del integrando de (3.46) en el punto  $\mathbf{r}_i$ , y  $w(\mathbf{r}_i)$  representa un peso asociado con cada punto de la malla. Incrementando el número de puntos de la malla se incrementa la precisión numérica de la integral, pero también se aumenta el costo computacional. La selección cuidadosa de un conjunto de puntos de integración es importante para la calidad del cálculo [23].

Como se mencionó anteriormente, los puntos de integración están generados en una esfera alrededor de cada centro atómico, a una distancia típica del núcleo de 10 Bohrs ( $\cong 5.3\text{\AA}$ ). El número de puntos radiales dentro de esta distancia se incrementa con el número atómico. El número típico de puntos radiales  $N_R$  para un núcleo de carga  $Z$  es:

$$N_R = 14(Z + 2)^{1/3}. \quad (3.50)$$

Este número puede ser ajustado manualmente, para obtener la precisión deseada o permitida en función del costo computacional. El espaciamiento de los puntos es logarítmico, están menos espaciados cerca del núcleo donde las oscilaciones en la función de onda son más rápidas.

Los puntos de integración angular  $N_\theta$  son generados en cada uno de los puntos radiales  $N_R$ . Los puntos angulares son seleccionados por esquemas diseñados para mejorar los puntos  $\mathbf{r}_i$  y los pesos  $w(\mathbf{r}_i)$  los cuales pueden mejorar la integración angular para un armónico esférico con un valor de  $l$  dado.

### 3.2.3 Evaluación del potencial efectivo

La energía de correlación e intercambio  $\epsilon_{xc}$  y el potencial  $\mu_{xc}$  requieren evaluación numérica de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  en muchos puntos del espacio (i.e.  $\epsilon_{xc}$  y  $\mu_{xc}$  son tabuladas numéricamente). Estas restricciones se aplican en la mayoría de los métodos de funcionales de la densidad, aún si en algunos casos se usan funciones base analíticas [31, 32]. El uso de funciones bases numéricas facilita este proceso, debido a que todas las cantidades requeridas están disponibles en una red de precisión numérica apropiada.

El potencial coulombiano se evalúa resolviendo la ecuación de Poisson para la densidad de carga:

$$-\nabla^2 V_e(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}), \quad (3.51)$$

en vez de evaluar explícitamente el término coulombiano:

$$V_e(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2. \quad (3.52)$$

En este caso la ecuación de Poisson se resuelve en una aproximación completamente numérica (sin conjuntos de base) [23]. Esto da buena precisión numérica, debido a que la evaluación de  $V_e$  es esencialmente exacta cuando se especifica la forma de  $\rho(\mathbf{r})$ .

### 3.2.4 Energía de correlación e intercambio

La instrumentación de las ecuaciones parametrizadas para la energía de correlación e intercambio del gas electrónico utilizadas en el programa DMol [11] se basa en los trabajos de von Barth y Hedin [33].

Primero se define el radio de Wigner-Seitz  $r_s$  (el radio de una esfera cuyo volumen es el volumen efectivo de un electrón) como:

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}, \quad (3.53)$$

entonces la energía de intercambio está dada por:

$$\epsilon_x = \frac{-C_x}{r_s}, \quad (3.54)$$

donde:

$$C_x = \frac{3}{4} \left[ \frac{9}{4\pi^2} \right]^{1/3} \quad (3.55)$$

La contribución a la energía debida a la correlación depende de si el tipo de cálculo es de espín restringido o de espín no restringido. Para un cálculo de espín restringido la contribución de la correlación (en Rydbergs) está dada por:

$$\epsilon_c = -c_o F \left( \frac{r_s}{r_o} \right), \quad (3.56)$$

donde

$$c_o = 0.0225,$$

$$r_o = 21;$$

y

$$F[Z] = (1 + Z^3) \ln \left( 1 + \frac{1}{Z} \right) + \frac{Z}{2} - Z^2 - \frac{1}{3}. \quad (3.57)$$

Para el caso de cálculos de espín no restringido, la expresión es:

$$\epsilon_c = -c_o F \left( \frac{r_s}{r_o} \right) + \left[ (2^{1/3} - 1) \frac{C_x}{r_s} - c_1 F \left( \frac{r_s}{r_1} \right) + c_o F \left( \frac{r_s}{r_o} \right) \right] f \left( \frac{\Delta\rho}{\rho} \right), \quad (3.58)$$

donde

$$c_1 = \frac{c_o}{2},$$

$$r_1 = 2^{4/3} \cdot r_o,$$

$$\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta,$$

$$\Delta\rho = \rho^\alpha - \rho^\beta, \quad (3.59)$$

y

$$f(z) = [2^{4/3} - 2]^{-1} [(1+z)^{4/3} + (1-z)^{4/3} - 2]. \quad (3.60)$$

### 3.2.5 Optimización de la geometría

El programa DMol incluye un poderoso algoritmo para la optimización que permite encontrar la geometría que minimiza la energía, así como los estados de transición en una superficie de energía potencial. La optimización puede realizarse en coordenadas cartesianas o en un conjunto de coordenadas internas que son generadas automáticamente a partir de las coordenadas cartesianas dadas en el archivo de entrada. Es posible incluir restricciones tales como mantener fijas las distancias, los ángulos de enlace y los ángulos diedrales que nos permitan simular adecuadamente el entorno del sistema estudiado.

El proceso es iterativo, con repetición de cálculos de energías y gradientes y cálculos o estimaciones del Hessiano en cada ciclo de optimización mientras no se logre la convergencia. Para llevar a cabo el proceso de optimización sólo se necesita proveer al programa de una geometría inicial en coordenadas cartesianas, indicar el tipo de punto estacionario buscado (mínimo o estados de transición) y en su caso las restricciones a las que está sujeto el sistema.

La parte central del programa de optimización es el algoritmo EF (eigenvector-following) que se basa en el trabajo de Baker [33, 34]. Las restricciones se incorporan mediante un algoritmo de multiplicadores de Lagrange.

El proceso iterativo de cálculo empleado por DMol para optimizar la geometría se realiza de la siguiente manera:



- 1 Se parte de una geometría inicial dada.
- 2 Se elije el mejor sistema de coordenadas para la optimización.
- 3 Se calcula la energía  $E$ .
- 4 Se calcula el vector gradiente,  $g$  (primera derivada de  $E$  con respecto al desplazamiento de coordenadas).
- 5 Se estima o calcula la matriz Hessiana,  $H$  (segunda derivada de  $E$  con respecto al desplazamiento de coordenadas).
- 6 De los valores calculados de  $E$ ,  $g$ , y  $H$ , se calcula un paso,  $h$  ( $x = x + h$  debería ser una mejor estimación del punto estacionario que  $x$ )
- 7 Se analiza la convergencia (las diferencias de energía, desplazamiento y gradiente), si dos de los tres valores han convergido el proceso finaliza, si no es así se realiza un nuevo ciclo a partir de 3.

### 3.3 Procesos utilizados en este trabajo

Partiendo de una geometría inicial dada (sin simetría por construcción, ver capítulo 5), se calcula una nueva geometría la cual minimiza la energía total del sistema. Los parámetros más importantes empleados en la realización de los cálculos son: bases atómicas numéricas, cálculo de espín polarizado o no restringido y la funcional de Vosko, Wilk y Nusair (VWN). El cálculo es auto-consistente con criterios de convergencia de  $10^{-6}$  para la densidad,  $10^{-3}$  para el gradiente y el desplazamiento y  $10^{-5}$  para la energía total. En la optimización de la geometría se mantuvieron fijos los átomos de Si segundos vecinos y todos los hidrógeno del cúmulo (ver sección 5.1).

A continuación se presenta el archivo de entrada para la realización de un cálculo de optimización de energía; estos parámetros son los mismos que se emplearon en los cálculos de todos los cúmulos estudiados.

```
DMol Version 960
Density Functional Theory electronic structure program.
Copyright (c) 1996 by Molecular Simulations, Inc.
```

```
-----
Basis set generated using Datom program
-----
```

```
INPUT FLAGS:
-----
```

```

Calculate optimize          Basis DNP
Geometry car_angs         Symmetry C1
Spin unrestricted         Charge 0.000000
Occupation DEFAULT

Integration_Grid MEDIUM    Non local energy
                           Functionals vwn

Electric_Field off
Point_Charges off
Solvate off

Electrostatic_Moments off  Mulliken_analysis 0
                           Bond_Order off
                           Hirshfeld_analysis 0
                           ESP_Charges off
                           Nuclear_EFG off

Optical_Absorption on
Lower_Energy_Limit = 9.112671e-02 Ry
Upper_Energy_Limit = 2.278168e+00 Ry

Plot off

Ndiff 1                    Vibdif 0.010000
Project on                 FrqRestart 1
Frozen inner_core         Lmax 3 2 3
Fixoc 1000                Print off

Smear 0.000000            SCF_Density_Convergence 1e-06
Number_Bad_Steps 9       SCF_Energy_Convergence Off
SCF_Iterations 25        Direct_SCF on
Mixing_Alpha 0.250000    Partial_DOS off
DIIS 4
Mixing_Beta 0.250000     SCF_Restart off

Locate minimum
Opt_Coordinate_System auto Opt_Print 2
Opt_Use_Symmetry off      Gradient_Convergence 0.001000
Hessian_Update BFGS      Displacement_Convergence 0.001000
GDIIS off                Opt_Energy_Convergence 0.000010
Opt_Cycles 50            Max_Displacement 0.300000

```

---

A continuación se presenta una parte del archivo de salida donde se muestra el ciclo de convergencia (cuando dos de los tres parámetros han convergido), seguido de la ocupación de los distintos niveles con su respectiva energía.

Existen parejas de niveles con la misma etiqueta que corresponden al espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El HOMO (97), LUMO (99) y Nivel de Impureza (98) se obtiene promediando los últimos dos niveles (con la misma etiqueta) ocupados los dos niveles desocupados y los dos niveles semiocupados.

	Maximum	Tolerance	Cvngd?
Gradient	0.000653	0.001000	YES
Displacement	0.002678	0.001000	NO
Energy change	-0.000002	0.000010	YES

opt (E=) -4968.3099756 (G=) 0.000653 (D=) 0.002678

Molecular orbital spectrum:

energy of Highest Occupied Molecular Orbital -0.116179 -3.161  
number of eigenvalues listed: 778

state	eigenvalue (au)	occupation (ev)
1 + 1 a	-4.544129	1.000
2 + 2 a	-4.544124	1.000
3 - 1 a	-4.543812	1.000
4 - 2 a	-4.543805	1.000
5 + 3 a	-4.543279	1.000
6 - 3 a	-4.542400	1.000
7 + 4 a	-3.472286	1.000
8 + 5 a	-3.472271	1.000
9 + 6 a	-3.472251	1.000
10 - 4 a	-3.472174	1.000
11 - 5 a	-3.472167	1.000
12 - 6 a	-3.472152	1.000
13 + 7 a	-3.469885	1.000
191 + 96 a	-0.244315	1.000
192 + 97 a	-0.244258	1.000
193 - 96 a	-0.243032	1.000
194 - 97 a	-0.242957	1.000
195 + 98 a	-0.116179	1.000
196 - 98 a	-0.110384	0.000
197 + 99 a	-0.108274	0.000
198 + 100 a	-0.108223	0.000
199 - 99 a	-0.106587	0.000

### 3.3. PROCESOS UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO

65

200 - 100 a	-0.106537	-2.899	0.000
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
770 - 385 a	1.924165	52.359	0.000
771 + 386 a	1.924195	52.360	0.000
772 + 387 a	1.925682	52.401	0.000
773 - 386 a	1.925805	52.404	0.000
774 - 387 a	1.926666	52.427	0.000
775 + 388 a	1.928564	52.479	0.000
776 - 388 a	1.930655	52.536	0.000
777 + 389 a	1.933279	52.607	0.000
778 - 389 a	1.936011	52.682	0.000

---

Year	1947	1948	1949	1950
Jan	100	100	100	100
Feb	100	100	100	100
Mar	100	100	100	100
Apr	100	100	100	100
May	100	100	100	100
Jun	100	100	100	100
Jul	100	100	100	100
Aug	100	100	100	100
Sep	100	100	100	100
Oct	100	100	100	100
Nov	100	100	100	100
Dec	100	100	100	100

## Capítulo 4

# Estructura Electrónica y Topológica

### 4.1 Enlace atómico Si-Si en *a*-Si:H

La mayoría de la información acerca del orden de los átomos en el *a*-Si viene de la función de distribución radial (RDF) obtenida de experimentos de difracción de rayos-X o de dispersión de neutrones (ver sección 2.1). La RDF reducida<sup>1</sup> de *a*-Si:H (ver figura 4.1 [36]) tiene una estructura bien definida para distancias interatómicas pequeñas, picos menos definidos a distancias cada vez mayores y sin características definidas más allá de unos 10Å. Esto refleja la propiedad común de todos los semiconductores amorfos covalentes, en los que hay un alto grado de orden de corto alcance en las distancias de los primeros y segundos vecinos, pero la correlación espacial decrece rápidamente.

La longitud del enlace *a* en Si-Si, dada por el primer pico en la RDF es prácticamente igual a la del *c*-Si, 2.35Å, y la intensidad del primer pico confirma la coordinación cuatro de los átomos. El ancho da la magnitud de la distorsión de las longitudes de los enlaces, pero las vibraciones térmicas y las limitaciones de los datos también contribuyen a la medida del ancho del pico.

El segundo pico en la RDF es la contribución de los átomos segundos vecinos a la distancia  $2a \sin(\theta/2)$ , donde  $\theta$  es el ángulo de enlace (ver figura 4.1). Con la distancia de 3.5Å se obtiene un ángulo de enlace promedio de 109°. El segundo pico es significativamente más ancho y más bajo que el que presenta la RDF de *c*-Si, esto se debe a que en la formación de éste pico contribuyen el primero y segundo valle del cristalino [37]. La variación en los ángulo de enlace es de  $\pm 10^\circ$ .

El ancho del tercer pico que representa a los terceros vecinos en la RDF del amorfo es aún más ancho. La distancia depende del ángulo diedral  $\phi$  (ver figura

---

<sup>1</sup>Se define la RDF reducida como  $G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0]$ , donde  $\rho_0$  es la densidad atómica promedio.

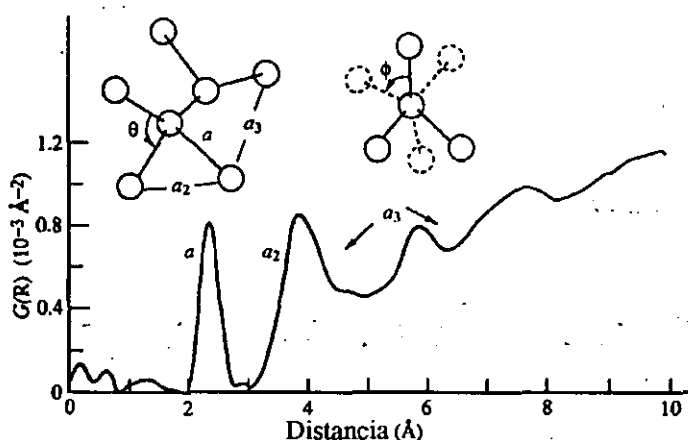


Figura 4.1: RDF reducida del  $\alpha$ -Si:H obtenida de difracción de rayos-X. Se indican las separaciones atómicas que corresponden a los picos en la RDF, así como los distintos ángulos tetraedrales y diedrales. Los picos que se observan entre 0 y 2 Å corresponden a estados espurios.

4.1), de la posición y ancho del pico se deduce una distribución casi aleatoria de los ángulos:

En ángulo diedral es la separación angular promedio de la proyección de un enlace perteneciente a un átomo a la proyección del enlace más cercano perteneciente a otro átomo (ver figura 4.2). En la figura se etiquetan los átomos para mayor claridad.

Más allá del pico que corresponde a los terceros vecinos no es muy clara la información que puede deducirse.

## 4.2 Orden de alcance intermedio

La RDF del  $\alpha$ -Si:H revela que el enlace de alcance corto es tetraedral<sup>2</sup> y que la red carece de un orden de alcance largo. Los datos de difracción contienen sólo datos promediados direccionalmente y no pueden ser utilizados para deducir la topología del material. La aproximación usual a este problema es la construcción de modelos estructurales de red continua aleatoria (CRN) y la comparación del cálculo de difracción con los datos experimentales de dispersión de rayos-X. Se han construido [3, 7] muchos modelos a mano, o por computadora, del silicio amorfo con y sin hidrógeno. Los modelos generalmente confirman que los resultados de difracción de rayos-X son totalmente consistentes con las

<sup>2</sup>El enlace entre el silicio y el hidrógeno no es tetraedral, pero como se hace referencia a la figura 4.1 y como se señala más adelante, con experimentos de difracción de rayos X los hidrógenos aparecen transparentes, por lo que podemos hablar en este sentido de una RDF del  $\alpha$ -Si.

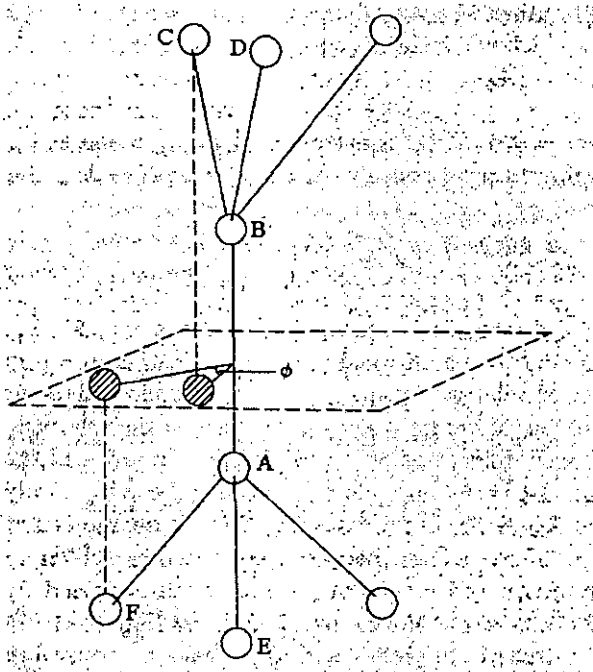


Figura 4.2: Ilustración esquemática de la definición del ángulo diedral  $\phi$ . Las etiquetas son sólo indicativas para una mayor claridad respecto a que átomos se están considerando.



estructuras CRN, pero no es posible hacer una determinación única del orden de alcance intermedio.

Un aspecto importante de la estructura topológica es la estadística de anillos. Todos los átomos en *c*-Si se encuentran en anillos de seis miembros tipo silla, pero no existen razones para suponer que lo mismo ocurre en *a*-Si. La mayoría de los modelos estructurales contienen diferentes fracciones de anillos de cinco, seis o siete miembros [7]. Aunque los patrones de difracción calculados son ligeramente diferentes, no es posible determinar a partir de los datos cuál modelo es el más adecuado. Los enlaces de hidrógeno pueden afectar la estadística de anillos, porque cambian la coordinación promedio de la red, pero los datos de rayos-X han sido incapaces de resolver estos detalles, porque el hidrógeno aparece transparente a estas longitudes de onda.

### 4.3 Densidad de estados electrónicos

La descripción de las propiedades electrónicas del *a*-Si:H inicia con la distribución de energía de los estados electrónicos. Dependiendo de su energía y carácter los diferentes estados determinan el transporte electrónico, la recombinación, el contaminado, etc. Algunos efectos del desorden en el *a*-Si:H sobre los estados electrónicos, son el ensanchamiento de la distribución de la densidad de estados comparada con la del cristal para formar las colas de las bandas, la localización de estados en las colas de las bandas, la reducción de la longitud de dispersión a distancias atómicas y la pérdida de la conservación del momento en las transiciones electrónicas. Esta última hace que la descripción de las bandas de energía ya no se haga mediante relaciones de dispersión  $E$  vs  $\mathbf{k}$ , pero sigue siendo válido el concepto de densidad de estados  $g(E)$ . Es conveniente dividir  $g(E)$  en tres regiones de energía, la principal (las bandas de valencia y conducción), la región de las colas de las bandas cercana al borde de las bandas y los estados de defectos en la banda prohibida (ver figura 2.8).

Como se vio en la sección 4.1 el desorden en los enlaces de *a*-Si:H es relativamente pequeño. Los átomos de silicio tienen el mismo orden local tetraedral como en el *c*-Si con una variación del ángulo de enlace de alrededor del 10% y un desorden menor en las longitudes de enlace. En la figura 4.3 se muestra la dependencia calculada de la energía de enlace con la longitud de enlace y los ángulos de enlace [38]. La diferencia más significativa entre las fases cristalinas y amorfos proviene del borde de las bandas, donde el desorden crea una cola de estados localizados dentro de la banda prohibida. El ancho de la cola depende del grado de desorden y del carácter de enlace de los estados. Los estados localizados en las colas están separados de los estados extendidos de las bandas por el borde de movilidad (figura 2.11).

#### 4.3.1 Bandas de valencia y de conducción

En la figura 4.4 se muestra una representación de orbitales moleculares de las bandas de conducción y de valencia de *a*-Si:H [18]. Los estados *s* y *p* se combinan

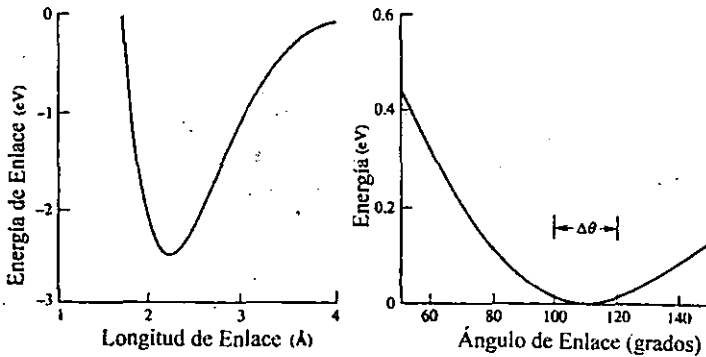


Figura 4.3: Cálculos de la dependencia de energía de enlace Si-Si con, izquierda, longitud de enlace, derecha, ángulo de enlace.  $\Delta\theta$  muestra el promedio en la distorsión del ángulo de enlace del  $\alpha$ -Si:H.

para formar los cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  del enlace de silicio tetraedral. Estos orbitales se desdoblan por la interacción de los enlaces para formar las bandas de valencia y de conducción. En términos del Hamiltoniano de Weaire y Thorpe (ecuación. 2.4), el desdoblamiento de las bandas está determinado principalmente por la energía  $V_2$  y el ensanchamiento de las bandas por  $V_1$ . Los orbitales no enlazantes del silicio, tales como los debidos a enlaces sueltos, no se desdoblan por la interacción de los enlaces y dan lugar a estados dentro de la banda prohibida.

El modelo de la figura 4.4, es suficiente para predecir las características generales de la  $g(E)$ , pero se requieren cálculos mucho más detallados para obtener una distribución de densidad de estados precisa. La falta de una estructura periódica dificulta los cálculos, los cuales se basan en modelos estructurales específicos como las CRN o aquellos que contienen un cúmulo de átomos. Un pequeño cúmulo proporciona una manera de tratar el problema numéricamente en forma computacional, pero una gran parte de los átomos están en el borde del cúmulo y no son propiamente representativos de la estructura real. El empleo de cúmulos mayores reduce el problema de los átomos superficiales, pero los cálculos se vuelven rápidamente intratables. Existen varias formas de construir un cúmulo para facilitar los cálculos. Por ejemplo, se puede construir un arreglo periódico de cúmulos o un cúmulo puede ser terminado con una red de Bethe<sup>3</sup>. Ambas aproximaciones se eligen por su facilidad de cálculo. En este trabajo se empleó un cúmulo construido a partir de datos experimentales como está descrito en el siguiente capítulo.

En la figura 4.5 se muestra un cálculo de la densidad de estados de la banda de valencia del  $\alpha$ -Si:H comparada con los resultados equivalentes para el  $c$ -Si.

<sup>3</sup>La red de Bethe es un sistema infinito de átomos, no periódico y totalmente conectado donde cada átomo está enlazado en la misma configuración. El sistema se ramifica como un árbol hacia el infinito.

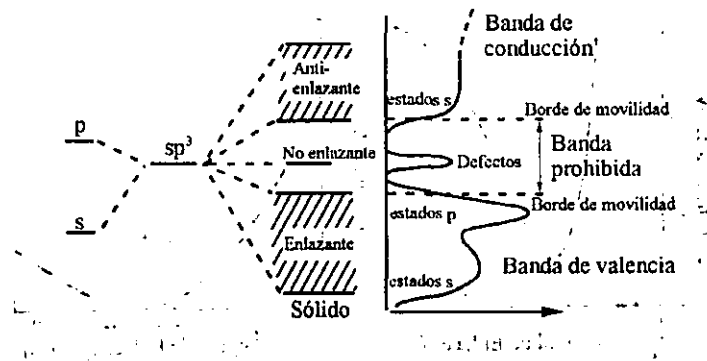


Figura 4.4: Modelo esquemático de orbitales moleculares de la estructura electrónica de  $a\text{-Si:H}$  y la distribución de densidad de estados correspondiente.

Este es un cálculo de enlace fuerte (*tight binding*) utilizando un modelo de cúmulo con 216 átomos creado por Wooten, Winer y Weaire [3]. El cúmulo no contiene hidrógeno y reproduce en promedio la forma de la RDF y la densidad de estados. La banda de valencia cristalina en la figura 4.5 contiene tres picos; el pico más alto es predominantemente  $p$ , el más bajo es  $s$ , y el pico de en medio es una combinación de estados  $s$  y  $p$ . Los picos más alto y más bajo se mantienen en la banda de valencia del silicio amorfo, pero el pico  $s$ - $p$  no tiene una presencia bien definida. La posible unión del pico  $s$ - $p$  a los otros dos picos se atribuyó originalmente a la presencia de anillos con número impar de miembros en la topología de la red [8]. Sin embargo trabajos posteriores encontraron el mismo efecto con una distribución extendida de ángulos diedrales, sin considerar una topología específica de anillos [39].

Los enlaces Si-H agregan características adicionales a la distribución de la densidad de estados. Los electrones del enlace Si-H están más localizados que los electrones del enlace Si-Si y muestran picos muy característicos en la densidad de estados. En la figura 4.6 se observan estas características; se observa un pico grande, inducido por el hidrógeno alrededor de  $-5$  a  $-10$  eV de la parte alta de la banda de valencia y otros a energías de enlace mayores [40].

#### 4.4 Contaminado del $a\text{-Si:H}$

En un principio se creía que ningún semiconductor amorfo podía ser contaminado ya que el átomo de impureza al no estar restringido por la matriz cristalina formaría enlaces de acuerdo a su propia valencia. Sin embargo con los descubrimientos de Spear y LeComber [1] de que el  $a\text{-Si:H}$  podía ser contaminado por la adición de fósforo o boro, esta idea cambió y ahora se sabe que algunas impurezas pueden ser incorporadas en las configuraciones de enlace tetraédrico. El cambio de la conductividad resultado del contaminado sustitu-

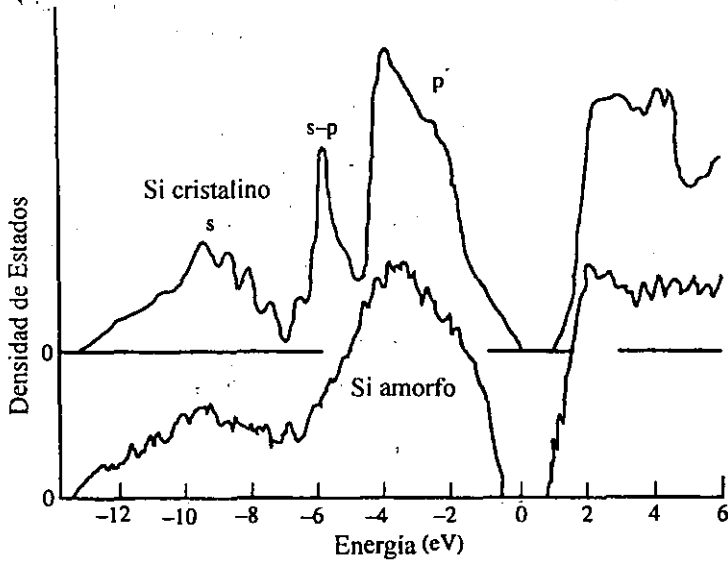


Figura 4.5: Cálculos de enlace fuerte de la banda de valencia y de conducción del c-Si y el a-Si. El resultado para el a-Si se obtuvo de un cúmulo con 216 átomos.

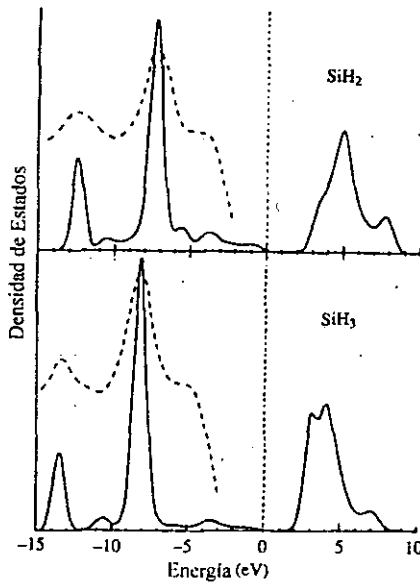


Figura 4.6: Cálculos de los estados electrónicos de enlaces SiH<sub>2</sub> y SiH<sub>3</sub>. La línea punteada corresponde a resultados experimentales desplazados 2 eV.

cional se presenta en la figura 4.7. La incorporación de pequeñas cantidades de fosfina ( $\text{PH}_3$ ), o diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), por descarga gaseosa al silano ( $\text{SiH}_4$ ) cambia la conductividad a temperatura ambiente en un factor de  $10^8$ . La energía de activación disminuye de 0.7-0.8 eV en el material sin contaminar a alrededor de 0.15 eV para el contaminado con fósforo, y 0.3 eV para el contaminado con boro.

La conductividad se incrementa al contaminar con concentraciones del orden del 1%. Un nivel de contaminado mayor ocasiona una disminución en la conductividad y un correspondiente incremento en la energía de activación [41, 42].

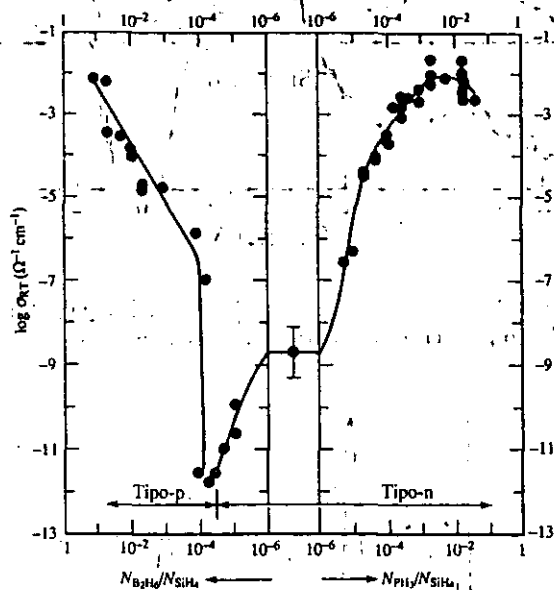


Figura 4.7: Variación de la conductividad a temperatura ambiente de películas de  $\alpha$ -Si:H contaminado por introducción de fosfina y diborano en la descarga gaseosa.

Se define la eficiencia de contaminado  $\eta$  como la fracción de impurezas que son contaminantes activos

$$\eta = N_4 / (N_3 + N_4) \approx N_4 / N, \quad (4.1)$$

donde  $N_3$  y  $N_4$  son la densidad de estados de coordinación tres y de coordinación cuatro y  $N$  es la concentración total de impurezas. En forma alternativa,  $\eta$  puede ser definida de las propiedades electrónicas. Cada donante agrega un electrón, así la eficiencia de contaminado se obtiene contando el exceso de portadores,

$$\eta = N_4 / N = (n_{BT} + N_{profundo}) / N \quad (4.2)$$

Aquí  $N_{profundo}$  es la densidad de estados profundos<sup>4</sup> que pueden tomar un electrón extra del donante y  $n_{BT}$  es la densidad de electrones ocupando estados cerca del borde de la banda. En la figura 4.8 se muestra un diagrama esquemático de la ocupación de estados por impurezas donantes.

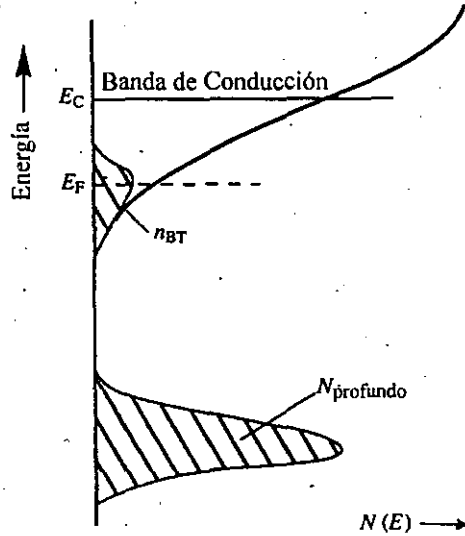


Figura 4.8: Diagrama esquemático de la densidad de estados y la distribución electrónica del  $\alpha$ -Si:H contaminado tipo  $n$ , se muestran los estados profundos  $N_{profundo}$  y los cercanos al borde de la banda de conducción  $n_{BT}$ .

Las impurezas comúnmente utilizadas para contaminar al  $\alpha$ -Si:H de forma  $n$  son el fósforo y el arsénico, mientras que para contaminarlo de forma  $p$  se utiliza el boro. Para el  $\alpha$ -Si:H contaminado de forma  $n$  se ha encontrado [43] que los estados donantes que aparecen en él son descritos adecuadamente mediante funciones de onda de naturaleza  $s$  con un radio de Bohr efectivo de 9 a 11 Å (ver Tabla 4.1).

Huésped	Contaminante	$c$ -Si	$\alpha$ -Si:H
Si	P	16.7Å	10±1Å
Si	As	15.2Å	9±1Å

Tabla 4.1: Valores experimentales de los radios efectivos de Bohr de las funciones de onda de naturaleza  $s$  para el  $c$ -Si y  $\alpha$ -Si:H contaminados con fósforo y arsénico.

<sup>4</sup>Es sabido que hay impurezas (como boro en silicio) que introducen niveles aceptantes, es decir niveles cercanos a la banda de valencia, producto de la valencia menor en las impurezas respecto a los átomos del huésped. En este trabajo sólo nos referimos a las impurezas donantes por ser la característica de las aquí tratadas.

El fósforo forma una banda donante 0.10 eV por debajo de la banda de conducción, mientras que el arsénico forma una banda donante aproximadamente 0.15 eV por debajo de la banda de conducción. Para 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.

De estudios de EXAFS [44] (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) se sabe que cuando el  $\alpha$ -Si:H se contamina con arsénico sólo el 20% de los átomos de impureza enlazados en la estructura presentan coordinación cuatro con el silicio y que existe una aparente falta de orden a partir de la primera capa de vecinos alrededor de un átomo de arsénico dado. De estudios de NMR [44] (*Nuclear Magnetic Resonance*) para fósforo se sabe que en películas delgadas contaminadas, alrededor del 20% de los átomos de fósforo enlazados tienen coordinación cuatro mientras que el resto presentan coordinación tres.

Al igual que en el caso cristalino, el nitrógeno introducido en el  $\alpha$ -Si:H no da origen a niveles donantes [45], 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 [46]. El nitrógeno modifica la distribución de estados en la banda prohibida, pero los detalles de esta distribución no se han aclarado. Experimentalmente se ha observado que el tamaño de la banda prohibida de los semiconductores amorfos varía según la impureza que se introduzca. Con la introducción de nitrógeno el tamaño de la banda prohibida aumenta llegando hasta valores de 3 eV, observándose además un incremento en la densidad de estados y en el desorden [46].

En resumen, los efectos del contaminado en  $\alpha$ -Si:H son

1. El contaminado crea niveles donantes y aceptantes en la vecindad de las bandas de valencia y de conducción.
2. Sólo parte de los átomos de impureza contaminan; es decir, son incorporados a la estructura como donantes o aceptantes. Los átomos que no contaminan crean estructuras de defectos (niveles profundos).

#### 4.5 Estadística de anillos en $\alpha$ -Si:H

El  $c$ -Si sólo contiene anillos de seis átomos con estructura tipo silla, mientras en el  $\alpha$ -Si se pueden tener anillos de cinco ó siete átomos, así como anillos tipo bote de seis miembros, que no se presentan en silicio cristalino. En la figura 4.9 se muestran los anillos de seis átomos tipo silla y tipo bote presentes en silicio.

Desde los primeros trabajos de Joannopoulos y Cohen [8] se ha sugerido que la existencia de anillos de cinco miembros en la estructura del  $\alpha$ -Si:H afecta la banda de valencia, la densidad de estados y la banda prohibida. Sin embargo,

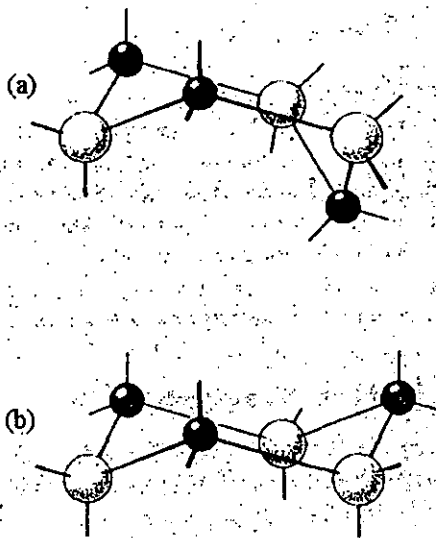


Figura 4.9: Anillos de seis átomos, (a) tipo bote que se presentan en silicio amorfo y (b) tipo silla presente en silicio cristalino y también estadísticamente hablando en silicio amorfo [47]. Los tamaños y sombreado se utilizan únicamente para marcar la forma del anillo.



de los experimentos no es posible determinar con precisión la contribución de este tipo de anillos. De consideraciones energéticas se ha determinado que los anillos con número impar de átomos deben estar presentes en el silicio amorfo [48].

Se ha sintetizado una nueva fase cristalina del silicio denominada clatrato<sup>5</sup> [49] la cual se construye con arreglos regulares de una combinación de jaulas Si<sub>20</sub> y Si<sub>24</sub> ó Si<sub>28</sub>. La presencia del orden cristalino y la predominante presencia de anillos de cinco miembros (87%) en este material permite el estudio del efecto de los anillos de número impar de átomos. Los resultados muestran que la presencia de pentágonos induce una contracción en el ancho de la banda de valencia y una fusión de las subbandas ocupadas *s* y *sp* con respecto al silicio tetraedral.

Se observa la existencia de tres subbandas que son bien conocidas en el caso del silicio tetraedral y que se etiquetan *s*, *sp* y *p*. Se encuentran diferencias importantes en la posición y el ancho de estas subbandas comparadas con las del caso cristalino. En particular en una muestra etiquetada<sup>6</sup> Si-34 se encuentra un ancho total en la banda de valencia menor ( $W_{cl} = 11.5$  eV) que en el silicio tetraedral ( $W_{cl} = 13.5$  eV). De manera adicional, el máximo de la subbanda *s* se encuentra aproximadamente a la misma energía que el valle entre las subbandas *s* y *sp* del Si tetraedral (ver figura 4.10). Estas mediciones confirman que la presencia de anillos pentagonales afecta significativamente la banda de valencia y la densidad de estados.

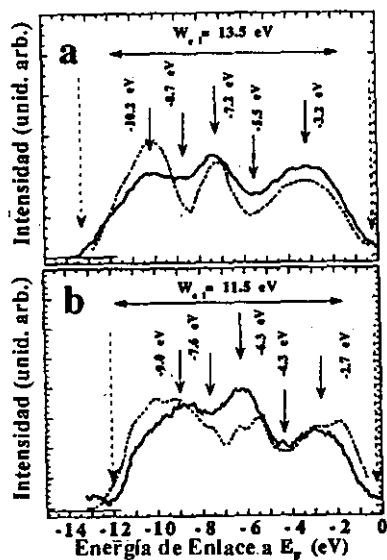
El estudio de los clatratos sirve como referencia para el estudio de otras fases del Si tales como pequeños cúmulos [50]. En la figura 4.11(a) se muestran los ejemplos de clatratos y del Si tetraedral mediante espectros de XPS (*photoemission spectroscopy*). Estos se comparan a los espectros XPS de películas obtenidas por deposición de Si libre (ver figura 4.11(b)). Los cúmulos pequeños estudiados presentan combinaciones de anillos de cinco y seis miembros. Se observa en ambos casos una combinación de las bandas *s* y *sp* como se menciona para otras estructuras tales como el *a*-Si [50] o silicio poroso [51].

Saito *et. al* [52] reportan que en la estructura electrónica del Si<sub>46</sub> aparece una nueva banda prohibida dentro de la banda de valencia y la banda prohibida original se ensancha en 0.72 eV comparada con la del *c*-Si. Estas son las consecuencias de la red pentagonal de átomos de silicio enlazados tetraedralmente. Las diferencias en la estructura electrónica se pueden explicar en términos de la estadística de anillos de cinco átomos; en la celda de Si<sub>46</sub> se tiene un 87% de anillos de cinco miembros y tan sólo el 13% de anillos de seis miembros, en contraste con la celda de *c*-Si en la que todos los anillos son de seis átomos. En la celda de Si coordinado tetraedralmente, se espera que las partes baja y alta de la banda de valencia estén formadas principalmente por los estados

<sup>5</sup>Se utiliza el término clatrato como traducción del término en inglés clathrate.

<sup>6</sup>Esta muestra puede describirse como formada de poliedros de Si<sub>28</sub> con un átomo de silicio en los vértices.

Durante la preparación de la muestra una pequeña componente de sodio permanece dentro de la jaula, pero de un análisis detallado de difracción de rayos X para dos muestras Na<sub>x</sub>Si-34 con  $x = 1$  y 7 muestran que el efecto del Na es mínimo pues se obtienen valores muy similares de la banda de valencia para ambas muestras.



ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Figura 4.10: DOS de la banda de valencia para (a) Si tetraedral y (b) clatratos. Las líneas punteada y continua corresponden a los espectros teóricos y experimentales respectivamente.

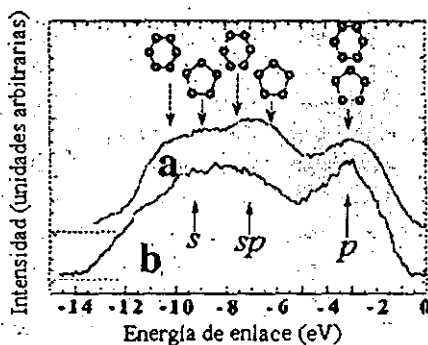


Figura 4.11: Superposición (relación 1:1) de las bandas de valencia obtenidas de experimentos de XPS del clatrato y el Si cristalino. En (a) comparación con el espectro XPS de una película obtenida por deposición de Si libre, y en (b) la correspondiente configuración de anillos.

$3s$  y  $3p$  del Si. En las redes tipo diamante con anillos de seis miembros, los orbitales  $s$  pueden formar un estado completamente antienlazante teniendo un nodo en todos los enlaces. En cambio en las redes de anillos de cinco átomos, los orbitales  $s$  no pueden formar un estado antienlazante completo. En la red de  $\text{Si}_{46}$ , el estado más alto  $3s$  es considerablemente más bajo en energía que el correspondiente del  $c\text{-Si}$  y queda por abajo del estado más bajo  $3p$  abriéndose una nueva banda prohibida entre los estados  $s$  y  $p$ . Consideraciones similares para los enlaces orbitales sugieren que la parte alta de la banda de valencia del  $\text{Si}_{46}$  está por abajo de la correspondiente en la celda del  $c\text{-Si}$ , lo cual explica la reducción en el ancho de la banda de valencia y el incremento en el ancho de la banda prohibida (ver figura 4.12).

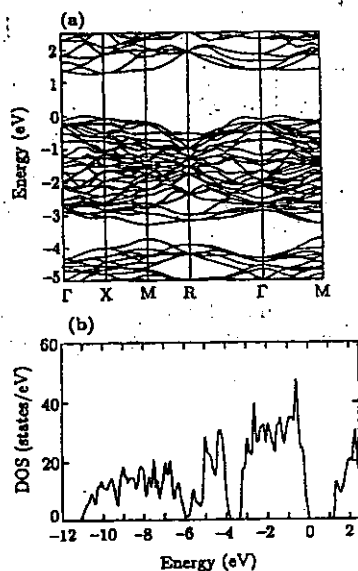


Figura 4.12: (a) Estructura de bandas y (b) densidad de estados del  $\text{Si}_{46}$ . La energía se mide desde la parte alta de la banda de valencia.

Las bandas mezcladas  $s$  y  $sp$  corresponden a la presencia de los anillos de cinco átomos, los resultados experimentales de Mélinon *et al* [49] confirman estas predicciones.

En resumen, la presencia de anillos de cinco miembros en las distintas fases del Si afecta significativamente el ancho de la banda de valencia, la densidad de estados y la banda prohibida.

## Capítulo 5

# Cálculos y Análisis de Resultados

El empleo de cúmulos en el estudio de los materiales amorfos en bulto se justifica en función de que las propiedades importantes en estos materiales provienen del orden de alcance corto que es difícil determinar a partir de los experimentos de difracción que sólo proporcionan información del ambiente promedio en que se encuentran los átomos. Con el uso de pequeños cúmulos de átomos en los que se incluyen cierto tipo de restricciones o geometrías específicas es posible dar solución en forma numérica (empleando técnicas computacionales) a la ecuación de Schrödinger y de esta manera conocer la influencia de estas estructuras en las propiedades electrónicas y la topología del material amorfo en bulto.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de optimizar la geometría, los valores obtenidos de energía y la DOS para los distintos cúmulos estudiados.

### 5.1 Cúmulos empleados

Los cúmulos utilizados en el presente trabajo se construyeron [9] utilizando el módulo Builder del programa InsightII de MSI. El cúmulo base está formado por seis anillos planos, cada uno con cinco átomos de silicio enlazados en estructura tetraédrica, con simetría del grupo puntual  $T_d$  con seis grados de libertad y saturado con hidrógenos. En cada cúmulo hay un átomo de silicio central, 4 átomos de silicio primeros vecinos a una distancia de 2.35 Å del átomo central, 12 átomos de silicio segundos vecinos (a la distancia de 3.77 Å) y 24 átomos de hidrógeno separados del átomo central por una distancia de 4.75 Å; que hacen un total de 41 átomos. El ángulo tetraédrico es de 109.47°. Se tienen seis ángulos tetraedrales en el cúmulo con respecto a su centro, que se forman de los seis anillos por compartir el átomo del centro. En la figura 5.1 se muestra este cúmulo.

La notación para referirnos a los cúmulos utilizados es la siguiente:  $\alpha$ - $\text{Si}_{16}\text{IH}_{24}$  donde  $I$  representa el tipo de impureza introducida en el cúmulo (N, P ó As) y con un número entre paréntesis al final que indica el número de corrida (cálculo). Se efectuaron cálculos tanto con una sustitución central como con una sustitución en la posición de un primer vecino (para este último se incluye en el nombre de la estructura la leyenda  $nn$  al final, por ejemplo  $\alpha$ - $\text{Si}_{16}\text{NH}_{24}nn$ ).

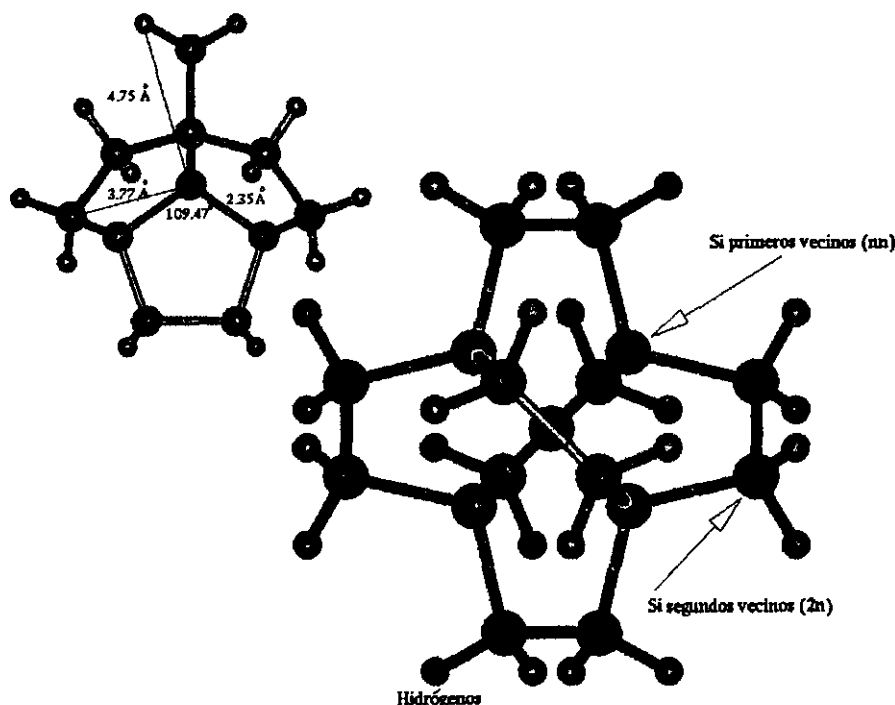


Figura 5.1: Cúmulo de  $\alpha$ - $\text{Si}_{17}\text{H}_{24}$ . Este cúmulo presenta simetría tetraedral. La distancia del silicio central (azul) a los átomos primeros vecinos (amarillos) es de 2.35 Å; a 3.77 Å se localizan los átomos de silicio segundos vecinos (cafés); los ángulos tetraedrales son de 109.47°.

En las figuras 5.2 y 5.3 se muestra la forma en que se contaminaron los cúmulos. Los hidrógenos son con el fin de saturar los enlaces libres y así evitar la formación de estados de enlace libre que introducirían efectos de superficie en la banda prohibida. Para simular la inercia a la que se encuentra sometido el cúmulo en el bulto se mantuvieron fijas las posiciones de los átomos de silicio segundos vecinos y de todos los hidrógenos durante la optimización. Los cúmulos se deformaron inicialmente desplazando algunos átomos de su lugar quedando inicialmente sin simetría definida. La deformación se hizo aleatoriamente para evitar favorecer alguna simetría especial.

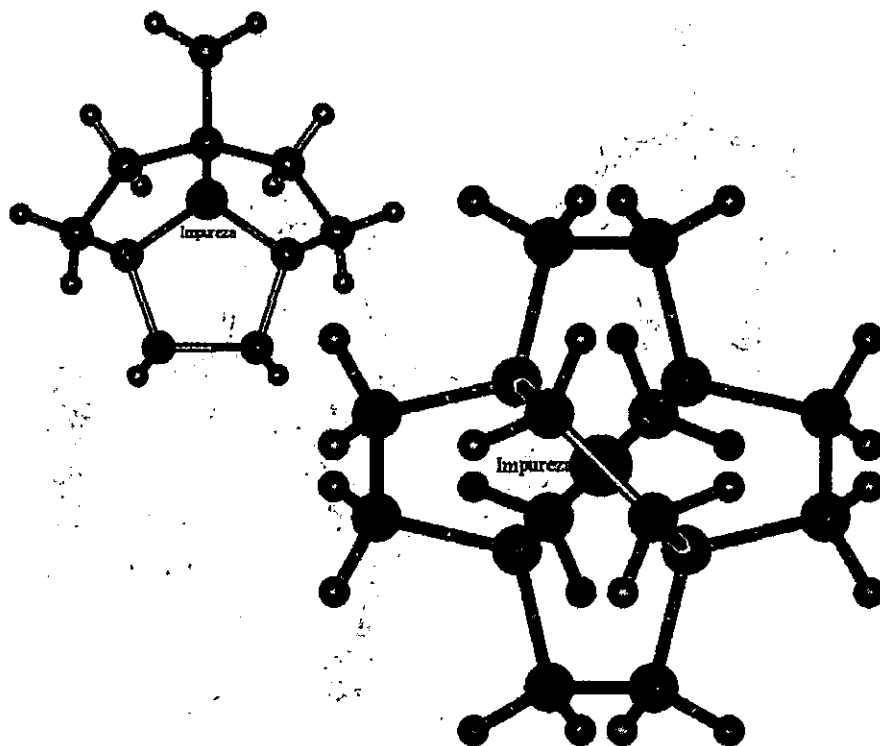


Figura 5.2: Cúmulo de  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>H<sub>24</sub> contaminado sustitucionalmente con impurezas (azúl) del grupo V en la posición central.

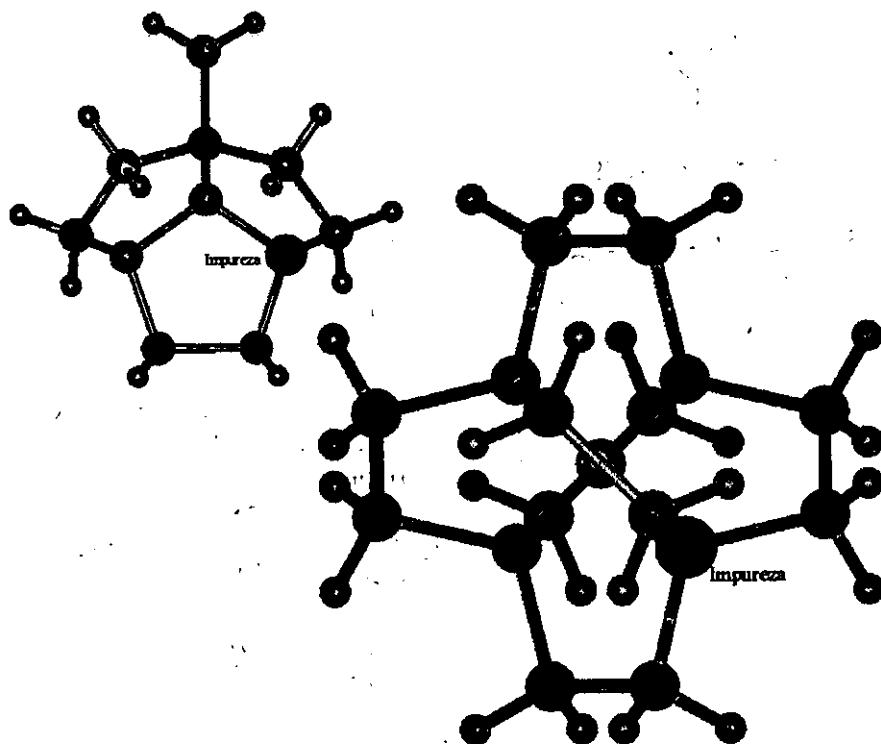


Figura 5.3: Cúmulo de  $\alpha$ - $\text{Si}_{16}\text{H}_{24}$  contaminado sustitucionalmente con impurezas del grupo V en la posición de un átomo primer vecino ( $nn$ ). Los átomos en color verde corresponden a terceros vecinos de la impureza.

### 5.1.1 Contaminado del cúmulo $\alpha$ -Si

Se sabe que el silicio amorfo hidrogenado preparado por descarga gaseosa puede ser contaminado tanto de forma  $n$  como de forma  $p$  (Spear y Le Comber [1]). En el proceso de contaminado es importante tomar en cuenta el tamaño de los átomos impureza en comparación con los átomos de la red que funge como huésped, porque dependiendo del tamaño de la impureza será el reacomodo que sufra la red así como la posición que pueda ocupar la impureza. Con este propósito en la tabla 5.1 presentamos los radios atómicos y covalentes del silicio y las tres impurezas.

Elemento	R. Atómico (Å)	R. Covalente (Å)
Si	1.32	1.17
N	0.70	0.70
P	1.10	1.10
As	1.39	1.18

Tabla 5.1: Radios atómicos y covalentes del Si, N, P y As [13].

## 5.2 Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos del proceso de optimización de geometría del cúmulo de  $\alpha$ -Si contaminado. Se presentan las figuras de los cúmulos antes y después del proceso de optimización, se analiza la densidad total de estados DOS, la energía del cúmulo optimizado y la influencia de la impureza en la estructura de cada uno de los cúmulos. Se separan los resultados para los cúmulos contaminados en la posición central y en la posición de un átomo primer vecino para un mejor análisis de los mismos.

En las figuras 5.4, 5.5 y 5.6 se muestran los cúmulos una vez deformados, estas geometrías se utilizan como punto de partida en el proceso de optimización para cada una de las impurezas estudiadas. Para el caso en que la impureza se colocó en la posición  $nn$  los cúmulos no se deformaron inicialmente, porque con esta sustitución se pierde de inicio la simetría tetraédral, propósito de la deformación inicial. El contaminado en la posición de un átomo primer vecino es con el fin de observar si existe un efecto en las propiedades generales del cúmulo como función de la posición<sup>1</sup> de la impureza.

En los cúmulos con la impureza en el centro se realizaron dos cálculos para verificar si en la deformación realizada no se estaba favoreciendo alguna simetría en particular. En el segundo cálculo se empleó una geometría inicial lo más aleatoria posible diferente a la empleada en el primer cálculo. Las geometrías iniciales empleadas para el segundo cálculo se muestran en las figuras 5.4(b), 5.5(b) y 5.6(b).

<sup>1</sup> En el material amorfo en bulto no es posible especificar la posición de la impureza, pues cualquier átomo que se tome puede fungir como un centro local.



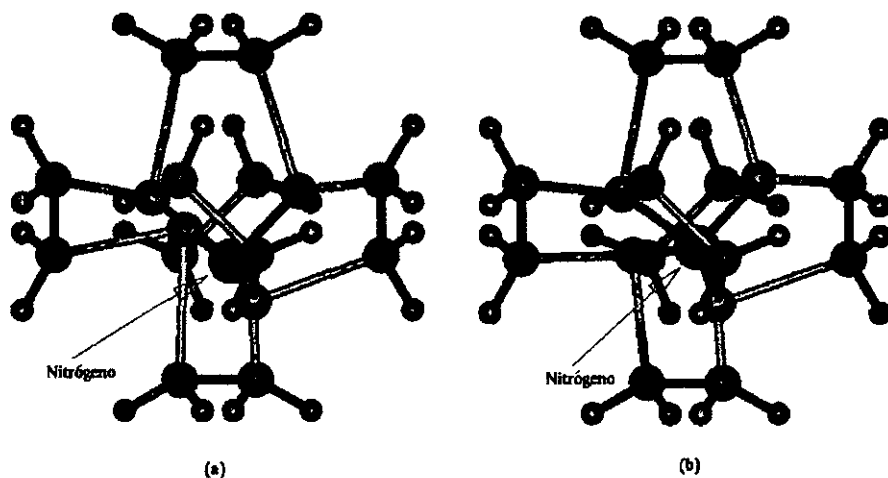


Figura 5.4: (a) geometría inicial utilizada en el proceso de optimización para el cúmulo de silicio contaminado con nitrógeno reemplazando el silicio del centro,  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}$ , primera corrida. (b) la empleada en la segunda corrida. Las deformaciones en cada caso son diferentes y se hicieron de manera aleatoria. Los valores de las distancias y ángulos de la deformación se presentan en las tablas 5.2 y 5.5 respectivamente.

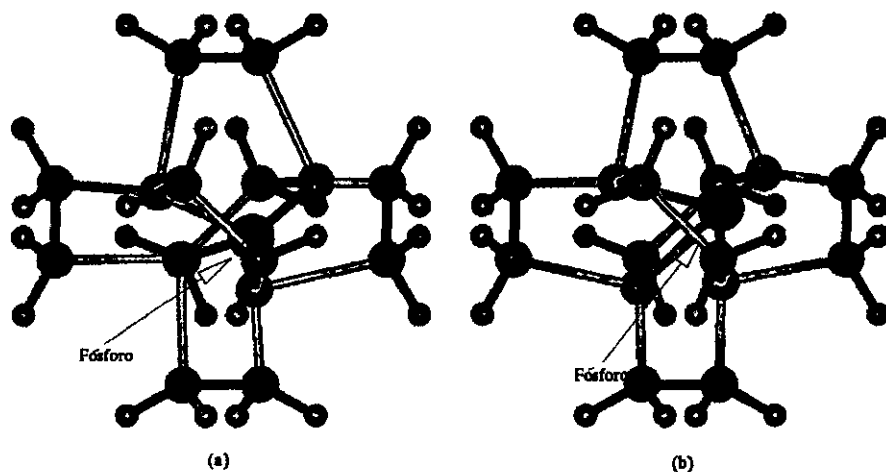


Figura 5.5: (a) geometría inicial utilizada en el proceso de optimización para el cúmulo de silicio contaminado con fósforo en la posición del silicio del centro,  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}$ , primera corrida. (b) la empleada en la segunda corrida. Las deformaciones en cada caso son diferentes. Los valores de las distancias y ángulos de la deformación se presentan en las tablas 5.3 y 5.6 respectivamente.

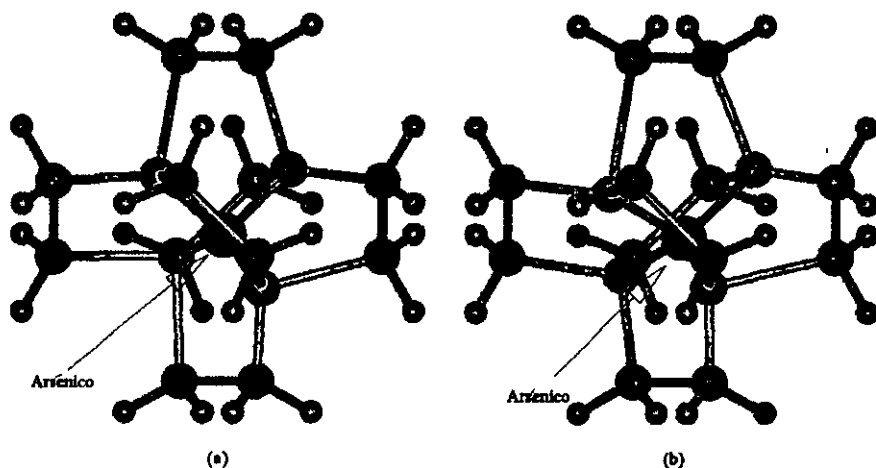


Figura 5.6: (a) geometría inicial utilizada en el proceso de optimización para el cúmulo de silicio contaminado con arsénico en la posición del silicio del centro,  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}$ , primera corrida. (b) la empleada en la segunda corrida. Las deformaciones en cada caso son diferentes y se hicieron de manera aleatoria. Los valores de las distancias y ángulos de la deformación se presentan en las tablas 5.4 y 5.7 respectivamente.

### 5.2.1 Optimización de $\alpha\text{-Si}_{16}\text{IH}_{24}$

Las geometrías resultado del primer cálculo de optimización para los cúmulos contaminados en el centro se presentan en las figuras 5.7, 5.8 y 5.9. Se observa cómo en los tres cúmulos estudiados no se recupera la simetría tetraédral que presenta el cúmulo de silicio amorfo puro y adquieren una nueva geometría con menor energía total que la que posee el cúmulo original. En el cúmulo  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}$  el N se desplaza de la posición central del cúmulo hacia tres de los silicios primeros vecinos quedando a una distancia de 1.91 Å (18.72%) de estos, separándose de uno de los silicios restantes una distancia de 3.08 Å que corresponde a un incremento en su longitud del 31.06% respecto a la distancia original (2.35 Å). Este cúmulo presenta una simetría del tipo  $C_6$  con 61 grados de libertad.

De acuerdo a la función de distribución radial de Si-N [37] se tiene que a la distancia de 1.975 Å la correlación a primeros vecinos es casi cero y se pierde más allá de 2.20 Å por lo que para la distancia 3.08 Å ya no existe enlace entre el nitrógeno y el cuarto silicio, lo que da origen a un enlace suelto, el cual aparece representado como un segundo pico dentro de banda prohibida en la DOS para este cúmulo (ver figuras 5.17 y 5.18). En la tabla<sup>2</sup> 5.2 se dan todas las demás medidas de distancias entre la impureza y los silicios primeros

<sup>2</sup>En todas las tablas en que se muestran las distancias y ángulos de enlace son entre la impureza y los silicios primeros vecinos, así como los ángulos tetraedrales en torno a la impureza.

vecinos, así como los ángulos de enlace tetraedral respecto a la impureza para este cúmulo y en la figura 5.7 se muestra el cúmulo optimizado, así como la nueva simetría que presenta. Para el cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>PH<sub>24</sub> el fósforo también se desplaza (una distancia menor que la del nitrógeno) de la posición central hacia tres de los silicios primeros vecinos quedando a una distancia de 2.29 Å (disminución del 2.25%) de estos y a 2.48 Å (aumento del 5.53%) del silicio más alejado. La simetría de este cúmulo es  $C_{3v}$  con 22 grados de libertad. Todos los valores de distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla 5.3 y en la figura 5.8 se muestra el cúmulo optimizado. En el cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>AsH<sub>24</sub> el desplazamiento mayor del átomo de As respecto a los átomos de silicio primeros vecinos es de 2.51 Å que corresponde a un aumento en la distancia original del 6.81%, mientras que las distancias a los tres silicios restantes permanecen prácticamente sin cambio a 2.36 Å. El cúmulo presenta una simetría  $C_{3v}$  con 22 grados de libertad. La tabla 5.4 muestra todas las medidas que resultan al optimizar la geometría de este cúmulo. En la figura 5.9 se muestra el cúmulo optimizado.

Distancia (f-nm)				Ángulo Tetraedral				Energía (eV)		
2.35 Å				109.47°						
Inicial		Final		Inicial		Final		Total	Enlace	Repulsión
Å	%	Å	%	Grados	%	Grados	%			
1.34	-42.98	1.91	-18.72	70.49	-35.61	94.78	-13.34	127416.26	-143.34	104177.29
1.71	-27.23	1.91	-18.72	75.53	-31.00	94.98	-13.24			
2.51	6.81	1.91	-18.72	107.20	-2.07	94.98	-13.24			
2.51	6.81	3.08	31.06	109.57	0.09	119.16	8.85			
				121.97	-11.42	119.16	8.85			
				159.75	-45.93	119.48	9.14			

$\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>(1)

Tabla 5.2: Posiciones atómicas antes y después de la optimización de geometría del cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>, primer cálculo. El signo negativo en las distancia y ángulos tetraedrales indica disminución en los valores correspondientes respecto al que presenta el cúmulo sin deformar. También se presentan los incrementos o disminuciones porcentuales.

La máxima deformación de los cúmulos se da en el contaminado con nitrógeno, esto puede deberse a los tamaños de las impurezas respecto al huésped (ver tabla 5.1), ya que debido a que el nitrógeno es el de menor tamaño tiene mas posibilidad de moverse en la red. Además debido a la trivalencia del nitrógeno este tiende a enlazarse a tres silicios con una longitud de enlace mucho menor que la que presenta el enlace Si-Si.

De los resultados de la segunda corrida para el cúmulo contaminado con nitrógeno se observa que este conserva la simetría tetraedral  $T_d$  con 6 grados de libertad que presenta el cúmulo puro, como se muestra en la figura 5.10. En la tabla 5.5 se presentan los valores de la optimización. La longitud del enlace entre los átomos primeros vecinos disminuye en un 10.64% (2.1 Å), la energía total, la energía de enlace y la energía de repulsión permanecen casi constantes (0.21 eV y 1.36 eV respectivamente) respecto a las energías obtenidas en el primer cálculo.

Distancia (Å)				Ángulo Tetraedral				Energía (eV)		
2.35 Å				109.47°						
Inicial		Final		Inicial		Final		Total	Enlace	Repulsión
Å	%	Å	%	Grados	%	Grados	%			
1.29	-45.12	2.29	-2.55	77.02	-29.64	107.22	-2.06	-135194.65	-142.83	111916.63
2.21	-5.96	2.29	-2.55	97.42	-11.17	107.22	-2.06	$\alpha$ -Si <sub>16</sub> PH <sub>24</sub> (1)		
2.27	-3.40	2.29	-2.55	98.17	-10.32	107.22	-2.06			
2.51	4.68	2.48	5.53	102.81	-6.08	111.63	1.97			
				121.79	11.25	111.63	1.97			
				135.00	23.32	111.63	1.97			

Tabla 5.3: Posiciones atómicas antes y después de la optimización de geometría del cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>PH<sub>24</sub>, primer cálculo. El signo negativo en las distancia y ángulos tetraedrales indica disminución en los valores correspondientes respecto al que presenta el cúmulo sin deformar. También se presentan los incrementos o disminuciones porcentuales.

Distancia (Å)				Ángulo Tetraedral				Energía (eV)		
2.35 Å				109.47°						
Inicial		Final		Inicial		Final		Total	Enlace	Repulsión
Å	%	Å	%	Grados	%	Grados	%			
1.57	-33.19	2.36	0.43	98.43	-10.08	108.00	-1.34	-186693.75	-142.15	130538.07
1.73	-26.38	2.36	0.43	100.78	-7.94	108.09	-1.26	$\alpha$ -Si <sub>16</sub> AsH <sub>24</sub> (1)		
2.32	-1.28	2.36	0.43	109.48	0.01	108.10	-1.25			
2.43	3.40	2.51	6.81	113.20	3.41	110.83	1.24			
				114.47	4.57	110.83	1.24			
				118.73	8.46	110.86	1.27			

Tabla 5.4: Posiciones atómicas antes y después de la optimización de geometría del cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>AsH<sub>24</sub>, primer cálculo. El signo negativo en las distancia y ángulos tetraedrales indica disminución en los valores correspondientes respecto al que presenta el cúmulo sin deformar. También se presentan los incrementos o disminuciones porcentuales.

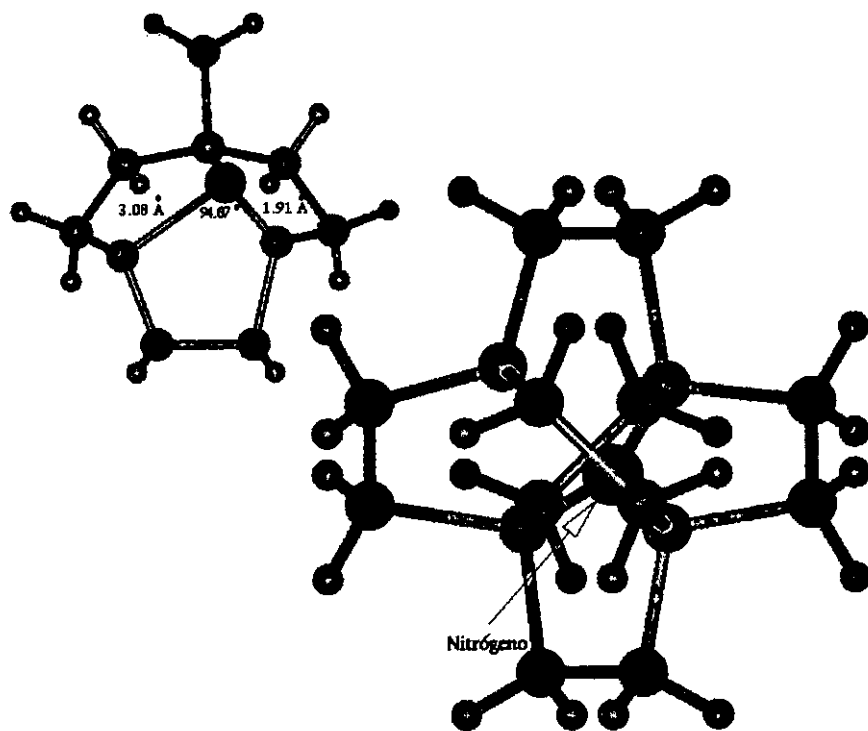


Figura 5.7: Geometría optimizada del cúmulo  $\alpha$ - $\text{Si}_{16}\text{NH}_{24}$  en el primer cálculo. En la parte superior izquierda se observa la simetría  $C_3$ , que presenta el cúmulo optimizado. Los valores de distancias y ángulos resultados de la optimización se presentan en la tabla 5.2.

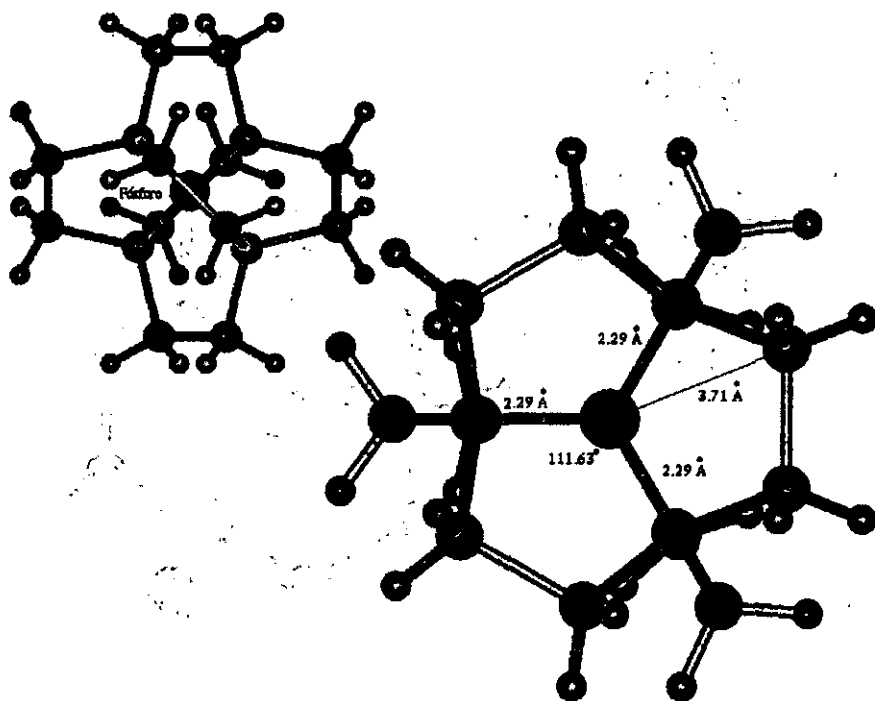


Figura 5.8: Geometría optimizada del cúmulo  $\alpha$ - $\text{Si}_{16}\text{PH}_{24}$  en el primer cálculo. En la parte central se observa la simetría  $C_{3v}$  que presenta el cúmulo optimizado. Los valores de distancias y ángulos resultados de la optimización se presentan en la tabla 5.3.

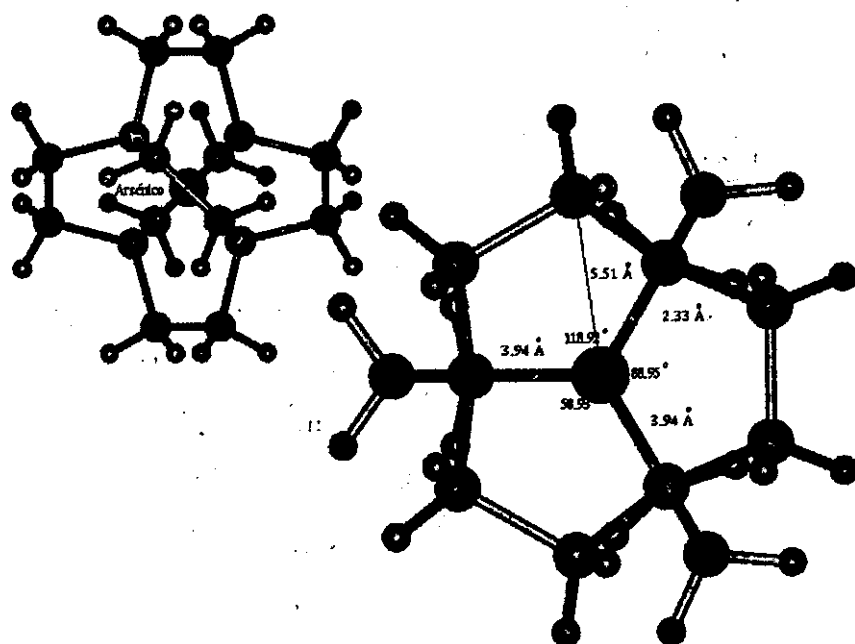


Figura 5.9: Geometría optimizada del cúmulo  $a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}$  en el primer cálculo. En la parte central se observa la simetría  $C_{3v}$  que presenta el cúmulo optimizado. Los valores de distancias y ángulos de enlace resultados de la optimización se presentan en la tabla 5.4.

Los resultados de la segunda corrida para los cúmulos contaminados con fósforo y arsénico permanecen prácticamente sin cambio respecto a los obtenidos en el primer cálculo como se muestra en las tablas 5.5, 5.6 y 5.7. El cúmulo contaminado con fósforo mantiene la simetría  $C_{3v}$  con 22 grados de libertad, las longitudes y ángulos de enlace son idénticos (ver figura 5.11); el único cambio se da en la energía de repulsión que sufre un incremento de 5.15 eV en la segunda corrida respecto de la primera. El cúmulo contaminado con arsénico conserva también la simetría  $C_{3v}$  con 22 grados de libertad como se observa de la figura 5.12 y disminuye su energía de repulsión en 9.0 eV de la segunda corrida respecto a la primera. Las distancias y ángulos de enlace no cambian.

Se observa cómo en las geometrías optimizadas con la impureza central los cúmulos con fósforo y arsénico aumentan su energía total en  $\approx 1400$  y  $53000$  eV respectivamente en comparación al cúmulo puro, mientras que en el cúmulo contaminado con nitrógeno la energía total disminuye en  $\approx 6300$  eV. Esto se debe principalmente a la contribución de la energía de repulsión nuclear (que aumenta en los cúmulos con fósforo y arsénico y disminuye en el cúmulo con nitrógeno) a la energía total.

De comparar los resultados obtenidos para las dos corridas con la impureza en el centro se observa que para geometrías iniciales diferentes, los cúmulos contaminados con fósforo y arsénico convergen a la misma geometría optimizada (y a la misma energía total), mientras en el caso del cúmulo contaminado con nitrógeno cambia la geometría optimizada en los dos cálculos. Este resultado se puede deber a que en el caso de los cúmulos con fósforo y arsénico se llegó a la geometría de mínima energía, mientras que en el cúmulo con nitrógeno la simetría  $T_d$  que resulta en la segunda corrida aumenta la energía en 0.21 eV respecto a la simetría  $C_s$  obtenida en el primer caso. El aumento en la energía para la segunda corrida nos sirve para decidir qué valor tomar, el cual claramente deberá ser el de menor energía<sup>3</sup> (la primera corrida).

### 5.2.2 Optimización de $\alpha$ -Si<sub>16</sub>IH<sub>24</sub>nn

Para los cúmulos contaminados en la posición  $nn^4$  se observa una tendencia similar a la que se presenta en los cúmulos con la impureza en el centro. El cambio mayor se da en el cúmulo contaminado con N y los cúmulos contaminados con P y As permanecen prácticamente sin cambio respecto a los resultados del primer cálculo. Para el cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>nn la distancia entre el nitrógeno y el silicio del centro se acorta un 17.02% (1.95 Å), y este último se separa en 2.43 Å (3.40%) de sus tres silicios  $nn$ . Tres de los cuatro silicios que son primeros vecinos al N (los  $2n$  respecto al centro) permanecen sin alteración a 2.35 Å y el cuarto que corresponde al silicio central es atraído hacia el nitrógeno. La

<sup>3</sup>Quizás se debería contar con un tercer cálculo con una geometría inicial diferente a las dos anteriores que nos permitiera decidir con base en resultados, pero consideramos que la diferencia en energía entre las dos corridas es muy pequeña (0.21/127416 en eV), por lo que podemos tomar la de mínima energía (la primera corrida) como la correcta.

<sup>4</sup>Para estos cúmulos no se hizo ninguna deformación inicial de su geometría, únicamente se realizó la sustitución de la impureza correspondiente.



Distancia (r - nm)				Ángulo Tetraedral				Energía (eV)		
2.35 Å				109.47°						
Inicial		Final		Inicial		Final		Total	Enlace	Repulsión
Å	%	Å	%	Grados	%	Grados	%			
1.47	-37.45	2.10	-10.64	83.53	-23.70	109.38	-0.08	-127416.05	-143.13	104178.93
1.99	-15.32	2.10	-10.64	94.13	-14.01	109.44	-0.03	$\alpha$ -Si <sub>16</sub> NH <sub>24</sub> (2)		
2.30	-2.13	2.11	-10.21	110.75	1.17	109.45	-0.02			
2.45	4.26	2.11	-10.21	114.22	4.34	109.47	0.00			
				117.55	-7.38	109.47	0.00			
				125.55	-14.69	109.61	0.13			

Tabla 5.5: Posiciones atómicas antes y después de la optimización de geometría del cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>, segundo cálculo. El signo negativo en las distancia y ángulos tetraedrales indica disminución en los valores correspondientes respecto al que presenta el cúmulo sin deformar. También se presentan los incrementos o disminuciones porcentuales.

Distancia (r - nm)				Ángulo Tetraedral				Energía (eV)		
2.35 Å				109.47°						
Inicial		Final		Inicial		Final		Total	Enlace	Repulsión
Å	%	Å	%	Grados	%	Grados	%			
1.86	-20.85	2.29	-2.55	73.52	-32.84	107.30	-1.98	-135194.65	-142.83	111921.80
1.91	-18.72	2.29	-2.55	78.60	-28.20	107.30	-1.98	$\alpha$ -Si <sub>16</sub> PH <sub>24</sub> (2)		
2.58	9.79	2.29	-2.55	89.04	-18.66	107.30	-1.98			
2.85	21.28	2.47	-5.11	99.16	-9.42	111.55	1.90			
				131.81	20.41	111.55	1.90			
				137.12	25.26	111.55	1.90			

Tabla 5.6: Posiciones atómicas antes y después de la optimización de geometría del cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>PH<sub>24</sub>, segundo cálculo. El signo negativo en las distancia y ángulos tetraedrales indica disminución en los valores correspondientes respecto al que presenta el cúmulo sin deformar. También se presentan los incrementos o disminuciones porcentuales.

Distancia (r - nm)				Ángulo Tetraedral				Energía (eV)		
2.35 Å				109.47°						
Inicial		Final		Inicial		Final		Total	Enlace	Repulsión
Å	%	Å	%	Grados	%	Grados	%			
1.48	-37.02	2.35	0.00	92.50	-15.50	108.07	-1.28	-186693.75	-142.15	130529.36
2.11	-10.21	2.36	0.43	106.11	-3.07	108.07	-1.28	$\alpha$ -Si <sub>16</sub> AsH <sub>24</sub> (2)		
2.23	-5.11	2.36	0.43	108.39	-0.99	108.07	-1.28			
2.49	5.96	2.52	7.23	109.26	-0.19	110.83	1.24			
				116.86	6.75	110.83	1.24			
				120.12	9.73	110.83	1.24			

Tabla 5.7: Posiciones atómicas antes y después de la optimización de geometría del cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>AsH<sub>24</sub>, segundo cálculo. El signo negativo en las distancia y ángulos tetraedrales indica disminución en los valores correspondientes respecto al que presenta el cúmulo sin deformar. También se presentan los incrementos o disminuciones porcentuales.

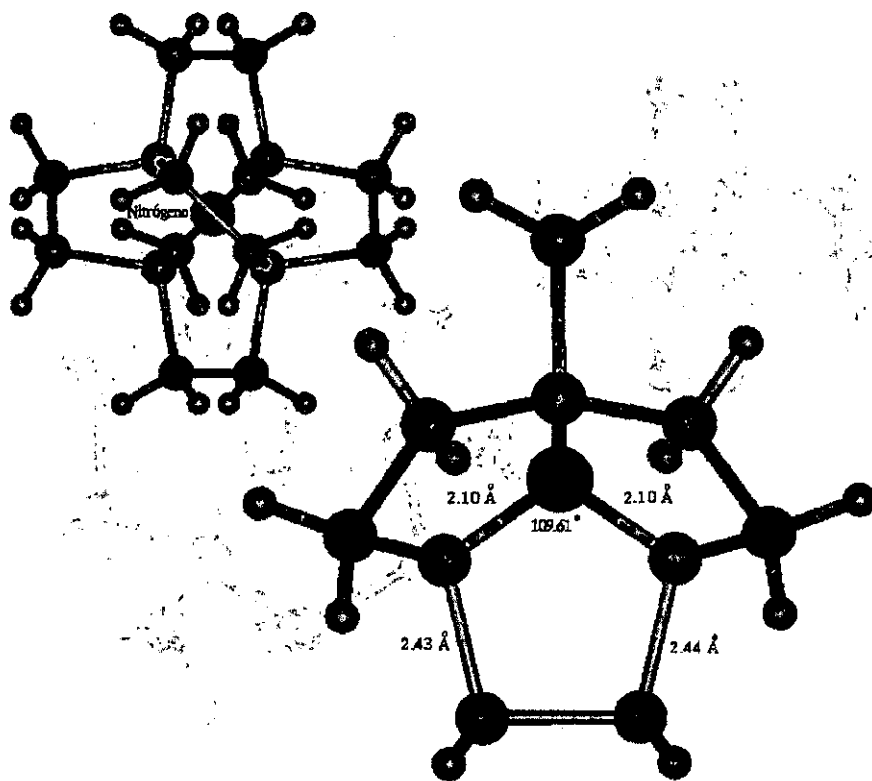


Figura 5.10: Resultado de la optimización del cúmulo  $\alpha$ - $\text{Si}_{16}\text{NH}_{24}$  segundo cálculo. Este cúmulo conserva la simetría tetraedral  $T_d$ . Los nuevos valores obtenidos en las longitudes de enlace y ángulos de enlace se presentan en la tabla 5.5. Se presentan dos vistas diferentes del mismo cúmulo.

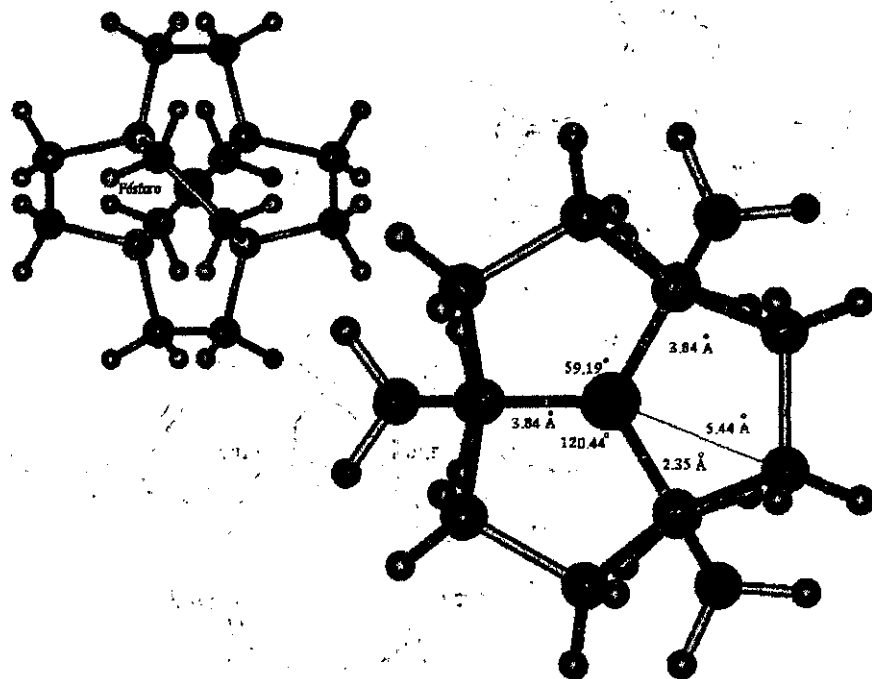


Figura 5.11: Resultado de la optimización del cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>PH<sub>24</sub> para el segundo cálculo. El cúmulo optimizado presenta una simetría  $C_{3v}$  (figura central). Los nuevos valores en las longitudes de enlace y ángulos de enlace se presentan en la tabla 5.6. Se presentan dos vistas del mismo cúmulo.

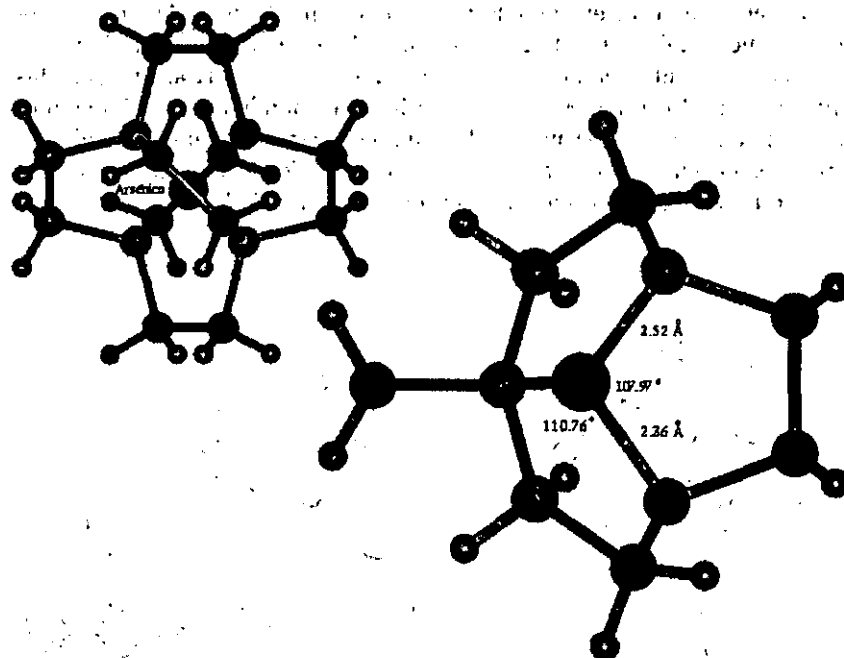


Figura 5.12: Resultado de la optimización del cúmulo  $\alpha$ - $\text{Si}_{16}\text{AsH}_{24}$  para el segundo cálculo. El cúmulo optimizado presenta una simetría  $C_{3v}$  (figura central). Los nuevos valores en las longitudes de enlace y ángulos de enlace se presentan en la tabla 5.7. Se presentan dos vistas diferentes del mismo cúmulo.

simetría que presenta este cúmulo es  $C_{3v}$  con 22 grados de libertad. El cúmulo optimizado se muestra en la figura 5.13. En el cúmulo  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}nn$  el átomo de fósforo se coloca a una distancia de 2.56 Å (8.94% mayor) del átomo de silicio central, mismo que a su vez se acerca a 2.31 Å de uno de los silicios  $nn$ . Los tres restantes silicios primeros vecinos al P se acercan a éste un 9.87% de la separación original. La simetría de este cúmulo es  $C_{3v}$ . El cúmulo optimizado se muestra en la figura 5.14. La simetría que presenta el cúmulo  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}nn$  también es del tipo  $C_{3v}$  con 22 grados de libertad como se muestra en la figura 5.15. El átomo de arsénico se aleja de dos de los silicios primeros vecinos a una distancia de 2.59 Å (10.21%) del silicio del centro y 2.36 Å (0.43%) del otro. La energía total en los cúmulos con la impureza en la posición de un primer vecino son ligeramente mayores en 0.87 eV, 0.12 eV y 0.06 eV para N, P y As respectivamente que las que se obtienen en las geometrías optimizadas con la impureza en el centro, esto se debe a la correspondiente disminución en las energías de enlace de cada uno de los cúmulos respecto a las obtenidas con la impureza en el centro. En la tabla 5.8 se presentan los valores de la energía y las simetría que resulta de la optimización de geometría de los distintos cúmulos.

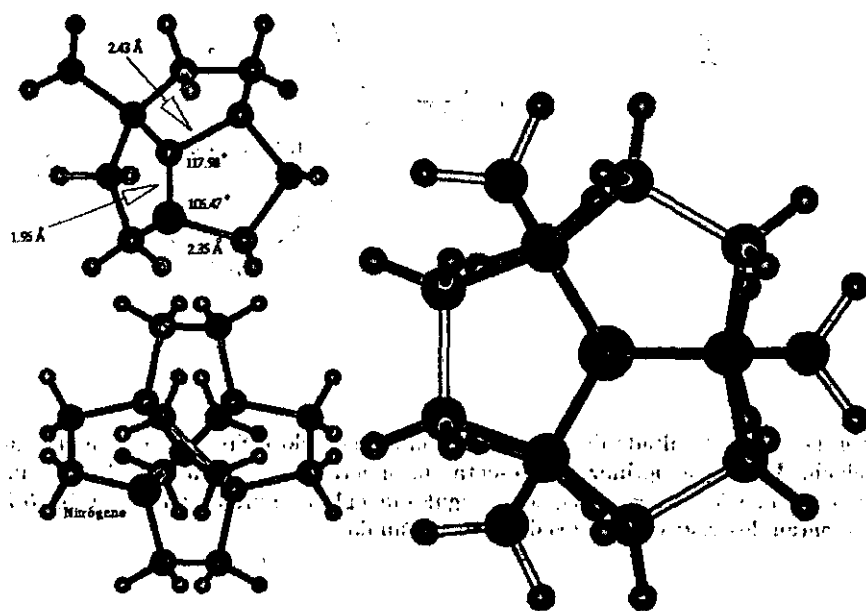


Figura 5.13: Resultado de la optimización del cúmulo  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}nn$ . El cúmulo optimizado presenta una simetría  $C_{3v}$  (figura centro izquierda). Se muestran dos vistas distintas del cúmulo obtenidas mediante rotaciones en torno a un eje (izquierda arriba y abajo). Los átomos en color verde corresponden a terceros vecinos de la impureza.

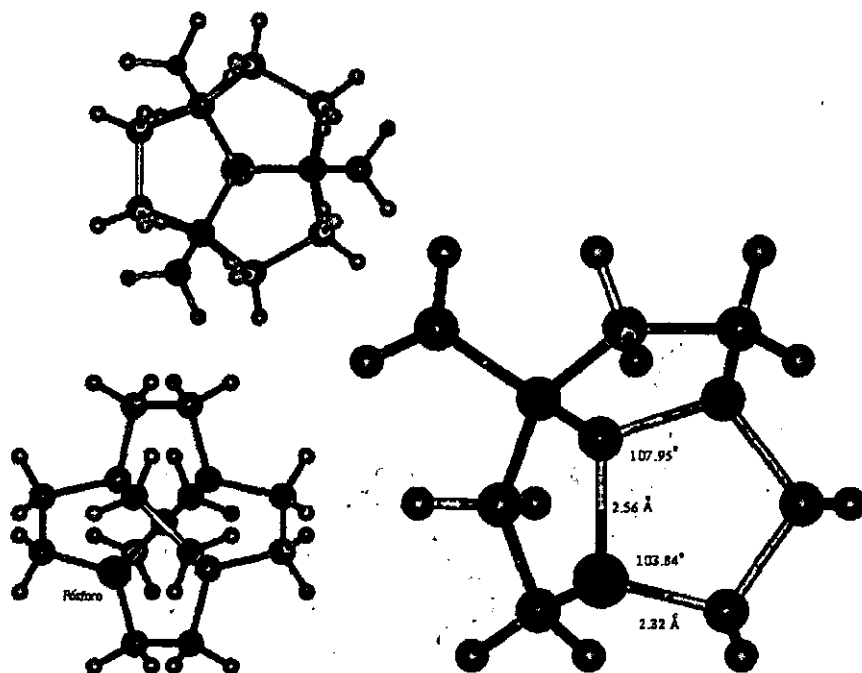


Figura 5.14: Resultado de la optimización del cúmulo  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}nn$ . El cúmulo optimizado presenta una simetría  $C_{3v}$  (figura superior izquierda). Se muestran dos vistas distintas del cúmulo obtenidas mediante rotaciones en torno a un eje (centro derecha e izquierda). Los átomos en color verde corresponden a terceros vecinos de la impureza.

Cúmulo	Simetría	$E_{Total}$ (eV)	$E_{Entace}$ (eV)	$E_{Rep. Nuclear}$ (eV)
$\alpha\text{-Si}_{17}\text{H}_{24}$	$C_{3v}$	-133787.394	-144.659	110785.38
$\alpha\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}(1)$	$C_s$	-127416.261	-143.336	104177.40
$\alpha\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}(2)$	$T_d$	-127416.054	-143.129	104342.13
$\alpha\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}nn$	$C_{3v}$	-127415.392	-142.467	104481.92
$\alpha\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}(1)$	$C_{3v}$	-135194.651	-142.831	111916.58
$\alpha\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}(2)$	$C_{3v}$	-135194.651	-142.831	111921.83
$\alpha\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}nn$	$C_{3v}$	-135194.536	-142.716	111617.76
$\alpha\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}(1)$	$C_{3v}$	-186693.753	-142.154	130538.21
$\alpha\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}(2)$	$C_{3v}$	-186693.753	-142.154	130529.36
$\alpha\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}nn$	$C_{3v}$	-186693.696	-142.096	128745.18

Tabla 5.8: Cálculo de energías y simetrías de los distintos cúmulos estudiados. La leyenda entre paréntesis indica el número consecutivo de cálculo.

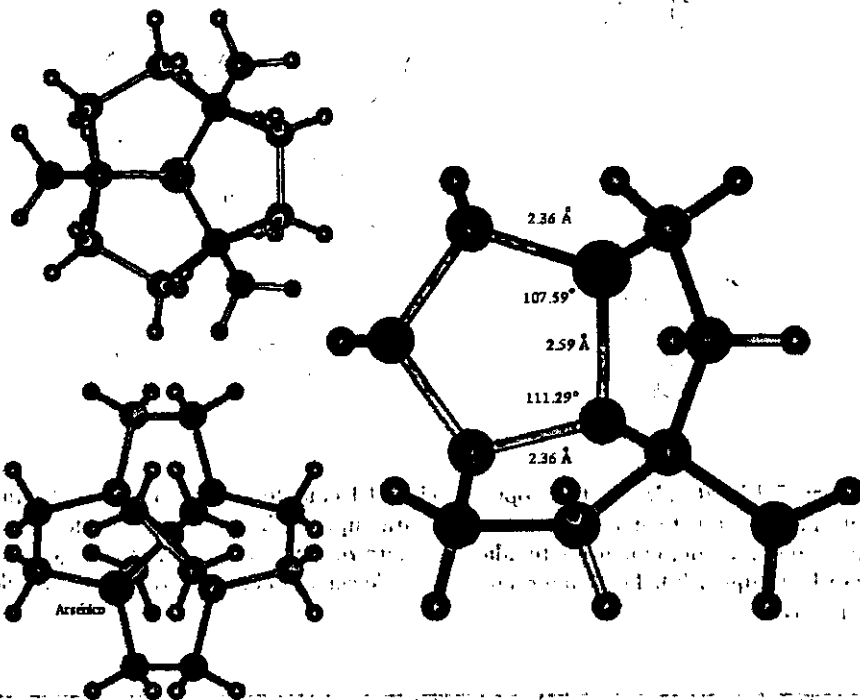


Figura 5.15: Resultado de la optimización del cúmulo  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24/n}$ . El cúmulo optimizado presenta una simetría  $C_{3v}$  (figura superior izquierda). Se muestran dos vistas diferentes del cúmulo obtenidas mediante rotaciones en torno a un eje (centro izquierda y derecha). Los átomos en color verde corresponden a terceros vecinos de la impureza.

### 5.2.3 Densidad Total de Estados (DOS)

Para obtener la información global de las propiedades electrónicas del cúmulo es necesario construir la Densidad Total de Estados (DOS) para cada uno de ellos. Del conocimiento de las curvas de DOS es posible determinar el ancho de la banda prohibida (BP), los estados en la BP (donantes o aceptantes), el orbital molecular ocupado más alto y el desocupado más bajo (HOMO y LUMO respectivamente), así como la posición de los niveles de impureza.

La definición de BP es clara para el caso de los cúmulos puros en los que se toma simplemente la diferencia entre el HOMO y el LUMO. Este no es el caso para los materiales impuros donde se debe tomar en cuenta otros factores. Esto es común al tratar de definir los niveles de impureza como estados localizados en la BP, en donde se debe tener cuidado con la interpretación del HOMO y el LUMO.

Para obtener el HOMO, LUMO, los niveles de impureza y el valor de la banda prohibida, tomamos respectivamente el promedio de las energías de los últimos dos niveles ocupados (que identificamos como el nuevo HOMO\*), los dos niveles semiocupados (uno ocupado y el otro vacío), y los primeros dos niveles vacíos (LUMO\*) [10], esto se puede ver claramente en la sección 3.3. De esta manera podemos encontrar el tamaño de la BP como se hace en el caso del cúmulo puro, tomando la diferencia entre el HOMO\* y el LUMO\*.

En las figuras 5.16 y 5.17 se muestra las gráficas DOS del cúmulo de silicio amorfo tetraedral puro y la superposición de las gráficas DOS para los cúmulos representativos (los de menor energía) con la impureza en el centro. Se observa un incremento en el ancho de la banda prohibida de los cúmulos contaminados respecto al cúmulo puro excepto en el cúmulo contaminado con nitrógeno en el cual el ancho de la BP disminuye. Aparecen los niveles de energía que crean las impurezas dentro de la BP. El nivel de impureza debido al nitrógeno aparece profundo, mientras que los debidos al fósforo y al arsénico aparecen como niveles superficiales con el del fósforo 0.06 eV más profundo que el debido al arsénico. El nivel de impureza se señala en la gráfica con una línea vertical para cada una de las impurezas, anterior a la línea que marca el cero de energía. Los valores del HOMO, LUMO, nivel de impureza y ancho de la banda prohibida se dan en la tabla 5.9.

En las figuras 5.18, 5.19 y 5.20 se presentan las gráficas de densidad total de estados (primer y segundo cálculo, así como para el cálculo con la impureza en la posición  $nn$ ) para los cúmulos contaminados con nitrógeno, fósforo y arsénico respectivamente. Las gráficas para los cúmulos con fósforo y arsénico permanecen sin cambio en las dos corridas con la impureza en el centro. En la gráfica del  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub> se observa un aumento de 0.81 eV en la banda prohibida del segundo cálculo respecto al primero. En el  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>(2) el nivel de impureza se recorre en 0.35 eV hacia la banda de conducción respecto a  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>(1). El nivel de impureza en  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub> $nn$  queda entre los dos anteriores, 0.15 eV por encima del primer cálculo y 0.20 eV por debajo del segundo.

Para los cúmulos  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>PH<sub>24</sub> $nn$  y  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>AsH<sub>24</sub> $nn$  el nivel de impureza se corre 0.11 eV y 0.14 eV respectivamente hacia la banda de conducción. La



Cúmulo	HOMO* (eV)	NI (eV)	LUMO* (eV)	BP (eV)
$a\text{-Si}_{17}\text{H}_{24}$	-6.454	-	-2.841	3.613
$a\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}$ (1)	-5.934	-4.040	-3.091	2.844
$a\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}$ (2)	-6.351	-3.692	-2.700	3.652
$a\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}nn$	-6.128	-3.890	-2.880	3.248
$a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}$ (1)	-6.629	-3.083	-2.923	3.706
$a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}$ (2)	-6.630	-3.080	-2.926	3.704
$a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}nn$	-6.420	-3.189	-2.886	3.534
$a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}$ (1)	-6.700	-3.021	-2.900	3.801
$a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}$ (2)	-6.701	-3.022	-2.902	3.800
$a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}nn$	-6.425	-3.165	-2.879	3.546

Tabla 5.9: HOMO\*, LUMO\*, niveles de impureza (NI) y banda prohibida (BP) para los cúmulos de silicio  $a\text{-Si}_{16}\text{IH}_{24}$ . La leyenda entre paréntesis indica el número consecutivo de cálculo.

figura 5.21 muestra la gráfica DOS para todos los cúmulos con la impureza en la posición  $nn$ , los anchos de la banda prohibida disminuyen en todos los casos respecto al cúmulo puro. El nivel de impureza para el cúmulo contaminado con nitrógeno se encuentra a -3.89 eV, en tanto que el nivel de impureza debido al fósforo se encuentra a -3.19 eV y el introducido por la impureza de arsénico a -3.16 eV.

### 5.2.4 Bandas prohibidas

En la tabla 5.9 se muestra los tamaños de la BP para cada uno de los cúmulos estudiados. Se sabe que cálculos LDA-DFT para semiconductores tienden a subestimar el ancho de la banda prohibida, por lo que los valores presentados en la tabla 5.9 requieren de una especie de reescalamiento [10] respecto al valor experimental [53] de la siguiente manera:

$$\frac{E_g \text{ experimental}}{E_g \text{ calculado}} = a = \text{cte.} \quad (5.1)$$

$$\frac{1.3 \text{ eV}}{3.61 \text{ eV}} = 0.360 \quad (5.2)$$

con este valor constante se reescalan las diferencias de energía para cada uno de los cúmulos estudiados. Los valores ajustados se presentan en la tabla 5.10.

### 5.2.5 Niveles de impurezas

Para determinar si los niveles de energía introducidos por las impurezas dentro de la banda prohibida actúan como niveles donantes, aceptantes o profundos, se calcula el tamaño de la BP entre los niveles de impureza y las bandas de conducción. La tabla 5.10 muestra estos valores reescalados de acuerdo a (5.1).

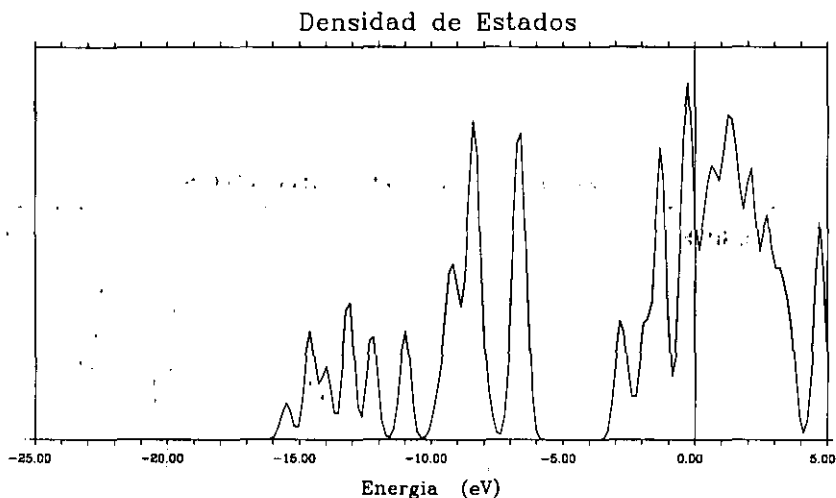


Figura 5.16: Gráfica de DOS del cúmulo de silicio puro  $a\text{-Si}_{17}\text{H}_{24}$ . El cúmulo presenta un ancho de la banda prohibida de 3.61 eV. Se empleó un valor de  $\sigma = 0.2$ .

Cúmulo	LUMO-NI (eV)	BP (eV)
$a\text{-Si}_{17}\text{H}_{24}$		1.30
$a\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}(1)$	0.34	1.10
$a\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}(2)$	0.36	1.31
$a\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}nn$	0.36	1.17
$a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}(1)$	0.06	1.33
$a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}(2)$	0.06	1.33
$a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}nn$	0.11	1.27
$a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}(1)$	0.04	1.37
$a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}(2)$	0.04	1.37
$a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}nn$	0.10	1.28

Tabla 5.10: Niveles de impureza con respecto a la banda de conducción (LUMO-NI) debidos al contaminado del cúmulo  $a\text{-Si}_{16}\text{IH}_{24}$  con N, P y As.

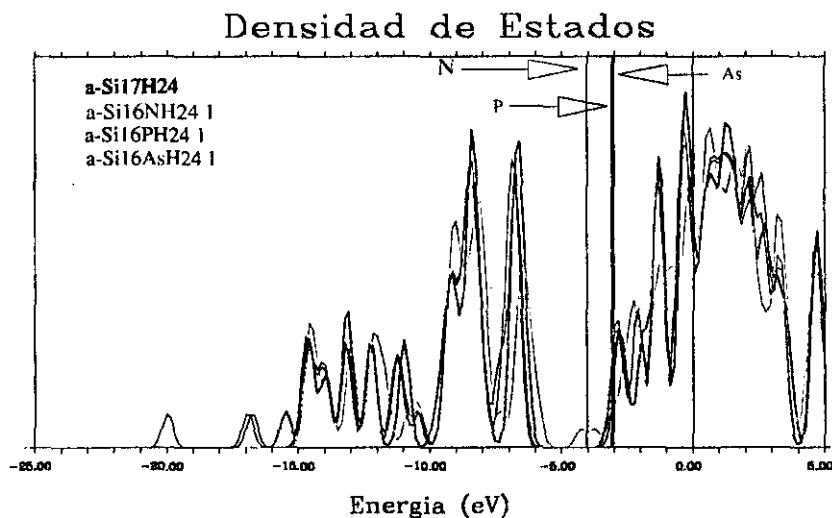


Figura 5.17: Gráfica DOS para los cúmulos  $a\text{-Si}_{17}\text{H}_{24}$ ,  $a\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}(1)$ ,  $a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}(1)$  y  $a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}(1)$ . La elección de los cúmulos como representativos es con base en la geometría de menor energía. El nivel de impureza se indica con una línea vertical para cada uno de los cúmulos, anterior a la línea que marca el cero de energía. El cúmulo contaminado con arsénico presenta el mayor valor en el ancho de la banda prohibida (3.80 eV). Los valores de los niveles de energía para las impurezas de nitrógeno, fósforo y arsénico son: -4.04 eV, -3.08 eV y -3.02 eV respectivamente. Los valores del HOMO\*, LUMO\* y ancho de la banda prohibida se dan en la tabla 5.9.

En la DOS del cúmulo contaminado con nitrógeno se observan dos estados dentro de la banda prohibida, de los cuales uno se deben a la propia impureza y el otro a enlaces sueltos (dangling bonds). Se empleó un valor de  $\sigma = 0.2$  como semiancho de la gaussiana.

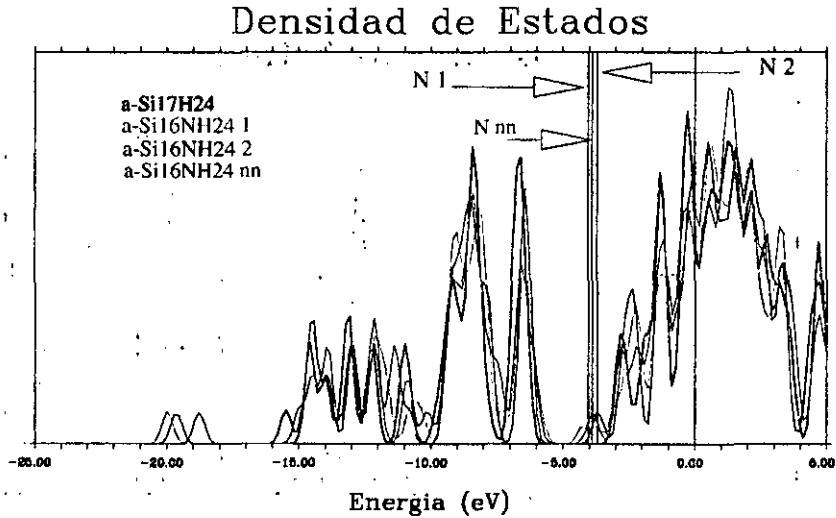


Figura 5.18: Gráfica DOS para los cúmulos  $\alpha$ -Si<sub>17</sub>H<sub>24</sub>,  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>(1),  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>(2) y  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>nn. El nivel de impureza se indica con una línea vertical para cada uno de los cúmulos, anterior a la línea que marca el cero de energía. En la DOS del cúmulo  $\alpha$ -Si<sub>16</sub>NH<sub>24</sub>(1) se observan dos estados dentro de la banda prohibida, de los cuales uno se deben a la propia impureza y el otro a enlaces sueltos (dangling bonds). Los valores de los niveles de energía para las impurezas en cada uno de los cúmulos en el orden en que se indican en la figura son: -4.04 eV, -3.69 eV y -3.89 eV. Los valores del HOMO\*, LUMO\* y ancho de la banda prohibida se presentan en la tabla 5.9. Se empleó un valor de  $\sigma = 0.2$  como semiancho de la gaussiana.

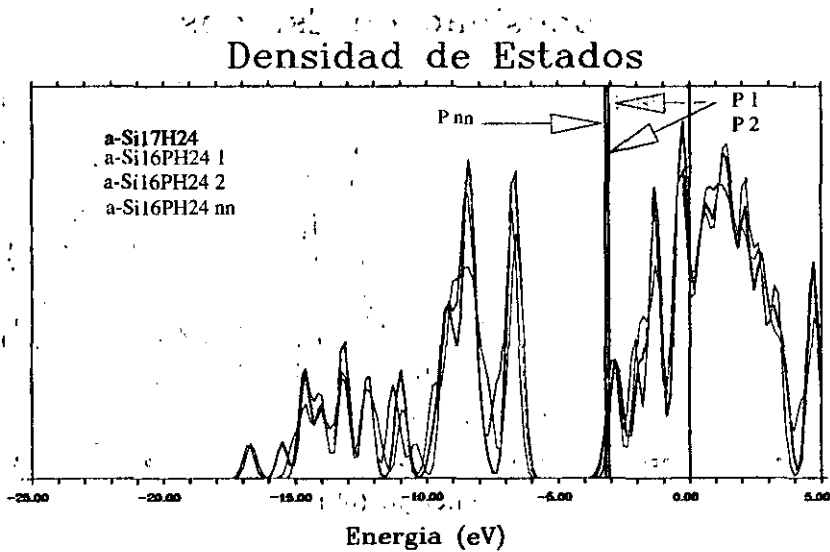


Figura 5.19: Gráfica DOS para los cúmulos  $a\text{-Si}_{17}\text{H}_{24}$ ,  $a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}(1)$ ,  $a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}(2)$  y  $a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}nn$ . El nivel de impureza se indica con una línea vertical para cada uno de los cúmulos, anterior a la línea que marca el cero de energía. Los valores de los niveles de energía de la impureza para cada uno de los cúmulos en el orden en que se presentan en la figura son:  $-3.08\text{ eV}$ ,  $-3.08\text{ eV}$  y  $-3.19\text{ eV}$ . Los valores del HOMO\*, LUMO\* y ancho de la banda prohibida se dan en la tabla 5.9. Se empleó un valor de  $\sigma = 0.2$  como semiancho de la gaussiana.

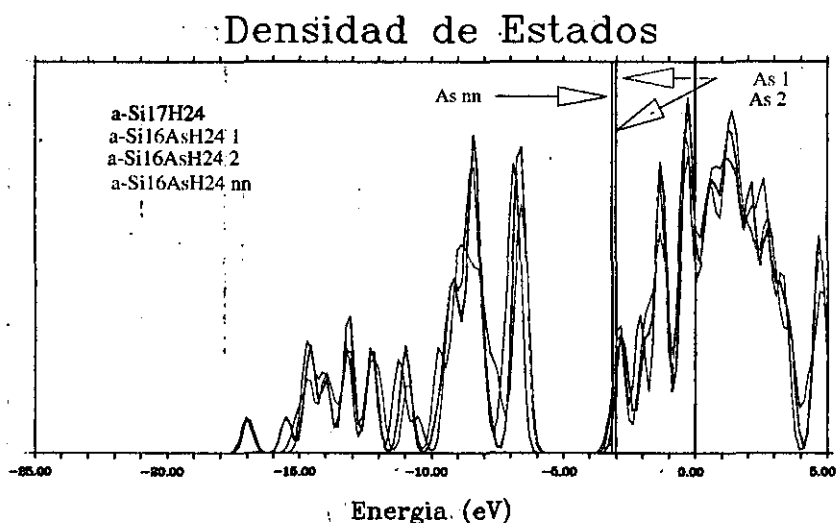


Figura 5.20: Gráfica DOS para los cúmulos,  $a\text{-Si}_{17}\text{H}_{24}$ ,  $a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}(1)$ ,  $a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}(2)$  y  $a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}nn$ . El nivel de impureza se indica con una línea vertical para cada uno de los cúmulos, anterior a la línea que marca el cero de energía. Los valores de los niveles de energía de la impureza para cada uno de los cúmulos en el orden en que se presentan en la figura son:  $-3.02$  eV;  $-3.02$  eV y  $-3.16$  eV. Los valores del HOMO\*, LUMO\* y ancho de la banda prohibida se dan en la tabla 5.9. Se empleó un valor de  $\sigma = 0.2$  como semiancho de la gaussiana.

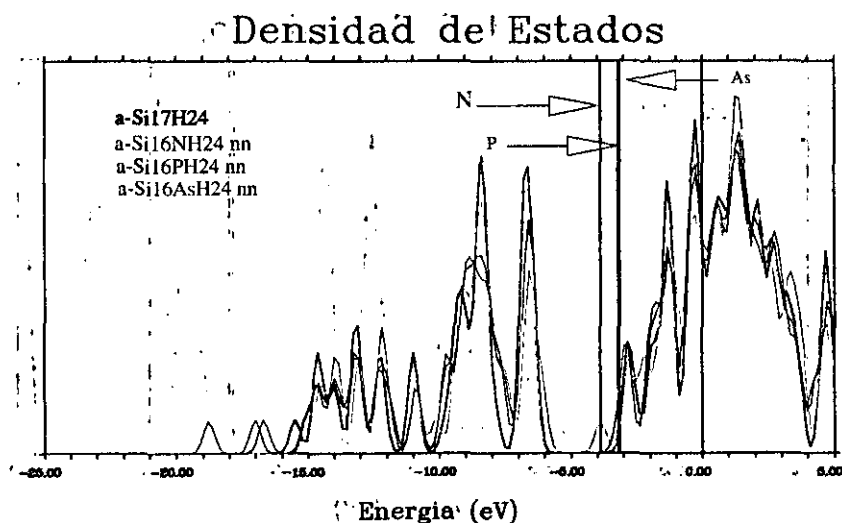
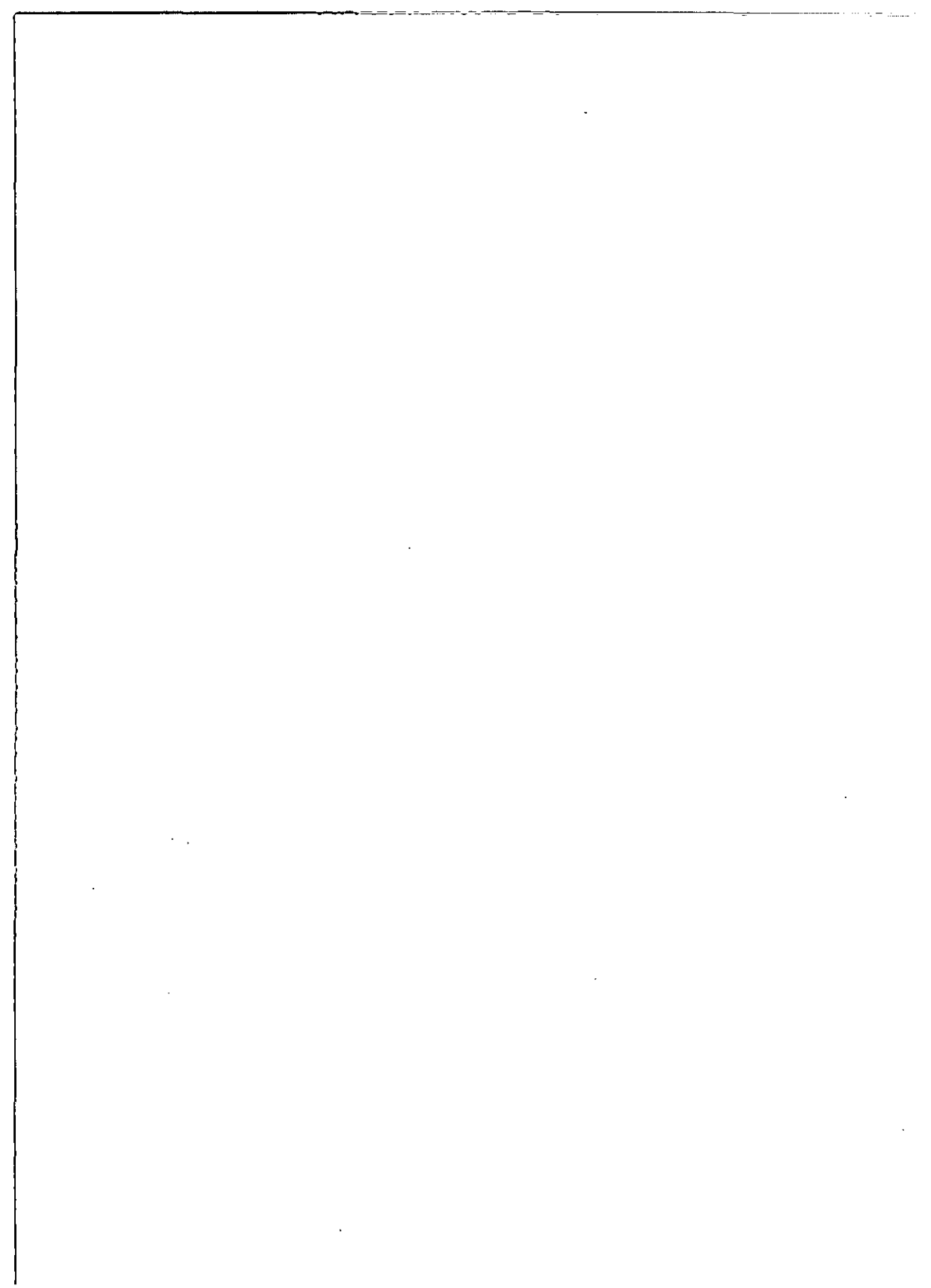


Figura 5.21: Gráfica DOS para los cúmulos  $a\text{-Si}_{17}\text{H}_{24}$ ,  $a\text{-Si}_{16}\text{NH}_{24}(nn)$ ,  $a\text{-Si}_{16}\text{PH}_{24}(nn)$  y  $a\text{-Si}_{16}\text{AsH}_{24}(nn)$ . El nivel de impureza se indica con una línea vertical para cada uno de los cúmulos, anterior a la línea que marcó el cero de energía. Los valores de los niveles de energía para cada uno de los cúmulos en el orden en que se presentan en la figura son:  $-3.89\text{ eV}$ ,  $-3.19\text{ eV}$  y  $-3.16\text{ eV}$ . El cúmulo contaminado con arsénico presenta el mayor valor en el ancho de la banda prohibida. Los valores del HOMO\*, LUMO\* y ancho de la banda prohibida se dan en la tabla 5.9.

Los niveles de impureza debidos al P y al As son de carácter donante pues a temperatura ambiente ( $k_B T \approx \frac{1}{40} \text{eV} = 0.025 \text{eV}$ ) se pueden promover los electrones de los niveles de impureza a la banda de conducción. Los niveles introducidos por el nitrógeno aparecen profundos [54] por lo que no son ni donantes ni aceptantes. Se empleó el factor de reescalamiento 0.360 dado en (5.1).

Los niveles introducidos por el fósforo y el arsénico en el cúmulo  $\alpha\text{-Si}_{16}\text{IH}_{24}$  aparecen como niveles donantes en concordancia con los valores presentados en la tabla 1.1 y en el trabajo de Nichols y Fong [55] quienes reportan que la energía del nivel donante del fósforo en  $\alpha\text{-Si:H}$  es alrededor de 0.2 eV y que para el arsénico es alrededor de 0.05 eV mayor que el del fósforo.





## Capítulo 6

# Conclusiones

Las conclusiones a las que se llegó en el presente trabajo son las siguientes:

1. La simetría de mínima energía en los cúmulos contaminados con P y As en las posiciones central y  $nn$  resultan ser del tipo  $C_{3v}$ , mientras que en el caso del cúmulo con el nitrógeno la posición de la impureza determina la geometría de mínima energía;  $C_s$  para la impureza en el centro y  $C_{3v}$  para la impureza en el sitio de un átomo primer vecino.
2. En todos los cúmulos estudiados las impurezas N, P y As introducen niveles de energía dentro de la banda prohibida. Siendo el nivel más energético el correspondiente al arsénico y el menos energético el introducido por la impureza de nitrógeno. El nivel debido al fósforo es intermedio a los dos anteriores tan sólo 0.02 eV por debajo del debido al arsénico.
3. Los niveles introducidos por las impurezas P y As, son niveles donantes, mientras el debido al nitrógeno por su profundidad puede tomarse como nivel profundo. Esto está en concordancia con los valores experimentales reportados en la tabla 1.1 y en las referencias [45, 46, 54, 55].
4. Los niveles de impureza cuando ésta se coloca en la posición  $nn$  son más profundos que los que presentan las mismas impurezas cuando se encuentran en la posición central.
5. El ancho de la banda prohibida se incrementa en los cúmulos contaminados en función del tamaño de la impureza, así el incremento menor (0.04 eV) es para la impureza de nitrógeno y el incremento mayor es cuando el arsénico es la impureza, con un incremento de 0.1 eV. El ancho de la banda prohibida cuando se contamina el cúmulo con fósforo es intermedio a los dos anteriores, muy cercano al arsénico.

6. En todos los cúmulos el ancho de la banda prohibida es menor para los que tienen la impureza en la posición  $nn$  en comparación a sus contrapartes con la impureza en el centro.
7. La longitud de enlace en las geometrías optimizadas permanece casi sin alteración para las impurezas de fósforo y arsénico. Esto es debido a que estas impurezas poseen radios covalentes comparables a los del silicio. En el caso del cúmulo contaminado con nitrógeno, prevalece la trivalencia del nitrógeno al enlazarse a tres silicios (con una distancia de equilibrio N-Si de 1.91 Å) y creando un enlace suelto (dangling bond) con el cuarto silicio (un incremento del 31.6% en la longitud de enlace inicial), mismo que introduce un estado adicional en la banda prohibida.
8. En las redes cristalinas con anillos de seis átomos, los orbitales  $s$  pueden formar un estado completamente antienlazante, teniendo un nodo en el centro de cada enlace. En cambio en las redes cristalinas de clatratos que tienen anillos de cinco átomos los orbitales  $s$  no pueden formar un estado antienlazante completo. Lo anterior origina que el estado más alto  $3s$  del  $Si_{46}$  (con 87% de anillos de cinco átomos) [52], tenga una energía menor que el correspondiente en  $c$ -Si, quedando por debajo del estado  $3p$  más bajo; dando lugar a una nueva banda prohibida entre los estados  $s$  y  $p$  [52]. Para el caso de estructuras amorfas, no se tiene reportada la comparación del efecto debida a la presencia de anillos de cinco y seis átomos.

# Bibliografía

- [1] W. E. Spear y P. G. Le Comber, *Solid State Commun*, **17**, 1193 (1975).
- [2] J. Meier, S. Dubail, J. Cuperus, U. Kroll, R. Platz, P. Torres, J. A. Anna Selvan, P. Pernet, N. Beck, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Kepper y A. Shah, *J. Non-Cryst. Solid*, 227-230 part B, 1250-1256, (1998).
- [3] F. Wooten, K. Winer y D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **54**, No.13, 1392-1395 (1985).
- [4] K. Tanaka y T. Shimizu, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, North-Holland: Amsterdam (1983).
- [5] M. H. Brodosky, *Amorphous Semiconductors*, Springer-Verlag: Berlin (1979).
- [6] D. Weaire y P. C. Taylor, in *Dynamical Properties of Solid*, editado por G. K. Horton y A. A. Maradudin, North-Holland: Amsterdam (1980).
- [7] D. E. Polk, *J. Non-Cryst. Solid*, **5**, 365-376 (1971).
- [8] J. D. Joannopoulos y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **7**, 2644 (1973).
- [9] A. A. Valladares y M. A. Mc Nelis, *comunicación privada*.
- [10] A. A. Valladares, A. Valladares, R. M. Valladares y M. A. Mc Nelis, *J. Non-Cryst. Solid*, **231**, 209-221 (1998).
- [11] *DMol, User Guide*, Month 1996, Molecular Simulation Inc., San Diego CA.
- [12] *InsightII, User Guide*, Month 1996, Molecular Simulation Inc., San Diego CA.
- [13] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, sixth edition, USA (1986).
- [14] J. R. Hook y H. E. Hall, *Solid State Physics*, John Wiley & Sons, second edition, Great Britain, (1991).
- [15] R. A. Levy, *Principles of Solid State Physics*, second printing, Academic Press, USA (1968).

- [16] J. P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, LIMUSA, México, D.F. (1996).
- [17] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, New York (1984). R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge Univ. Press, Great Britain (1991).
- [18] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge Univ. Press, Great Britain (1991).
- [19] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- [20] M. F. Thorpe, y D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1581 (1971).
- [21] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [22] N. F. Mott y E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, Oxford (1979).
- [23] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990).
- [24] R. G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press: Oxford (1989).
- [25] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, No. 3B 864-871 (1964).
- [26] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, No. 4A, 1133-1138 (1965).
- [27] R. M. Dreizler y E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Germany (1990).
- [28] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665-1668 (1985).
- [29] J. P. Perdew y W. Yue, *Phys. Rev. B*, **33**, 8800-8802 (1986).
- [30] S. H. Vosko, L. Wilk y M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [31] J. Andzelm, E. Wimmer, D. R. Salahub, "Spin Density Functional Approach to the Chemistry of Transition Metal Clusters: Gaussian-Type orbital Implementation", Eds. D. R. Salahub y M. Zerner, ACS Symposium ser. **394** (1989).
- [32] L. Versluis y T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3322 (1988).
- [33] U. von Bart y L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629-1642 (1972).
- [34] J. Baker, *J. Comp. Chem.* **7**, 385 (1986).
- [35] J. Baker, *J. Comp. Chem.* **13**, 240 (1992).
- [36] W. Schulke, *Philos. Mag. B* **43**, 451 (1981).
- [37] A. A. Valladares, F. Alvarez, Z. Liú, J. Sticht y J. Harris, *enviado para su publicación.* (1999).

- [38] R. Biswas, y D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **36**, 6434 (1987).
- [39] T. M. Hayes, J. W. Allen, J. L. Beeby y S. J. Oh, *Solid State Commun.* **56**, 953 (1985).
- [40] W. Y. Ching, D. J. Lam, C. C. Lin, *Phys. Rev. B* **21**, 2378 (1980).
- [41] C. C. Tsai, *Phys. Rev. B* **19**, 2041 (1979).
- [42] D. Liedich, E. Linhart, F. Niemann, H. W. Grueninger, R. Fischer, y R. R. Zeyfang, *J. Non-Cryst. Solids* **59 & 60**, 613 (1983).
- [43] M. Stutzmann, D. K. Biegelsen, y R. A. Street, *Phys. Rev. B* **35**, 5666 (1987).
- [44] D. Allan y J. D. Joannopoulos, *Topics in Applied Physics, The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II* 56, Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [45] R. A. Street y D. K. Biegelsen, *Topics in Applied Physics, The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II* 56, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [46] K. Takahashi y M. Konagal, *Amorphous Silicon Solar Cells*, North Oxford Academic, London (1986).
- [47] R. Zallen, *The Physics of amorphous solids*, John Wiley & Sons, USA (1983).
- [48] N. Mousseau y L. J. Lewis, *Phys. Rev. Lett.* **78**, No. 8, 1484-1487 (1997).
- [49] P. Mélinon, P. Kéghélian, X. Blase, J. Le Brusca y A. Perez, *Phys. Rev. B* **58**, 12 590 (1998).
- [50] R. P. Vasquez, A. Madhukar y A. R. Tanguay Jr., *J. Appl. Phys.* **58**, 2337 (1985).
- [51] R. P. Vasquez, R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov y T. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1004 (1992).
- [52] S. Saito y A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **51**, 2628 (1995).
- [53] J. R. Abelson, *EMIS Datareview RN=10690*, **8.3**, 273 (1988).
- [54] S. M. Pietruszko, K. L. Narasimhan y S. Guha, *Philos. Mag. B* **43**, No. 2 (1981).
- [55] C. S. Nichols y C. Y. Fong, *Phys. Rev B* **35**, 9360, (1987).
- [56] A. Nussbaum, *Teoría de Grupos Aplicada, para Químicos, Físicos e Ingenieros*, Reverté. España (1974).
- [57] J. Foresman y Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc. USA (1996).
- [58] S. Lundqvist y N. H., *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum Press, New York (1983).

The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the war. It is followed by a detailed account of the military operations in the West and the East. The author then discusses the political and economic conditions of the country and the impact of the war on the population. Finally, he offers his conclusions and recommendations for the future.

The author's analysis is thorough and well-researched. He provides a clear and concise summary of the events of the war and the state of the country. His conclusions are based on a deep understanding of the situation and are well-supported by the evidence. This report is a valuable contribution to the study of the war and the country's development.

In the West, the military operations have been successful in driving the enemy back to their original positions. The forces have shown great courage and determination in the face of adversity. The political and economic conditions are stable and the population is resilient. The war has had a positive impact on the country's development and the author believes that the future is bright.

The author's recommendations are practical and realistic. He calls for continued military and political cooperation and for the implementation of reforms to improve the country's economy and social conditions. He believes that these steps are necessary for the country to achieve long-term stability and prosperity.

# Apéndice A

## Abreviaciones empleadas

Algunas de las abreviaciones empleadas en este trabajo son las siguientes:

c-Si	Silicio Cristalino.
a-Si	Silicio Amorfo.
BV	Banda de Valencia.
BC	Banda de Conducción.
BP	Banda Prohibida.
RDF	Función de Distribución Radial ( <i>Radial Distribution Function</i> ).
CRN	Red Aleatoria Continua ( <i>Continous Random Network</i> ).
<i>nn</i>	Posición de un átomo primer vecino.
AOs	Orbitales atómicos.
MOs	Orbitales moleculares.
EXAFS	Estructura fina de la absorción de rayos-X extendida ( <i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i> ).
LCAO	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos ( <i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> ).
SCF	Campo Autoconsistente ( <i>Self Consistent Field</i> ).