

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Departament de Física Aplicada



Niveles de Impureza Hidrogenoides y Sub-bandas Eléctricas Bidimensionales en el Monoseleniuro de Indio de tipo n

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES
Nº Registre ...24414.....
DATA ...9-XII-05.....
SIGNATURA
i 19383551
Nº LIBIS:

29 ans.

Memoria presentada por
JUAN MARTINEZ PASTOR
para optar al grado de
DOCTOR EN FISICA

BIBLIOTECA
FACULTAD DE C. FISICAS
VALENCIA

UMI Number: U607720

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607720

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
Departament de Física Aplicada

D. ALFREDO SEGURA GARCIA DEL RIO, Profesor Titular de Física Aplicada de la Universitat de València,

CERTIFICA:

Que la presente memoria: *"Niveles de Impureza Hidrogenoides y Sub-bandas eléctricas Bidimensionales en Monoseleniuro de Indio de tipo n"* ha sido realizada bajo mi dirección en el Departament de Física Aplicada de la Universitat de València, por el licenciado en Física D. JUAN MARTINEZ PASTOR, y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Física.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presenta en la Universitat de València la referida Tesis Doctoral, firmando el presente certificado en

Burjassot, a 17 de Julio de 1990

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A Segura', written in a cursive style with a large loop at the end.

Fdo. Alfredo Segura García del Río

De forma especial quiero expresar mi agradecimiento a Alfredo Segura y a Andrés Cantarero, sin cuya inestimable colaboración la realización de este trabajo no habría sido posible.

No quiero dejar de mencionar a Miguel Andrés y Vicente Muñoz por su ayuda y estímulo a lo largo de estos años.

También me gustaría manifestar mi reconocimiento a todos los miembros del Departamento de Física Aplicada, por la acogida y compañerismo que me han brindado, tanto a los que ya estaban cuando llegué, como a las personas que se han ido incorporando más tarde.

*En mi larga vida he
aprendido una cosa: que toda nuestra
ciencia, comparada con la realidad es
primitiva e infantil y que, a pesar de
todo, es lo más valioso que tenemos.*

(A. Einstein)

A María Amparo

INDICE

INTRODUCCION	1
I. EL MONOSELENIURO DE INDIO	5
I.1. ESTRUCTURA CRISTALINA Y ESTRUCTURA DE BANDAS	6
I.2. PROPIEDADES OPTICAS. DINAMICA DE LA RED	15
I.3. PROPIEDADES DE TRANSPORTE	21
II. METODO EXPERIMENTAL	27
II.1. ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL INFRARROJO LEJANO	28
II.2. MEDIDAS ELECTRICAS: EFECTO HALL Y RESISTIVIDAD	35
III. PROPIEDADES OPTICAS ASOCIADAS A IMPUREZAS DADORAS	39
III.1. ESTADOS ELECTRONICOS ASOCIADOS A IMPUREZAS DADORAS	41
III.1.1. MODELOS HIDROGENOIDES EN LA APROXIMACION DE LA MASA EFECTIVA	41
III.1.2. CORRECCIONES AL MODELO HIDROGENOIDE	48

III.2. ABSORCION OPTICA POR EXCITACION DE ELECTRONES LIGADOS A IMPUREZAS DADORAS	55
III.2.1. SECCION EFICAZ DE ABSORCION Y FUERZA DE OSCILADOR	55
III.2.2. CALCULO DE LAS FUERZAS DE OSCILADOR DE LAS TRANSICIONES ELECTRONICAS EN UN SEMICONDUCTOR ANISOTROPO	63
III.3. MECANISMOS DE INTERACCION QUE AFECTAN A LA LINEA DE ABSORCION	68
III.3.1. ENSANCHAMIENTO DE LA LINEA DE ABSORCION DEBIDO A INTERACCION CON FONONES ACUSTICOS	68
III.3.2. ENSANCHAMIENTO DE LA LINEA DEBIDO A INTERACCION ENTRE IMPUREZAS	78
III.3.3. ENSANCHAMIENTO DE LA LINEA DEBIDO A INTERACCION CON CAMPOS ELECTRICOS INTERNOS EN UN SEMICONDUCTOR COMPENSADO	89
APENDICE III.A. FUNCIONES $f_{lm}(A)$ DE DEVERIN	97
APENDICE III.B. FUNCIONES $Z_{lm}(\alpha)$ DE LA TEORIA DE GERLACH & POLLMANN	99
APENDICE III.C. PARAMETRIZACION DE LAS ENERGIAS DE LOS ESTADOS $1\Sigma^+_g$, $1\Sigma^+_u$ Y $1\Pi^+_u$ DE LA MOLECULA H_2	101
IV. ABSORCION OPTICA POR IMPUREZAS DADORAS EN EL InSe DE TIPO N	103
IV.1. ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL INFRARROJO LEJANO SOBRE InSe	105
IV.1.1. SELENIURO DE INDIO NO DOPADO	110
IV.1.2. MUESTRAS DOPADAS CON BAJO CONTENIDO DE ESTAÑO	118

Indice

IV.1.3. MUESTRAS DOPADAS CON ALTO CONTENIDO EN ESTAÑO	131
IV.1.4. MUESTRAS DOPADAS CON SILICIO	137
IV.1.5. MUESTRAS DOPADAS CON OTRAS IMPUREZAS DEL GRUPO IV DE LA TABLA PERIODICA	142
IV.2. DISCUSION: MODELO DE IMPUREZAS HIDROGENOIDES EN EL InSe DE TIPO N	144
IV.2.1. LINEAS DE ABSORCION MAS INTENSAS OBSERVADAS EN EL InSe DE TIPO N: TRANSICIONES ELECTRONICAS DEL ESTADO FUNDAMENTAL AL PRIMER ESTADO EXCITADO	144
IV.2.2. TRANSICIONES ELECTRONICAS A LOS SIGUIENTES ESTADOS EXCITADOS	153
IV.2.3. ABSORCION POR PARES DE ATOMOS DADORES EN EL InSe CON ALTO CONTENIDO DE IMPUREZAS DADORAS	161
IV.2.43. VARIACION DE LOS PARAMETROS ESPECTRALES ASOCIADOS A LAS LINEAS DE ABSORCION ELECTRONICAS CON LA CONCENTRACION DE IMPUREZAS Y CON LA TEMPERATURA	167
V. ELECTRONES TRIDIMENSIONALES Y BIDIMENSIONALES. MECANISMOS DE DISPERSION	181
V.1. ECUACION DE BOLTZMANN	182
V.2. ELECTRONES TRIDIMENSIONALES: DISPERSION	188
V.2.1. PROBABILIDAD DE DISPERSION	188
V.2.2. MECANISMOS DE DISPERSION	190
V.3. ELECTRONES BIDIMENSIONALES	197
V.3.1. PROPIEDADES PARTICULARES DEL GAS BIDIMENSIONAL	197

Indice

V.3.2. SUB-BANDAS DE ENERGIA BIDIMENSIONALES	201
V.3.3. MECANISMOS DE DISPERSION	205
VI. ESTUDIO DEL TRANSPORTE ELECTRONICO EN EL InSe DE TIPO N	215
VI.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES	216
VI.1.1. MUESTRAS RECOCIDAS: RELAJACION	216
VI.1.2. MEDIDAS DE EFECTO HALL POR ENCIMA DE TEMPERATURA AMBIENTE	221
VI.1.3. RESISTIVIDAD PARALELA AL EJE c : ANISOTROPIA	230
VI.2. DISCUSION	233
VI.2.1. READECUACION DEL MODELO TRIDIMENSIONAL. LIMITACIONES	233
VI.2.2. UN MODELO BIDIMENSIONAL PARA EL InSe	246
VI.2.3. APLICACION A MUY BAJA TEMPERATURA	264
VI.2.4. APLICACION A TEMPERATURAS INTERMEDIAS	271
VI.2.5. APLICACION A ALTA TEMPERATURA	274
VI.2.6. ANISOTROPIA	280
APENDICE VI.A. PROGRAMA MOVPOLAR	284
APENDICE VI.B. PROGRAMA M2DFON	296
APENDICE VI.C. PROGRAMA MOV2DIN	300
APENDICE VI.D. PROGRAMA TAKADA	308
CONCLUSIONES	313
BIBLIOGRAFIA	319

INTRODUCCION

En la mayoría de los semiconductores, el tipo de conducción (n o p) y las propiedades de transporte vienen determinados por pequeños contenidos de átomos de impureza. Ello es debido a la existencia de un tipo de impurezas, llamadas hidrogenoides, cuya energía de ionización es muy pequeña, de unos pocos a unas pocas decenas de meV.

En los semiconductores del grupo IV (Si, Ge), para los cuales las tecnologías de preparación están muy desarrolladas, es posible controlar con gran precisión sus propiedades de transporte a partir del contenido de impurezas añadido, al no existir apenas defectos nativos que sean dadores o aceptores. El problema se complica al pasar a los semiconductores compuestos III-V o II-VI en los que existen defectos nativos electricamente activos que no están aún bien caracterizados.

En el caso de los semiconductores laminares III-VI, grupo al que pertenece el Seleniuro de Indio (InSe), objeto de nuestro estudio, la complejidad del problema alcanza niveles muy altos por existir, por una parte, más defectos nativos puntuales y más posiciones cristalinas no equivalentes y, por otra, por existir defectos extensos (de apilamiento) con influencia decisiva en las propiedades de transporte. El objetivo de este trabajo es contribuir a la comprensión de la naturaleza de los defectos nativos e impurezas dadoras en el InSe de tipo n.

Este trabajo puede, pues, dividirse en dos grandes bloques:

- 1) Estudio de los defectos puntuales que dan origen a niveles electrónicos hidrogenoides (sean nativos o asociados a impurezas añadidas intencionadamente). Dicho estudio se aborda mediante la técnica de espectroscopía por transformada de Fourier en el infrarrojo lejano. Nuestro objetivo será proponer un modelo de estructura electrónica para dichos niveles basándonos en la teoría de los niveles hidrogenoides en semiconductores uniaxiales.

2) Estudio de los defectos extensos, que dan lugar a estados electrónicos localizados en la dirección del eje de anisotropía y extendidos en la dirección de las capas, es decir, a sub-bandas eléctricas bidimensionales. Dicho estudio se aborda a partir de la influencia de dichos defectos en las propiedades de transporte del InSe. Nuestro objetivo será proponer un modelo de dichos defectos que nos permita describir los niveles electrónicos asociados a ellos (determinando su energía y función de ondas) para poder determinar las movilidades electrónicas bidimensionales y evaluar así, cuantitativamente, su influencia en las propiedades de transporte del InSe.

El capítulo I resume buena parte de los resultados y estudios llevados a cabo en el InSe, en lo que respecta a su estructura cristalina, estructura de bandas, propiedades ópticas, dinámica de la red y propiedades de transporte.

En el capítulo II se explican las bases de la espectroscopía por transformada de Fourier, así como las características del aparato utilizado y el tipo de medidas realizadas mediante esta técnica. También se resume la preparación de las muestras y el sistema utilizado para la caracterización eléctrica llevada a cabo en este trabajo.

El capítulo III nos proporciona la base teórica para analizar las transiciones ópticas de electrones ligados a impurezas hidrogenoides dadoras, en lo que respecta a las energías de tales transiciones, a las funciones de onda de los estados ligados, a la intensidad de absorción observada y a la forma de las líneas de absorción reales. Es de destacar la obtención de las fuerzas de oscilador y de las intensidades de absorción de tales transiciones, en la aproximación de Gerlach y Pollmann [1975a], con objeto de dar cuenta de las que obtendremos experimentalmente.

En el capítulo IV se exponen las medidas realizadas mediante espectroscopía de transformada de Fourier en una serie de muestras de InSe dopado con diferentes tipos de impurezas y con distinta concentración de éstas. El análisis de estas medidas se ha llevado a cabo según las consideraciones teóricas del capítulo III.

En el capítulo V se dan las bases teóricas para el análisis de las propiedades de transporte, tanto de electrones tridimensionales, como de electrones bidimensionales localizados en sub-bandas eléctricas. También se incluye un resumen de las propiedades particulares de un gas bidimensional,

así como de las funciones de onda de tales electrones localizados en una zona cuasi bidimensional.

En el capítulo VI se muestran las medidas de efecto Hall realizadas en muestras de InSe dopado con diferentes concentraciones de Sn (0.01, 0.03, 0.1, 1, 3 %) en la zona de alta temperatura (300-600 K), medidas de efecto Hall a baja temperatura (30-300 K), en muestras de bajo contenido de estaño recocidas durante media hora a 300 °C y medidas de resistividad paralela al eje c en la zona de alta temperatura (300-700 K). En la segunda parte de este capítulo se dá forma a un modelo que incluye electrones bi- y tridimensionales, con el objeto de dar cuenta de las propiedades de transporte en el InSe de tipo n en todo el rango de temperatura (4-700 K). El modelo propuesto se ha aplicado por separado en distintos rangos de temperatura, con el objeto de dar cuenta de las medidas eléctricas realizadas en este trabajo, así como de resultados anteriores [Marí, 1988; Segura *et al.*, 1984].

CAPITULO I

EL MONOSELENIURO DE INDIO

I.1. ESTRUCTURA CRISTALINA Y ESTRUCTURA DE BANDAS

I.2. PROPIEDADES OPTICAS. DINAMICA DE LA RED

I.3. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

I.1. ESTRUCTURA CRISTALINA Y ESTRUCTURA DE BANDAS

ESTRUCTURA CRISTALINA

El monoseleniuro de indio (InSe) es uno de los representantes de los calcogenuros metálicos MC (M = Ga, In; y C = S, Se, Te). La estructura cristalina típica de estos compuestos es fuertemente anisótropa, constituida por láminas bidimensionales en el interior de las cuales los enlaces son fuertes, mientras que las láminas están débilmente ligadas entre sí por fuerzas de tipo Van der Waals.

En el plano de la lámina el InSe exhibe una estructura hexagonal, al igual que el grafito, en la que los átomos de indio y de selenio se alternan, tal y como se puede ver en la figura I.1. Según la dirección perpendicular a dichas láminas (figura I.2), se observa que cada una de éstas es producto de la unión de dos de tales redes hexagonales, cuya cohesión está asegurada a través de los enlaces covalentes In-In.

Cada átomo de indio forma enlace con tres átomos de selenio y otro de indio, completando así su octete, mientras que cada átomo de selenio sólo forma enlace con tres átomos de indio. Al ser el selenio más electronegativo que el indio, completará su capa de valencia con dos electrones s.

Ya hemos dicho que la cohesión entre láminas es debida a fuerzas de tipo Van der Waals, cuyo origen es la fluctuación de la nube electrónica de una lámina que induce un dipolo con la lámina adyacente, dando lugar a una fuerza atractiva entre ambas. Esta fuerza es muy débil, variando con la distancia entre láminas d como d^{-7} . El apilamiento de una lámina sobre otra se hace siempre de forma compacta, es decir, cada uno de los átomos de selenio se encuentra siempre en el baricentro del triángulo formado por los tres átomos de selenio de la lámina siguiente. Esta condición puede dar lugar a la existencia de cuatro politipos diferentes (cuatro formas distintas de secuencias de apilamiento) para los compuestos MC: β , ϵ , γ y δ , que se muestran en la figura I.4.

De estos politipos solamente se han observado claramente tres en el InSe [Chevy, 1981]: β , ϵ y γ , aunque la secuencia de apilamiento más común en el InSe es el γ , siendo prácticamente el único en la casi totalidad de los cristales crecidos por el método de Bridgmann, mediante el que se han preparado todos los cristales utilizados en este trabajo. En este tipo de cristales también se ha encontrado una pequeña proporción del politipo ϵ , detectada por difracción de electrones [De Blasi *et al.*, 1986]. Es más probable encontrar este politipo en los cristales de InSe debido a su forma de apilamiento, más parecida al γ , que los otros dos (ver figura I.4).

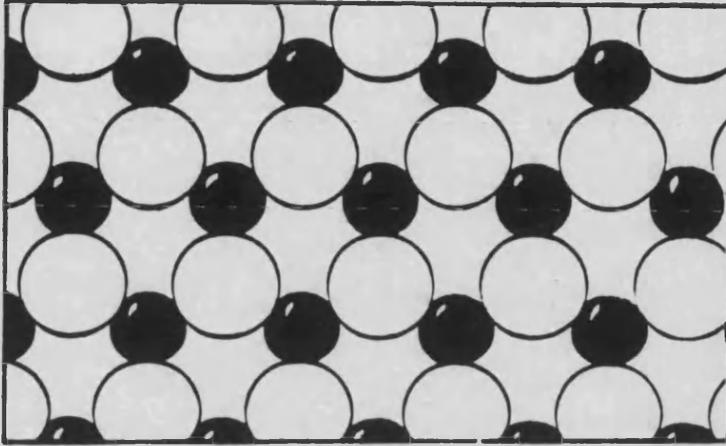


FIGURA I.1. Red hexagonal de los átomos de indio (en negro) y de selenio (en blanco) según el plano [001] [Chevy, 1981].

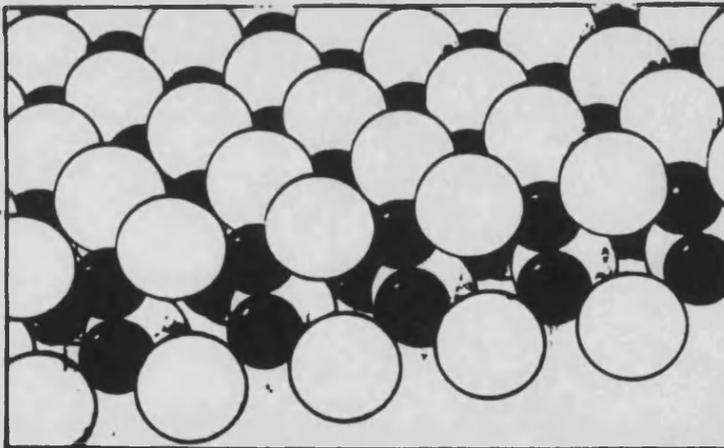


FIGURA I.2. Estructura de una lámina de InSe: dos planos de átomos de selenio separados por dos planos de átomos de indio. El enlace covalente In-In asegura la cohesión de las semi-láminas inferior y superior [Chevy, 1981].

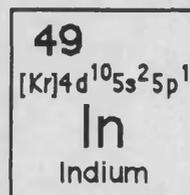
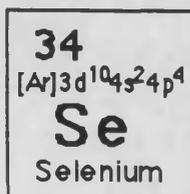


FIGURA I.3. Configuración electrónica de los átomos de indio y de selenio neutros.

La diferencia en la energía total de ambas estructuras, ϵ y γ , es tan pequeña que hace probable la existencia de un gran número de defectos de apilamiento en los cristales laminares.

La estructura cristalina del tipo γ pertenece al grupo espacial R3m, siendo una celdilla primitiva la representada en la figura I.5. Esta celdilla es un prisma oblicuo, cuya sección en el plano de las láminas es un rombo y sus parámetros son [Chevy, 1981; Jouanne *et al.*, 1987]:

$$\begin{aligned}a &= b = 4.002 \text{ \AA} \\ \alpha &= \angle(a,b) = 60^\circ \\ \gamma &= \angle(c,(a,b)) = 105.5^\circ\end{aligned}$$

Otra celdilla primitiva es la romboédrica con parámetros $a = b = c = 8.76 \text{ \AA}$ y $\alpha = 26.4^\circ$. Sin embargo, también podemos elegir una celdilla no primitiva que se extienda, a lo largo del eje c , sobre tres láminas, tal y como se representó en la figura I.4. Esta celdilla es hexagonal y pone en evidencia el eje de orden 3 del cristal del tipo γ . Es fácil comprobar que los parámetros de esta celdilla son ahora $a = b = 4.002 \text{ \AA}$, $c = 24.946 \text{ \AA}$ y $\alpha = \angle(a,b) = 120^\circ$ [Chevy, 1981]. Las distancias interatómicas dentro de las láminas son [Chevy, 1981] (siguiendo la notación de la figura I.5):

$$\begin{aligned}\text{In}(1) - \text{In}(2) &= 2.7696 \text{ \AA} \\ \text{In}(1) - \text{Se}(1) &= 2.6335 \text{ \AA} \\ \text{In}(2) - \text{Se}(2) &= 2.6259 \text{ \AA} \\ \text{Se}(1) - \text{Se}(2) &= 5.2808 \text{ \AA}\end{aligned}$$

mientras que la distancia entre los selenios de dos láminas consecutivas es:

$$\text{Se}(1) - \text{Se}(2) = 3.8140 \text{ \AA}$$

y el espacio entre láminas es de 3.0345 \AA . De tales distancias se observa que la unidad básica Se-In-In-Se no es simétrica, ya que la distancia In(1)-Se(1) es un 0.3 % superior a la In(2)-Se(2), superior a la precisión de las medidas.

También es interesante observar que la distancia inter-lámina Se(1)-Se(2) es inferior al doble del radio de Van der Waals del selenio, por lo que se puede esperar un solapamiento de las funciones de onda entre láminas sucesivas.

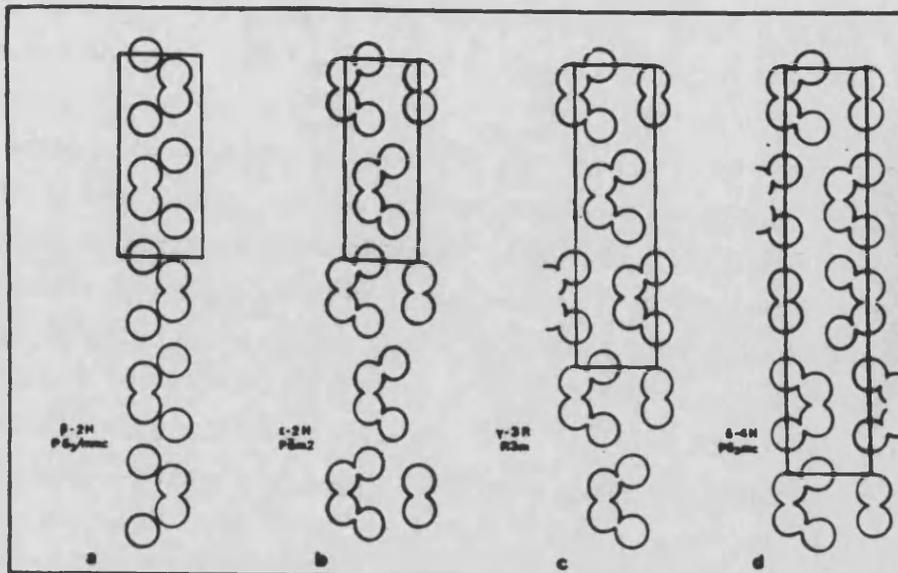


FIGURA I.4. Representación de los cuatro poltipos del InSe, así como la celdilla primitiva correspondiente, salvo en el caso del tipo γ que es la celdilla hexagonal. También se detalla el grupo espacial al que pertenece cada tipo [Chevy, 1981].

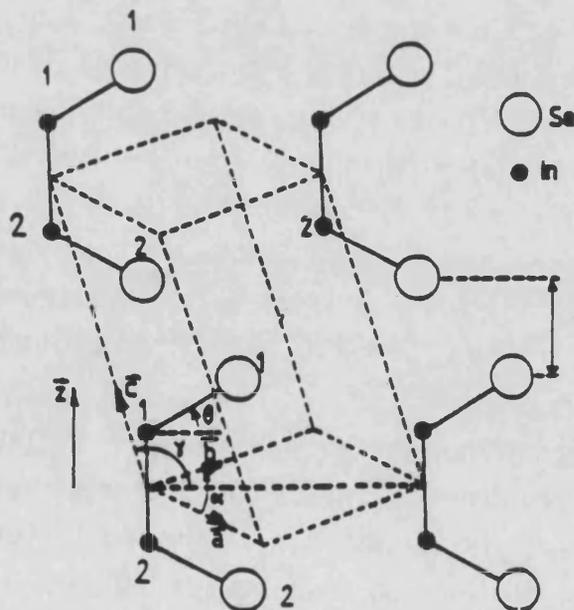


FIGURA I.5. Representación de una celdilla primitiva en forma de prisma oblicuo en el InSe de tipo γ , cuya base es paralela a los planos de las láminas [Jouanne *et al.*, 1987].

Ya hemos dicho que las muestras utilizadas en este trabajo proceden de lingotes de InSe crecido por el método de Bridgmann-Stockbarger. En este método, el indio y el selenio se meten en una ampolla de cuarzo de alta pureza, a la que se le hace un vacío del orden de 10^{-5} Torr antes de sellarla. La mezcla se funde lentamente para homogeneizarla y después se pasa al horno de crecimiento, en el que se hace desplazar la ampolla a lo largo de un gradiente de temperatura muy lentamente, de tal forma que la fase solidificada va aumentando poco a poco (alrededor de 1 mm/hora) respecto a la fase líquida. Este método permite obtener lingotes monocristalinos del orden de 6 cm de longitud y 1.4 cm de diámetro. Según el diagrama de fases del InSe, establecido por Likforman [1978], para poder obtener In_1Se_1 a partir de la fase líquida, la mezcla inicial debe contener un exceso de indio. En la mayoría de los cristales preparados por Chevy [1981] la mezcla inicial tiene una composición $\text{In}_{1.12}\text{Se}_{0.88}$. Los cristales utilizados en este trabajo, dopados con diferentes proporciones de Sn también los ha preparado Chevy, pero a partir de una mezcla inicial de composición $\text{In}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$.

ESTRUCTURA DE BANDAS

Cany *et al.* [1977] calcularon la primera estructura de bandas del InSe mediante el método LCAO y dentro de una aproximación bidimensional. Muy poco después, Bourdon *et al.* [1988] obtuvieron una estructura de bandas tridimensional por el método de los pseudopotenciales, a la que siguió la de Robertson [1979], deducida por el método LCAO. Todas estas estructuras de bandas daban el mismo orden y misma atribución a las bandas de energía superiores a la de valencia. Todas ellas coincidían en la naturaleza indirecta de la absorción fundamental en el InSe. Por el contrario, las dos primeras daban un mínimo de la banda de conducción en el punto Γ de la primera zona de Brillouin (representada en la figura 1.6 para los politipos β y ϵ) y un máximo de la banda de valencia en diferentes posiciones de dicha zona, mientras que la tercera daba el máximo de la banda de valencia en el punto Γ y el mínimo de la banda de conducción en M.

Posteriormente, Piacentini *et al.* [1979] y Depeursinge [1981] introdujeron diversos refinamientos en los cálculos anteriores. Los primeros calcularon la estructura de bandas por el método LCAO incluyendo la interacción spin-órbita, que tiene un efecto apreciable en el InSe. El segundo utilizó el método de los pseudopotenciales para calcular simultáneamente las estructuras del GaS, GaSe e InSe, imponiendo que los potenciales del selenio y del galio eran idénticos en los diferentes compuestos en los que están presentes, lo que reduce el número de parámetros ajustables.

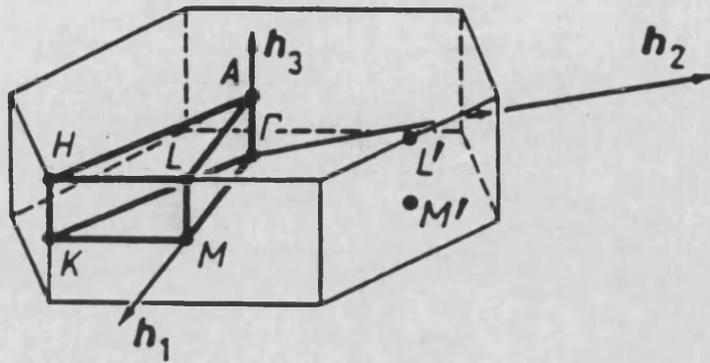


FIGURA I.6. Primera zona de Brillouin del InSe de tipo β y ϵ [Doni *et al.*, 1979].

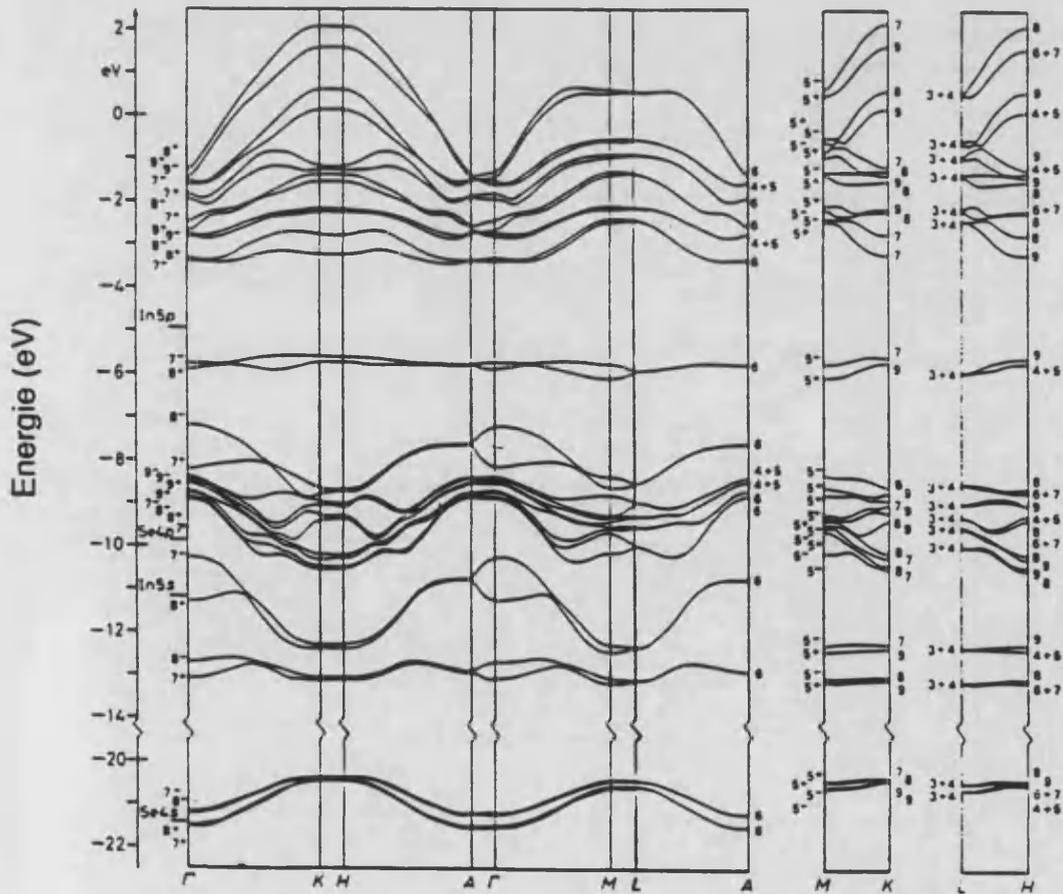


FIGURA I.7. Estructura de bandas del InSe de tipo β , calculada por Piacentini *et al.* [1979] por el método LCAO, teniendo en cuenta la interacción espín-órbita.

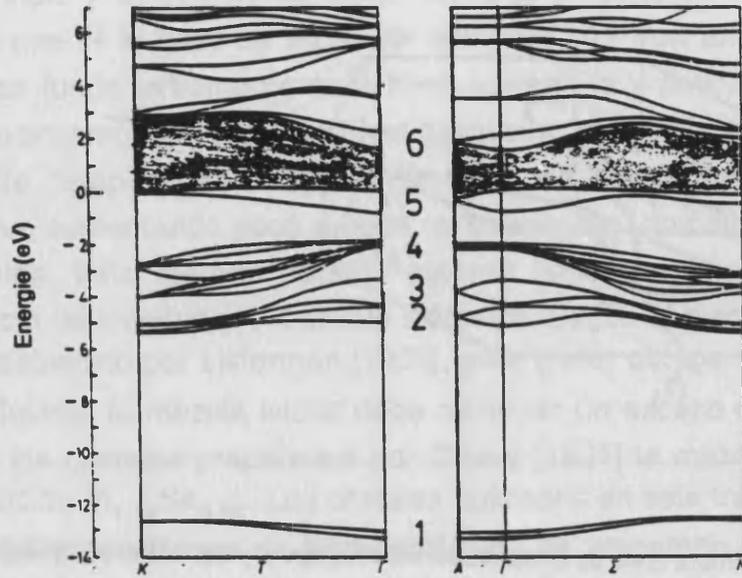


FIGURA I.8. Estructura de bandas del InSe de tipo ϵ , calculada por Depeursinge [1981] por el método de los pseudopotenciales.

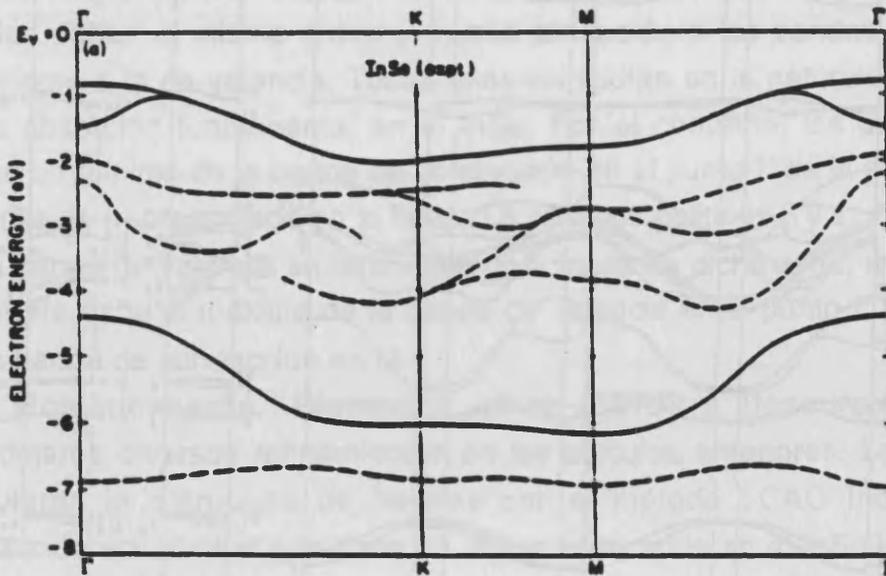


FIGURA I.9. Curvas de dispersión experimentales, obtenidas por Larsen *et al.* [1977] a través de medidas de fotoemisión resuelta angularmente.

Piacentini *et al.* calcularon la estructura de bandas, mostrada en la figura I.7, en el InSe de tipo β , mientras que Deupersinge (figura I.8) lo hizo sobre el InSe de tipo ϵ . La diferencia más acusada entre ambas estructuras es la no existencia de separación entre las curvas del grupo 4 de la figura I.8, debido a que no tiene en cuenta la interacción spin-órbita, mucho más importante en el InSe que en el GaSe o GaS por la mayor masa de los átomos constituyentes.

Podemos suponer que los resultados serían muy parecidos si el cálculo se hubiera hecho con el politipo γ , para el que no se ha hecho ningún cálculo, debido a la similitud de sus estructuras cristalinas, mucho más acusada entre el ϵ -InSe y el γ -InSe. La diferencia más notable sería que la altura de la primera zona de Brillouin, el doble que la del InSe- ϵ , que haría disminuir a la mitad el número de bandas a lo largo de k_z .

En la figura I.9 se muestran las curvas de dispersión de Larsen *et al.* [1977], obtenidas por fotoemisión resuelta angularmente, que parecen confirmar que el máximo de la banda de valencia se encuentra sobre el punto Γ , centro de la primera zona de Brillouin.

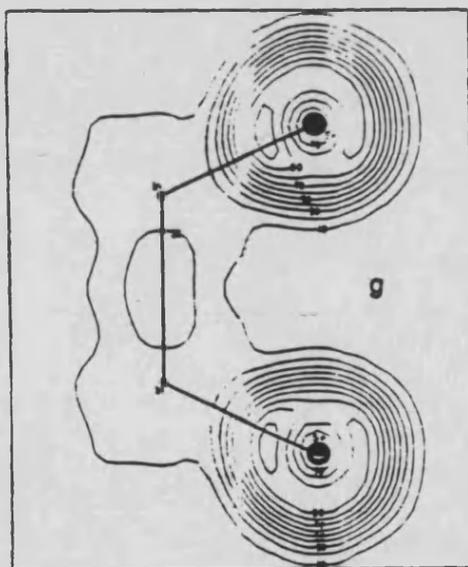


FIGURA I.10. Densidad electrónica total de la banda de valencia, según el cálculo de Piacentini *et al.* [1979].

En cuanto a la distribución de la densidad electrónica en el InSe, podemos destacar que los electrones están concentrados fundamentalmente sobre las posiciones aniónicas del selenio, tal y como se puede observar en la figura I.10. Esta distribución electrónica da un marcado carácter iónico al compuesto, que hace que las bandas de valencia del InSe sean muy

próximas a los niveles atómicos y, por tanto, que haya poca dispersión en las curvas $E(\vec{k})$.

Portal *et al.* [Portal *et al.*, 1980; Nicholas *et al.*, 1982; Kress-Rogers *et al.*, 1982] han determinado la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción, mediante medidas de resonancia ciclotrónica, resultando $m_{\perp}^* = 0.14 m_0$ y $m_{\parallel}^* = 0.081 m_0$, para las direcciones perpendicular y paralela al eje c , respectivamente.

I.2. PROPIEDADES OPTICAS. DINAMICA DE LA RED

PROPIEDADES OPTICAS

Piacentini *et al.* [1979] realizaron también medidas ópticas con el objeto de verificar los resultados de su estructura de bandas calculada. La figura I.11 muestra el espectro de reflectividad entre 0 y 7 eV, en la que se pueden observar los diferentes puntos singulares. En la figura I.12 se detalla el espectro de absorción entre 0 y 3 eV, con luz polarizada en la dirección perpendicular al eje c. De esta gráfica se observa que el frente de absorción fundamental (energía del gap) es del orden de 1.3 eV a temperatura ambiente y corresponde a la transición entre el máximo de la banda de valencia, de simetría casi enteramente p_z , y el mínimo de menor energía de la banda de conducción, de simetría s. Por tener idéntica simetría (para la variable z) la transición será prohibida en primera aproximación para polarización perpendicular a c y permitida en la dirección de c, ya que la interacción spin-órbita, al mezclar los orbitales p_x , p_y y p_z , levanta parcialmente esta prohibición. Esta transición se dice, entonces, que es una transición "débilmente permitida", lo que explica que el coeficiente de absorción sea un orden de magnitud inferior ($\alpha_g \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) que en otros semiconductores de gap directo ($\alpha_g \approx 10^4\text{-}10^5 \text{ cm}^{-1}$) o que en el InSe para luz polarizada según el eje c, como se puede apreciar en la figura I.13, procedente de las medidas de Piccioli *et al.* [1981].

Los dos frentes de absorción siguientes en 2.5 y 3 eV corresponden a transiciones entre niveles de simetría $p_{x,y}$ de la banda de valencia y la banda de conducción, lo que las hace permitidas en polarización E \perp c, haciendo que el valor del coeficiente de absorción aumente enormemente. La separación de 0.4 eV entre estas dos transiciones es debida enteramente a la interacción espín-órbita. El segundo frente de absorción (E=2.5 eV) muestra, al igual que el primero (E=1.3 eV), un carácter excitónico a baja temperatura, aunque de menor intensidad que este último. Para resumir, la figura I.14 nos muestra un esquema de las posibles transiciones electrónicas entre 0 y 3 eV, a partir de la estructura de bandas de Piacentini *et al.* [1979].

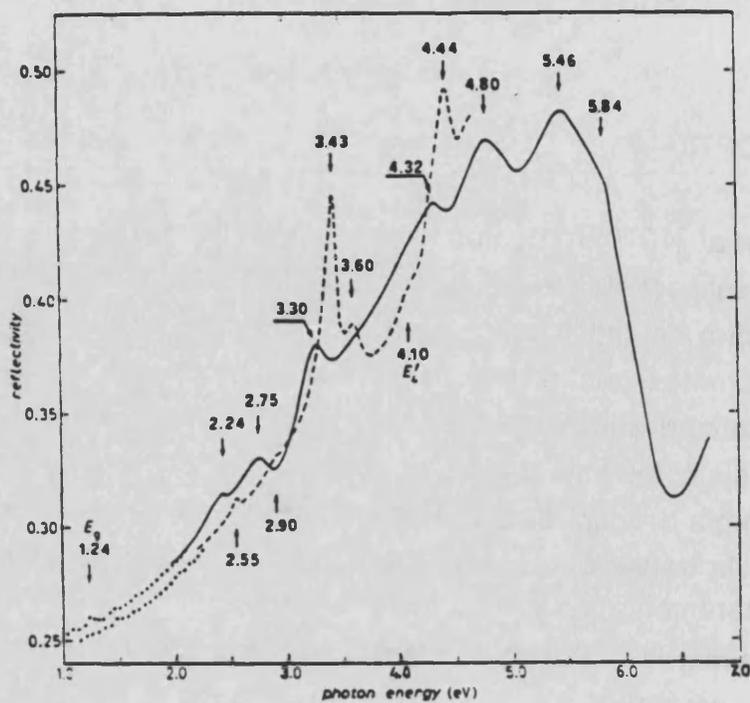


FIGURA I.11. Espectro de reflectividad del InSe a temperatura ambiente (---) y a 4.2 K (- -), obtenido por Piacentini *et al.* [1979].

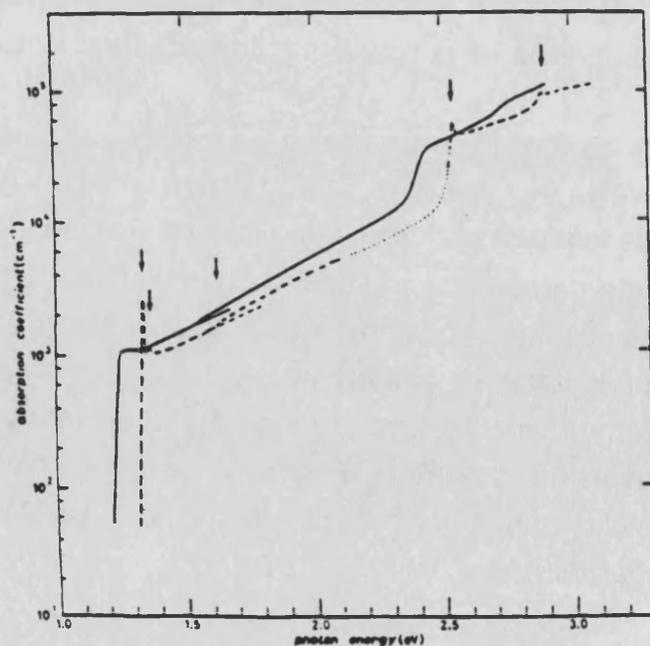


FIGURA I.12. Coeficiente de absorción del InSe con polarización E_{1c}, medida a temperatura ambiente (---) y a 4.2 K (- -), obtenido por Piacentini *et al.* [1979].

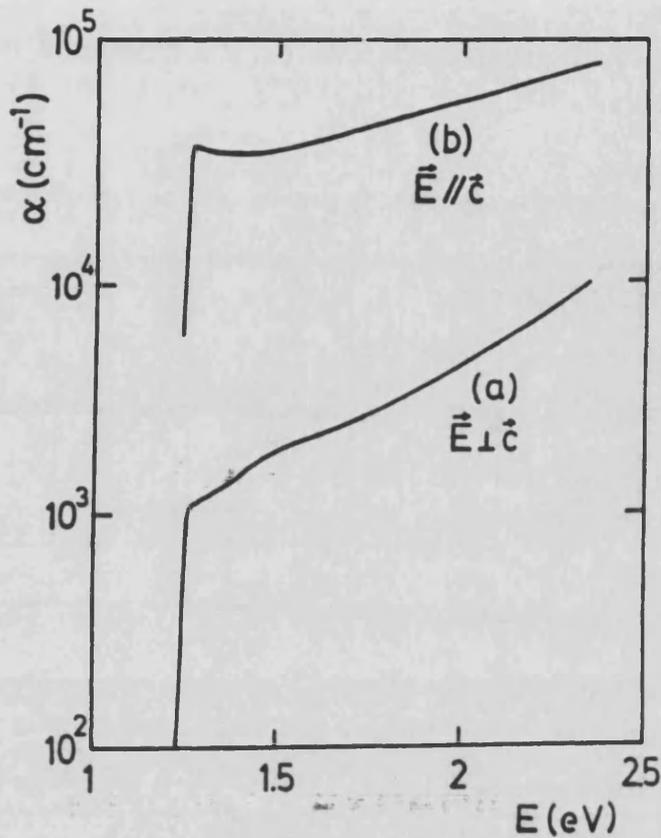


FIGURA I.13. Coeficiente de absorción en el InSe a 300 K, medido por Piccioli *et al.* [1981], para luz polarizada perpendicularmente al eje c (a) y según este eje (b).

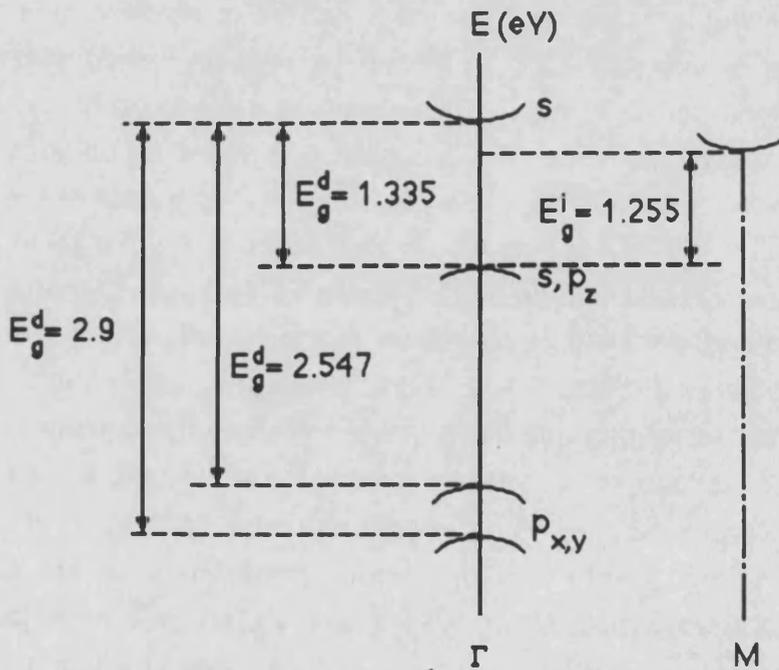


FIGURA I.14. Esquema de los diferentes frentes de absorción, junto con la simetría de los niveles correspondientes. Los valores de energía indicados son los hallados para 4 K, salvo E_g^i que está dado para 90 K.

DINAMICA DE LA RED

La tabla I.1 resume las características de los diferentes modos de vibración propios del InSe- γ .

TABLA I.1. Características de los modos de vibración propios del InSe- γ [Wieting *et al.*, 1972]

REPRESENTACION IRREDUCIBLE	NUMERO DE MODOS ACUSTICOS	NUMERO DE MODOS OPTICOS	ACTIVIDAD	DIRECCION DE LA VIBRACION	ATOMOS	PROPIEDADES DE SIMETRIA
A_1	1	3	I+R	Eje c	In+Se	$z; z^2, x^2+y^2$
E	1	3	I+R	Plano basal	In+Se	$x, y; xy, zx; x^2-y^2, yz$

Como ya hemos dicho, el politipo γ tiene una celdilla primitiva romboédrica que se extiende sobre una lámina. Esta contiene 4 átomos, mientras que son 12 los átomos que hay en la celdilla hexagonal no primitiva. Por tanto, existirán 3 modos acústicos y 9 modos ópticos activos en Raman y en infrarrojo. Todos los modos que vibran según el plano de las láminas (modos E) son doblemente degenerados, con lo que nos quedarán los 8 modos propios de la figura I.15, en la que se señalan los desplazamientos atómicos en el interior de la celdilla, así como la asignación de las energías encontradas por Jouanne *et al.* [1987] por difusión Raman. Los otros politipos del InSe contienen más átomos en su celdilla primitiva: 8 para el ϵ y el β y 12 para el δ . El número de modos de vibración propios serán, por tanto, 24 y 36, respectivamente, y cuyas curvas de dispersión se podrían obtener a partir de la del InSe- γ plegandola por la mitad, en el InSe- ϵ o β , o hasta una cuarta parte en el InSe- δ , debido a que la primera zona de Brillouin de estos politipos es más pequeña que la del γ en esas mismas proporciones. Alieva *et al.* [1979] han calculado las curvas de dispersión de los fonones en el InSe- ϵ (figura I.16) utilizando el modelo de la cadena lineal de Wieting *et al.* [1972]. Este método es consistente con el cálculo simultáneo de las curvas de dispersión para los compuestos de InSe, GaSe y GaS, utilizando las mismas constantes de fuerza en los tres casos, lo que constata una vez más la débil dispersión de las ramas ópticas a lo largo de k_z , debido a los también débiles enlaces intercapa.

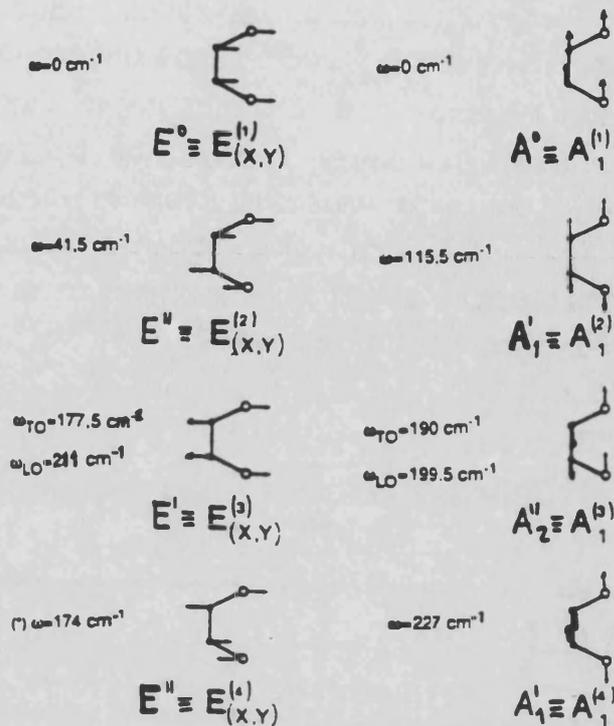


FIGURA I.15. Representación de los desplazamientos atómicos y de las frecuencias de los fonones de centro de zona del InSe de tipo γ a temperatura ambiente [Gasalny *et al.*, 1978].

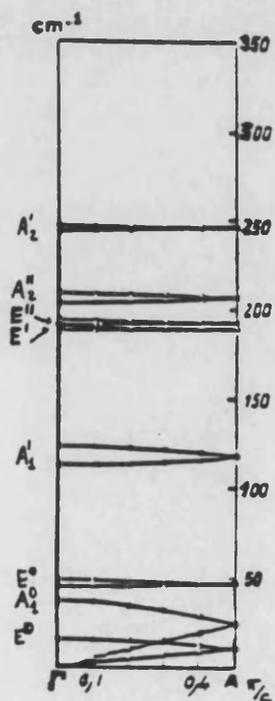


FIGURA I.16. Curvas teóricas de dispersión de fonones en la dirección de k_z [Alieva *et al.*, 1979].

La reflectividad infrarroja es un método complementario de la espectroscopía Raman para determinar los modos de vibración de los cristales, pues permite encontrar las frecuencias de los modos de vibración polares, que en el InSe- γ son el A⁽³⁾ y el E⁽³⁾, cada uno de los cuales se descompone en un modo TO y un modo LO. Estas frecuencias se deducen indirectamente de la curva experimental a través de las relaciones de Kramers-Krönig, lo que hace que los resultados obtenidos vengan afectados de un error mucho más grande que los que se obtienen de espectroscopía Raman. De ahí que en la literatura encontremos una gran dispersión en estos valores, tal y como se puede observar en la tabla I.2.

TABLA I.2. Frecuencias de los modos de vibración polares TO y LO con polarización paralela y perpendicular al eje c a temperatura ambiente, así como las constantes dieléctricas correspondientes.

REFERENCIA	$\omega_{\perp TO}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{\perp LO}$ (cm ⁻¹)	$\epsilon_{\perp\infty}$ (/ ϵ_0)	$\epsilon_{\perp 0}$ (/ ϵ_0)	$\omega_{\parallel TO}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{\parallel LO}$ (cm ⁻¹)	$\epsilon_{\parallel\infty}$ (/ ϵ_0)	$\epsilon_{\parallel 0}$ (/ ϵ_0)
Alieva <i>et al.</i> , 1979	178	214	5.3	7.8	190	200	6.0	6.8
Gasalny <i>et al.</i> , 1978	181	211	8.8	11.9	191	198	7.8	8.5
Belen'kii <i>et al.</i> , 1977	178	214	5.43	7.85				
Allakherdiev <i>et al.</i> , 1979	178	210	6.2	8.6	189	198	4.9	5.4

I.3. PROPIEDADES DE TRANSPORTE. IMPUREZAS

Ha habido muchos trabajos en los que se han estudiado las propiedades de transporte del InSe en la dirección de las láminas, cuyos resultados se resumen en la tabla I.3, en la que también detallamos la referencia de la que proceden. En el rango de alta temperatura ($T > 100$ K) la movilidad de Hall de los electrones tiene una dependencia con la temperatura de la forma $\mu_{eH} \propto T^{-\gamma}$, donde el exponente γ varía entre 1.45 y 2. Los resultados experimentales se han interpretado según la teoría de Schmid y Fivaz [Fivaz & Mooser, 1967; Schmid, 1974; Fivaz & Schmid, 1976] de dispersión por fonones homopolares, según la cual el exponente γ depende de la energía $\hbar\omega$ del fonón acoplado a los electrones y de la dimensionalidad del gas electrónico. Como podemos observar a partir de los datos listados en la tabla I.3, las propiedades de transporte dependen mucho de las condiciones de crecimiento de los cristales, incluso sin dopar intencionadamente. También observamos que no hay acuerdo alguno en la dimensionalidad del transporte de carga entre los diferentes autores. Por otra parte, hay que señalar que sólo Segura *et al.* [1984], Triboulet *et al.* [1986] y Lukyanyuk *et al.* [1987] han tenido en cuenta la dispersión por impurezas en la interpretación cuantitativa de la dependencia de la movilidad electrónica con la temperatura. Sin embargo, la mayoría de los resultados experimentales publicados sugieren la presencia obligada de este mecanismo de dispersión, que afecta al exponente γ y al valor de la movilidad. En este contexto, los valores de la energía del fonón y la constante de acoplamiento electrón-fonón, obtenidas del ajuste de las curvas experimentales incluyendo solamente el tiempo de relajación por fonones no son significativos. En principio habrá una subestimación de la constante de acoplo, respecto a las que se se obtendrían teniendo en cuenta la dispersión por impurezas.

En lo que respecta al uso de modelos exclusivamente bidimensionales, habría que decir que la estructura de bandas del InSe tiene carácter tridimensional, como ha quedado establecido teóricamente (ver sección I.1) y experimentalmente [Kress-Rogers *et al.*, 1982]. El comportamiento bidimensional observado [Kress-Rogers *et al.*, 1982, 1983a, 1983b; Portal *et al.*, 1980; Nicholas *et al.*, 1982] se ha asociado a la existencia de sub-bandas eléctricas 2D en zonas de acumulación creadas por agregados planos de impurezas dadoras adsorbidas a defectos de apilamiento. Siendo así, no se puede aplicar la teoría de Fivaz y Mooser [1967] para dispersión de electrones 2D por fonones ópticos homopolares, basada en la hipótesis de

una densidad de estados constante (aproximación de la masa efectiva en dos dimensiones) y simetría traslacional a lo largo del eje c.

TABLA I.3. Resumen de los resultados publicados más destacables sobre la movilidad electrónica en el InSe según la dirección de las láminas. También se detalla la constante de acoplamiento con el fonón homopolar, responsable de la dispersión, y la energía de éste, deducidos del ajuste con los modelos de Fivaz para un gas 2D o 3D, en cada caso.

REFERENCIA	RANGO DE T (K)	μ_{300K} cm ² /Vs	μ_{max} cm ² /Vs	T _{max} K	γ_{300K}	γ_{100K}	$\hbar\omega$ meV	g^2	D
Atakishiev & Akhundov, 1969	100-600	650	890	350	-1.50 ^a	-1.50	29.7	0.025	2
Houdy, 1982 Houdy <i>et al.</i> , 1987	4-300	900	10000	60	1.60	1.60	-	-	-
De Blasi <i>et al.</i> , 1983	140-300	400	900	200	2.00	-1.50 ^b	22.0	0.250	3
Segura <i>et al.</i> , 1984	4-500	980	40000	30	1.70	2.20	14.3	0.054	3
Cingolani <i>et al.</i> , 1985	100-300	700	^c 3100	-	1.55	1.55	14.3	0.069	2
Shigetomi <i>et al.</i> , 1984	4-300	600	16000	40	1.44	2.10	-	-	-
Triboulet <i>et al.</i> , 1986	85-300	850	8500	-	1.70	1.90	14.3	0.063	3
Lukyanyuk <i>et al.</i> , 1987	80-300	990	11890	-	1.43	2.50	14.3	0.015	2

^a En esta referencia $\mu \propto T^{-2}$ se cumple para $T > 400$ K.

^b Este valor de γ corresponde al intervalo 140-200 K.

^c Este valor corresponde a 100 K. En el rango de temperatura estudiado $\mu(T)$ no tiene ningún máximo.

Otra particularidad importante en las propiedades de transporte del InSe es la anisotropía observada en ellas, según se trate de la dirección de las láminas o la del eje c. Así, Damon *et al.* [1954] ya encontró un valor del orden de 60 para el cociente de las conductividades perpendicular y paralela al eje c. En la movilidad se observó también una fuerte anisotropía [Atakishiev & Akhundov, 1969], que resultaba ser del orden de 200 a temperatura ambiente. Lo mismo ocurre con las longitudes de difusión medidas a través de experiencias de fotoconductividad y efecto fotovoltaico (ver, por ejemplo, [Segura *et al.*, 1977; Segura *et al.*, 1979]).

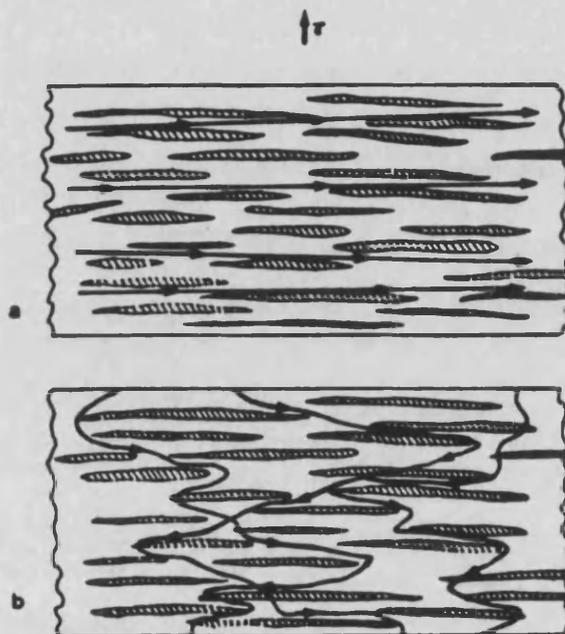


FIGURA I.17. Representación de la primera concepción de los defectos planos: a) Movimiento de los electrones según la dirección de las láminas y b) en la dirección perpendicular.

Sin embargo, esta fuerte anisotropía en las propiedades de transporte de carga en el InSe no se puede explicar a través de su estructura de bandas. El cociente de las masas efectivas electrónicas $m_{\perp}^*/m_{\parallel}^* \approx 1.75$ [Kress-Rogers *et al.*, 1982] está muy lejos de poder explicar los dos órdenes de magnitud medidos en el InSe no dopado intencionadamente. Esta gran diferencia se interpretaba cualitativamente por la presencia de defectos planos interlaminares, formando precipitados de impurezas localizados entre dos láminas, en el espacio de Van der Walls. Tales defectos dificultarían, de esta forma, el movimiento de los portadores a través de las láminas, que tendrían

que bordear los defectos (figura I.17) o atravesarlos por efecto túnel [Segura *et al.*, 1977; Chevy, 1981; Portal *et al.*, 1980; Nicholas *et al.*, 1982; Houdy, 1982; Kress-Rogers *et al.*, 1982, 1983a, 1983b]. En el primer caso, la velocidad aparente del electrón en presencia de un campo eléctrico sería menor por ser mayor la distancia efectiva a recorrer.

Los resultados de Pomer *et al.* [1988] sugieren otro punto de vista para explicar la anisotropía en el InSe: una parte de los electrones se comportan como si fueran estrictamente 2D, por lo que no participarán en el transporte de carga en la dirección del eje c. Esta idea está fundada en los trabajos de Kress-Rogers *et al.* [1982, 1983a, 1983b] y Nicholas *et al.* [1982], en los cuales demuestran sin duda alguna la existencia de electrones estrictamente 2D.

Otros trabajos que corroboran esta hipótesis son los de Belen'kii *et al.* [1986, 1988], a través de sus medidas de Shubnikov-de-Haas y de efecto Hall cuántico en muestras de InSe no dopado intencionadamente, de las que obtenían concentraciones de electrones 2D del orden de $1-2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Como sabemos, las propiedades de transporte en todos los semiconductores están fuertemente influenciadas por las impurezas presentes en ellos, tanto por su estructura electrónica como por la cantidad introducida. En el InSe, así como en los otros compuestos laminares III-VI, apenas se han estudiado de forma sistemática y rigurosa los niveles de impureza asociados a todos los posibles dopantes.

El InSe no dopado intencionadamente siempre es de tipo n [Damon & Redington, 1954; Atakishiev & Akhundov, 1969; Chevy, 1981], debido a la presencia de un nivel dador de energía 18.5 meV, deducida de las medidas de efecto Hall [Segura *et al.*, 1983, 1984]. Las únicas medidas de espectroscopía en el infrarrojo lejano, realizadas solamente en muestras no dopadas [Kress-Rogers *et al.*, 1983a], también dan una energía de ionización de este orden (17.4 meV). Este nivel nativo se ha atribuido a vacantes de Se [IKARI, 1981] y a intersticiales de In [Segura *et al.*, 1983, 1984]. Experimentos recientes de aniquilación de positrones parecen confirmar la última hipótesis [De la Cruz *et al.*, 1988].

Impurezas como el cinc, cadmio, cobre, arsénico, fósforo y plomo crean niveles aceptores en el InSe, haciendo que éste sea de tipo p [Chevy, 1981, 1984]. Shigetomi *et al.* [1981] han encontrado una energía de ionización de 310 meV para el nivel del Zn en el InSe, de sus medidas de efecto Hall y foto-Hall, mientras que Houdy [1982] obtenía una energía de 280 meV para este mismo nivel, de sus medidas de efecto Hall.

También se han hecho estudios de fotoluminiscencia (PL) en el InSe-p. IKari *et al.* [1981] han obtenido el espectro de PL del InSe dopado con Zn, consistente en una banda ancha con un máximo en 1.17 eV, que atribuyen al centro complejo formado por una impureza de Zn ligada a una vacante de Se. Korbutyak *et al.* [1983] han investigado el espectro de PL del InSe dopado con Cd, encontrando un banda centrada en 1.226 eV atribuida a pares aceptor-dador. El estudio más completo y reciente sobre las impurezasceptoras se debe a Segura *et al.* [1987], combinando técnicas de efecto Hall, fotoluminiscencia y DLTS (espectroscopía de niveles profundos). Las energías de activación de la concentración de huecos en muestras dopadas con Zn, Cd y As oscilan entre 200 y 300 meV, en todos los casos. En las medidas de efecto Hall se observa un cambio de signo de la tensión de Hall por debajo de 215 K, lo que significa un cambio del tipo de conductividad, pasando de estar dominada por huecos a estarlo por electrones. La explicación que daban pasaba por suponer que los defectos planos conllevaban la existencia de niveles dadores profundos y una cierta cantidad de electrones 2D localizados en tales defectos, responsables del cambio de signo del efecto Hall cuando la concentración de huecos comienza a ser despreciable frente a aquéllos. Las medidas de DLTS en InSe dopado con Cd y As revelan la existencia de niveles profundos asociados a las impurezas que actúan como trampas de huecos, cuya energía sería del orden de 570 meV sobre la banda de valencia. Los espectros de PL confirman el carácter hidrogenoide de los niveles aceptores, mostrando una banda ancha asociada a una fotoluminiscencia autoactivada en un centro complejo, cuyo estado fundamental estaría situado a unos 50 meV por encima de la banda de valencia.

El cloro y el estaño crean niveles dadores y hacen que el InSe sea de tipo n [Chevy, 1981, 1984; Houdy *et al.*, 1982; Segura *et al.*, 1983, 1984]. Mediante medidas de DLTS en InSe dopado con cloro Segura *et al.* [1983] obtienen un nivel profundo de 310 meV de energía de ionización y de baja concentración. Al aumentar la concentración de impurezas de cloro no se consigue incrementar la concentración de electrones, lo que quiere decir que los niveles creados serían fundamentalmente profundos, dándonos a entender que el cloro no es un buen dopante. En lo que respecta al Sn, Segura *et al.* [1983] atribuyen dos niveles a esta impureza en el InSe: uno de 44 meV y otro de 120 meV de energía de ionización

Sin embargo, el estaño sí parece ser un buen dopante en el InSe, como se puede deducir del trabajo de Marí [1988], que estudia las propiedades de

transporte por efecto Hall y los niveles profundos mediante DLTS, en muestras de una serie de lingotes de InSe preparados con diferentes concentraciones de Sn: 0.01, 0.03, 0.1, 1, 3 y 10 % y con una mezcla inicial $\text{In}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$, y que también son los mismo lingotes que hemos utilizado en la mayor parte de nuestro trabajo. Hay que señalar que las muestras medidas por Segura *et al.* no pertenecen a esta serie de lingotes, sino a una anterior que partía de una mezcla $\text{In}_{1.12}\text{Se}_{0.88}$ y concentraciones de Sn de 0.1, 1 y 10 %. En el trabajo de Marí se muestra como aumenta la concentración de electrones a temperatura ambiente al aumentar el contenido de Sn sin grave perjuicio de la movilidad, que tiene un máximo para las muestras del 1 % ($\approx 900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), lo que nos dice que, efectivamente, es un buen dopante. El aumento del contenido de estaño también produce una disminución de la anisotropía del InSe [Pomer *et al.*, 1988], llegando a ser del mismo orden que la anisotropía de la masa efectiva para las muestras dopadas con 3 y 10 % de Sn.

Marí [1988] deduce un nivel dador asociado al Sn de 22 meV de energía de ionización de las medidas de efecto Hall en las muestras de mayor contenido de estaño (1, 3 y 10 %), la misma energía que asigna al nivel de menor energía detectado por DLTS, el mismo al que Segura *et al.* [1983] asignaban un valor de 44 meV (por haber considerado que no había compensación en dichas muestras). También se observan otros dos niveles más por DLTS, identificados como trampas de electrones, de energías 74 y 110 meV.

Con el presente trabajo intentaremos realizar un estudio más sistemático de los niveles hidrogenoides en el InSe dopado con distintos tipos de impurezas dadoras, así como perfilar un modelo más completo que dé cuenta de las propiedades de transporte del InSe de tipo n.

CAPITULO II

METODO EXPERIMENTAL

**II.1. ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL
INFRARROJO LEJANO**

II.2. MEDIDAS ELECTRICAS: EFECTO HALL Y RESISTIVIDAD

II.1. ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL INFRARROJO LEJANO

En esta sección explicaremos los principios de funcionamiento de la espectroscopía por transformada de Fourier, así como, en concreto, el aparato utilizado y los detalles de cómo se realizaron las medidas en el infrarrojo lejano.

El esquema básico de un espectrómetro de transformada de Fourier es el interferómetro de Michelson, tal y como está representado en la figura II.1.

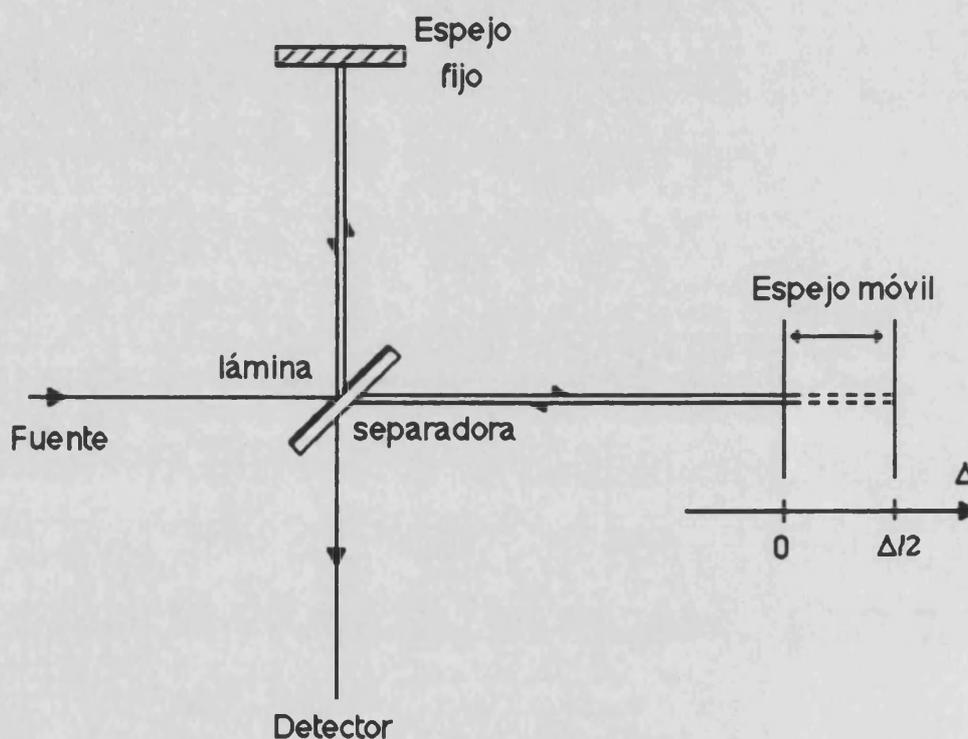


FIGURA II.1. Esquema de un interferómetro de Michelson clásico.

Si el rayo de luz que proviene de la fuente es monocromático, de número de onda σ , las dos ondas generadas por la lámina separadora interferirán sobre el detector, que recibirá una intensidad luminosa:

$$I = I_0 \cos^2 \pi \sigma \Delta = \frac{I_0}{2} (1 + \cos 2\pi \sigma \Delta) \quad (II.1)$$

donde Δ es la diferencia entre los caminos ópticos recorridos por cada onda, que no es más que el doble de la distancia que recorre el espejo móvil.

Si, por el contrario, la fuente está caracterizada por una distribución espectral de la intensidad $B(\sigma)d\sigma$, la intensidad luminosa detectada para una banda luminosa de longitud infinitesimal $d\sigma$ está dada por:

$$dI = \frac{B(\sigma)}{2} (1 + \cos 2\pi\sigma\Delta) d\sigma \quad (II.2)$$

de donde la intensidad total para todo el espectro de la fuente es:

$$I_T = I_0 + I(\Delta) = \int_0^{\infty} \frac{B(\sigma)}{2} d\sigma + \int_0^{\infty} \frac{B(\sigma)}{2} \cos 2\pi\sigma\Delta d\sigma \quad (II.3)$$

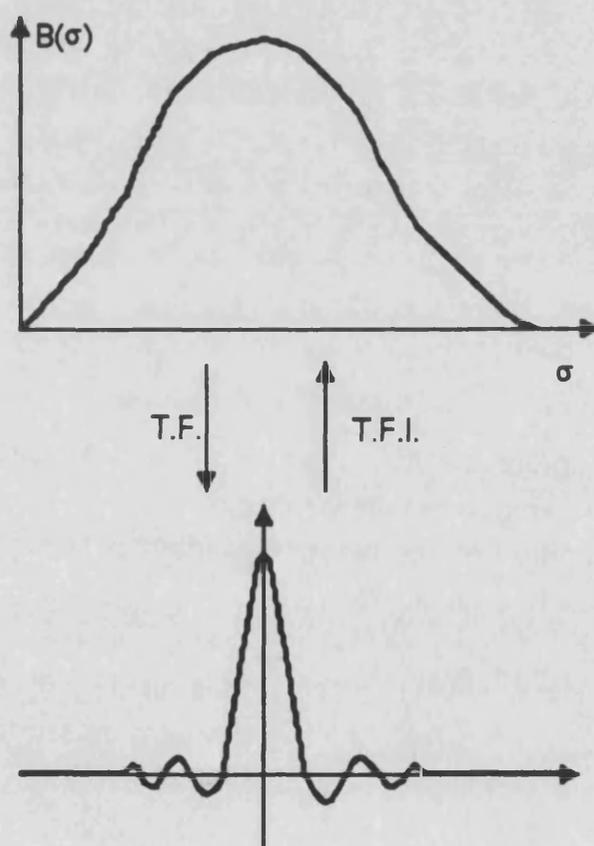


FIGURA II.2. La transformada de Fourier (TF) de un espectro nos da un interferograma y al contrario con la transformada inversa (TFI). Es decir, la transformada de Fourier nos permite pasar de espacio real (Δ) al de frecuencias (σ), y viceversa.

II. Método Experimental

Es decir, es la suma de una parte constante I_0 , que es la mitad de la intensidad total para una diferencia de caminos ópticos nula, más una parte variable $I(\Delta)$, que dependerá de la distancia que recorra el espejo móvil, y que se conoce como interferograma, tal y como se representa en la figura II.2.

La intensidad $I(\Delta)$ no es más que la transformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente luminosa, esto es, se puede escribir como:

$$I(\Delta) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} B_p(\sigma) e^{i2\pi\sigma\Delta} d\sigma \quad (II.4)$$

tomando la función espectral ampliada $B_p(\sigma) = [B(\sigma) + B(-\sigma)]/2$ para ampliar el intervalo de integración entre $-\infty$ y $+\infty$, y teniendo en cuenta que la integral de esta función con el $\sin(2\pi\sigma\Delta)$ es nula, por ser la integral de una función par con otra impar. De esta forma, cuando se desplaza uno de los espejos de un interferómetro de Michelson, la transformada de Fourier de la parte variable de la intensidad detectada corresponde al espectro de la fuente.

La resolución de este sistema estará dada por la diferencia máxima entre los caminos ópticos de dos rayos que interfieren, que llamaremos Δ_M :

$$R = \frac{\sigma}{\Delta\sigma} = 2 \sigma \Delta_M \quad (II.5)$$

de la que podemos comprobar que bastaría con un desplazamiento máximo de 5 cm para tener una resolución de 0.1 cm^{-1} .

Con este sistema espectroscópico podemos tener varias ventajas importantes con respecto a otros:

1) Se puede utilizar toda la potencia de la fuente permanentemente, sin pérdida de resolución, lo que resulta imposible para un sistema dispersivo en el que son necesarias las rendijas para obtener la resolución deseada.

2) Se pueden eliminar del interferograma, si se desea, las interferencias producidas por las reflexiones múltiples en las caras de una muestra delgada plano-paralela.

3) Con objeto de obtener mayor información, o información más directa, en una determinada zona del espectro, se puede recurrir a filtros ópticos

II. Método Experimental

como en otros sistemas, y también a filtros electrónicos pasa-alta o pasa-baja, aplicados sobre la señal analógica recibida por el detector.

El espectrómetro utilizado para hacer las medidas en el infrarrojo lejano en función de la temperatura ha sido un BRUKER IFS 113V, cuya parte óptica se muestra en la figura II.3, en la que se pueden distinguir los siguientes componentes:

- 3 fuentes de luz intercambiables (S1, S2,S3):
 - S1: lámpara de vapor de Hg (0-100 cm^{-1}).
 - S2: una lámpara "globar" (100-5000 cm^{-1}).
 - S3: una lámpara de filamento de W (5000 cm^{-1} -visible).

- Un seleccionador de filtro óptico (FC).

- Un seleccionador de lámina separadora (BSC)

- Espejo de doble cara móvil, característico del interferómetro (MS).

- 5 detectores intercambiables (D1-D5):
 - D1: diodo de Ge (5000-11000 cm^{-1}), que funciona a temperatura ambiente.
 - D2: DGTS (50-500 cm^{-1}), que también funciona a temperatura ambiente.
 - D3: MCT (500-5000 cm^{-1}), que funciona a 77 K.
 - D4: InSb (3000-10000 cm^{-1}), también a 77 K.
 - D5: bolómetro (8-500 cm^{-1}), cuya temperatura de funcionamiento es la del He líquido. Dado su enorme tamaño y su carácter opcional en el sistema, está acoplado externamente mediante una junta de vacío.

Las particularidades de este aparato son las siguientes:

- Está continuamente bajo un vacío primario de unos 10^{-3} Torr, lo que alarga la vida de los componentes ópticos, además de reducir la absorción parásita del vapor de agua.
- Emplea láminas separadoras de pequeñas dimensiones ($\varnothing \approx 10$ mm), iguales a las del haz de luz focalizado sobre una de ellas.
- El ángulo de incidencia del haz sobre la lámina separadora forma un pequeño ángulo ($\approx 11^\circ$), que minimiza la polarización por reflexión del haz.

II. Método Experimental

- El espejo móvil de doble haz hace variar el camino óptico de los dos haces simultáneamente. Así, para un desplazamiento x de éste, la diferencia de camino será $\Delta = 4x$, con lo que a igual resolución, sólo se necesita la mitad de desplazamiento que en un interferómetro de Michelson clásico.

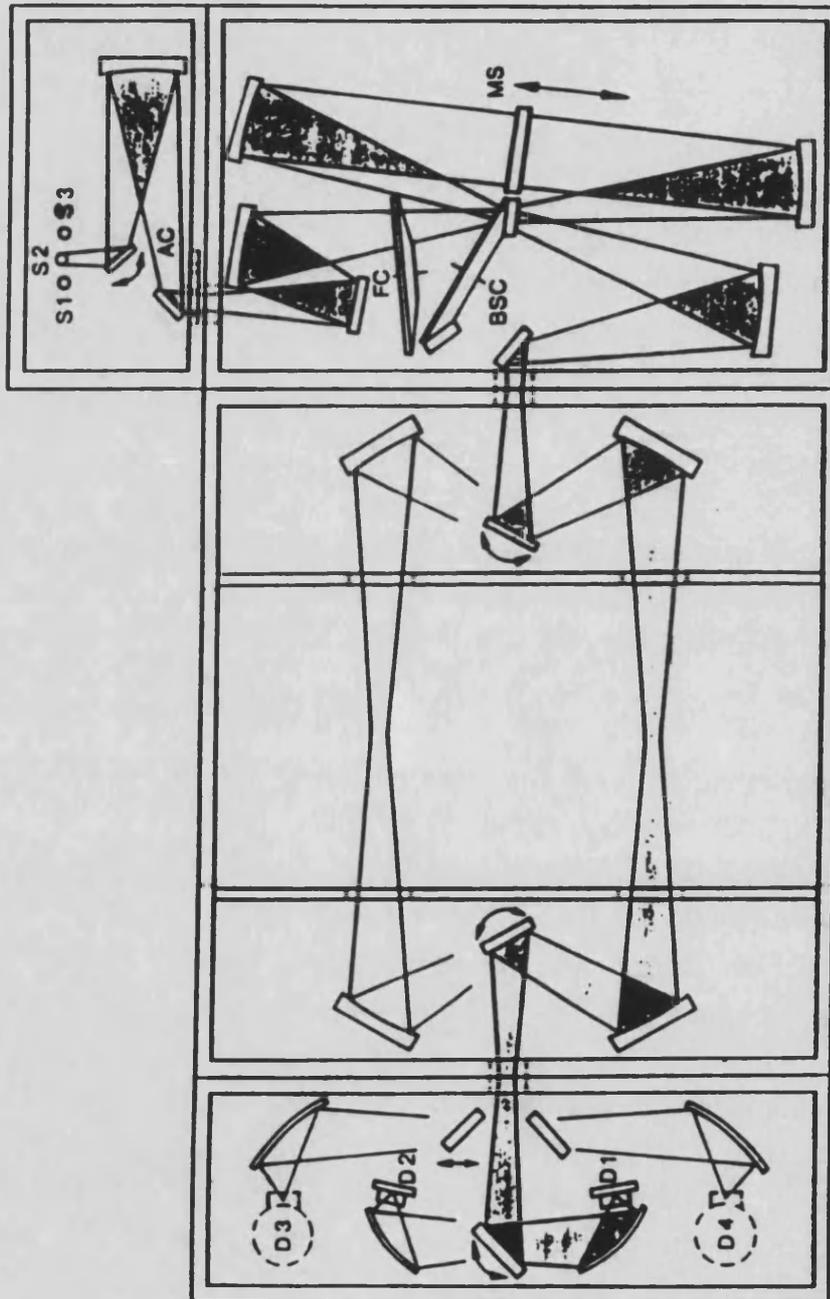


FIGURA II.3. Esquema de la parte óptica del interferómetro BRUKER IFS 113V.

Además, el aparato está automatizado a través de un ordenador, que se encarga de controlar todos los elementos ópticos, como el ajuste de los

II. Método Experimental

espejos fijos, la selección de la fuente, de la lámina separadora o del detector, así como de realizar la transformada de Fourier, construir los espectros de transmitancia, reflectancia o absorbancia y otras muchas posibilidades con el objeto de mejorar el espectro final deseado o el análisis de éste. También está equipado de numerosos accesorios en el compartimento de las muestras, como puede ser el equipamiento para realizar medidas de reflectividad o, como en nuestro caso, un criostato OXFORD de circulación de He líquido, con el objeto de realizar medidas hasta 4.2 K.

Para obtener buenos espectros en el infrarrojo lejano sobre el InSe, hemos utilizado el detector D5, esto es, el bolómetro, así como los filtros ópticos y láminas separadoras adecuadas para obtener el mejor espectro en la zona a analizar: entre 40 y 200 cm^{-1} . Para conseguir un buen espectro, del que poder obtener la máxima información, hemos de seleccionar el grosor de cada muestra, además de las condiciones ópticas reseñadas. Así, las muestras de poca concentración de impurezas habrán de ser más gruesas, por la menor absorción debida a transiciones electrónicas entre estados ligados a la impureza. Por el contrario, las muestras de los lingotes con un contenido de impurezas mayor deben ser más delgadas. A medida que se adquiere experiencia con este tipo de medidas y con el material que se trata de caracterizar, se puede saber el grosor óptimo a utilizar a partir de un espectro de transmitancia a temperatura ambiente. Además, dado el carácter laminar del InSe, fácilmente exfoliable y con superficies muy limpias, este trabajo de pre-selección no es muy costoso. De esta manera, hemos podido caracterizar, con este tipo de espectroscopía, casi todos los lingotes de InSe de tipo n de que disponemos, con luz incidente en la dirección del eje c, esto es, perpendicular a las láminas.

Sin embargo, no ocurre lo mismo si queremos medir con luz incidente en la dirección de las láminas, para lo cual el carácter laminar y la poca dureza del material son factores negativos. Así, a lo más que hemos podido llegar, dentro de nuestras posibilidades, es a obtener muestras de casi un milímetro de grosor, con lo que sólo podíamos obtener resultados en los lingotes menos dopados y, de éstos, sólo de los que nos quedaba mayor cantidad de material, esto es, muestras de más de 2 mm (en la dirección del eje c). Este tipo de muestras se han cortado con una sierra de diamante en forma de disco, cuyo grosor no superaba los 0.3 mm, mientras la muestra se mantenía aprisionada entre dos bloques de aluminio, en los cuales se habían practicado dos o tres cortes de la longitud deseada con el objeto de servir de guía a la sierra.

II. Método Experimental

Las muestras así obtenidas tenían superficies suficientemente limpias y planas para las medidas de infrarrojo lejano, aunque no hubiesen sido idóneas para medidas en el visible, para las cuales se debían de haber pulido. Con este tipo de muestras se han podido hacer medidas con luz polarizada en la dirección del eje c, así como en la dirección perpendicular, configuración de la que ya teníamos toda la información deseada con el tipo de muestra normal, esto es, las exfoliadas según la dirección de las láminas.

II.2. MEDIDAS ELECTRICAS: EFECTO HALL Y RESISTIVIDAD

En todas las medidas eléctricas realizadas las muestras se han preparado por exfoliación del lingote monocristalino de InSe y cortado en forma paralelepédica. Los contactos eléctricos se han preparado mediante evaporación en vacío de In. Dicho contacto es óhmico en la mayoría de los casos, salvo en las muestras más resistivas: las menos dopadas, y sólo por debajo de 50-60 K, temperatura por debajo de la cual la concentración de electrones disminuye rápidamente.

Para las medidas de efecto Hall y resistividad en la dirección de las láminas, la disposición de los contactos es la que se puede ver en la figura II.4. La corriente circula por los contactos de mayor sección, I1 e I2. Los contactos 1 y 2 son los utilizados para medir la caída de tensión en la dirección de la corriente, que nos servirá para medir la resistividad, mientras que entre 1 y 3 mediremos la tensión debida al campo eléctrico de Hall, que aparece al aplicar un campo magnético en la dirección del eje c. El valor del campo magnético utilizado es de 0.6 T con el electroimán empleado en las medidas de baja temperatura, mientras que es de 0.3 T en el de las medidas a temperatura superior a la ambiente.

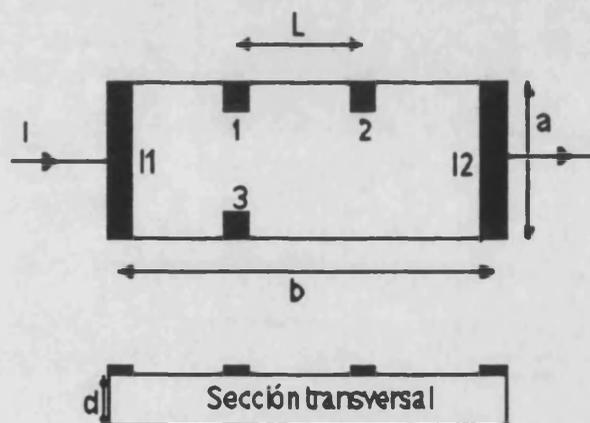


FIGURA II.4. Disposición de contactos eléctricos en las medidas de efecto Hall y resistividad en el InSe, según la dirección de las láminas.

Según esta disposición geométrica de los contactos, la resistividad del material podremos calcularla como:

$$\rho = \frac{V_{1-2}}{I} \frac{a}{L} d \quad (II.6)$$

mientras que la tensión de Hall medida nos da el factor de Hall a través de la relación:

$$R_H = \frac{V_{13}}{I B} d \quad (II.7)$$

de la que podremos obtener la concentración de electrones efectiva sabiendo que $n_H = 1/eR_H$, mientras que la movilidad la calcularemos mediante las expresiones II.6-7, relacionadas a través de la relación $\mu_H = R_H/\rho$.

También hemos diseñado diversas disposiciones geométricas de los contactos con el objeto de medir la movilidad de Hall y la resistividad en la dirección del eje c, aunque todas han resultado poco fructíferas, debido a la imposibilidad de obtener buenas superficies perpendiculares a las láminas. Así sólo hemos podido medir la resistividad según la dirección del eje c, ya que no era necesario acudir a este tipo de contactos, tal y como se muestra en la figura II.5.



FIGURA II.6. Disposición de los contactos eléctricos para las medidas de resistividad en la dirección del eje c.

Con esta disposición de contactos, en la que la corriente fluye entre los que hemos denominado I1 e I2, medimos la caída de tensión utilizando estos mismo contactos, además de medirla también entre los contactos test T1 y T2 (o T3 y T4), con el objeto de asegurarnos de que la medida es buena. Dada la fuerte anisotropía del InSe, tanto mayor cuanto menor es el contenido de

II. Método Experimental

estaño, la caída de tensión entre I1 y T1 o T3 es muy pequeña. La resistividad la podremos calcular entonces como:

$$\rho_{||} = \frac{V_{T1-T2}}{I} \frac{a.b}{d} \quad (II.8)$$

Las medidas a baja temperatura se han realizado en un criogenerador Leybold de dos etapas, que nos ha permitido alcanzar temperaturas de hasta 30 K, utilizando un controlador de temperatura Oxford. También se han hecho algunas medidas con un criostato de circulación de He líquido hasta 8 K de la marca Oxford, aunque sin resultados representativos como ya comentaremos en el capítulo VI.

Las medidas a alta temperatura se han realizado bajo un vacío primario de unos 10^{-3} Torr, con el objeto de impedir que la superficie de las muestras se oxiden, formándose capas de In_2O_3 , altamente conductoras, que nos impedirían medir las magnitudes mencionadas en el InSe. En este tipo de medidas la muestra está colocada sobre un portamuestras de cobre, sujeta con otra lámina de cobre atornillada sobre el soporte y aislada con dos láminas de mica, una por cada superficie de la muestra. El portamuestras lleva incrustada la resistencia de calentamiento, de unos 80 W, así como la que nos sirve de sonda para la medida de la temperatura. La potencia necesaria para el calentamiento se ha suministrado a través de un autotransformador.

Las tensiones de Hall y de resistividad se han medido en todos los casos con un electrómetro Keithly de alta impedancia de entrada.

CAPITULO III

PROPIEDADES OPTICAS ASOCIADAS A IMPUREZAS DADORAS

- III.1. ESTADOS ELECTRONICOS ASOCIADOS A IMPUREZAS DADORAS
 - III.1.1. MODELOS HIDROGENOIDES EN LA APROXIMACION DE LA MASA EFECTIVA
 - III.1.2. CORRECCIONES AL MODELO HIDROGENOIDE

- III.2. ABSORCION OPTICA POR EXCITACION DE ELECTRONES LIGADOS A IMPUREZAS DADORAS.
 - III.2.1. SECCION EFICAZ DE ABSORCION Y FUERZA DE OSCILADOR
 - III.2.2. CALCULO DE LAS FUERZAS DE OSCILADOR DE LAS TRANSICIONES ELECTRONICAS EN UN SEMICONDUCTOR ANISOTROPO

- III.3. MECANISMOS DE INTERACCION QUE AFECTAN A LA LINEA DE ABSORCION POR IMPUREZAS
 - III.3.1. ENSANCHAMIENTO DE LA LINEA DE ABSORCION DEBIDO A INTERACCION CON FONONES ACUSTICOS
 - III.3.2. ENSANCHAMIENTO DE LA LINEA DEBIDO A INTERACCION ENTRE IMPUREZAS
 - III.3.3. ENSANCHAMIENTO DE LA LINEA DEBIDO A INTERACCION CON CAMPOS ELECTRICOS INTERNOS EN UN SEMICONDUCTOR COMPENSADO

- APENDICE III.A. FUNCIONES $f_{lm}(A)$ DE DEVERIN
- APENDICE III.B. FUNCIONES $Z_{lm}(\alpha)$ DE LA TEORIA DE GERLACH & POLLMANN
- APENDICE III.C. PARAMETRIZACION DE LAS ENERGIAS DE LOS ESTADOS ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^1\Sigma_u^+$ Y ${}^1\Pi_u^+$ DE LA MOLECULA H_2 .

III. PROPIEDADES OPTICAS ASOCIADAS A IMPUREZAS DADORAS

Los experimentos ópticos y eléctricos no miden la misma transición. En los experimentos ópticos, cuando un electrón absorbe un fotón y pasa a otro estado, los iones de alrededor no se mueven durante el proceso (principio de Franck-Condon). Son procesos verticales que no cambian la configuración. En los experimentos térmicos se detecta el número de electrones en el nivel superior, después de que el equilibrio se haya alcanzado a cada temperatura, como veremos en el siguiente capítulo.

La absorción de luz en el infrarrojo lejano en semiconductores viene determinada por la excitación de un electrón en el estado fundamental de una impureza determinada a estados superiores. Por tanto, el espectro que se observaría es un conjunto de líneas en aquellas longitudes de onda que coinciden con la separación entre el estado fundamental $1s$ y los estados np de la impureza, de ahí que en primer lugar nos ocupemos del cálculo de los niveles de energía asociados a un electrón de una impureza hidrogenoide en la aproximación de la masa efectiva, así como los posibles inconvenientes o fallos de ésta (sección III.1). En segundo lugar calcularemos la expresión del coeficiente de absorción asociado a tales procesos (sección III.2). Estas líneas van a tener una forma y anchura determinadas, debido a efectos tales como la interacción con fonones, la interacción con impurezas ionizadas, el solapamiento de las funciones de onda de átomos de impureza próximos, cuando exista una concentración de éstos relativamente elevada, y otros mecanismos, como veremos en la sección III.3 de este capítulo. Todas estas discusiones son análogamente extensibles al caso de electrones ligados a impurezas aceptoras, sin más que cambiar el tensor masa efectiva de los electrones en la banda de conducción por el correspondiente a la banda de valencia, si bien nos centraremos en las impurezas dadoras, por ser el objeto de este trabajo.

III.1. ESTADOS ELECTRONICOS ASOCIADOS A IMPUREZAS DADORAS

En esta sección estudiaremos resumidamente, y desde el punto de vista de su desarrollo histórico, diferentes cálculos en la aproximación de la masa efectiva, tanto sobre semiconductores isótropos como anisótropos, conducentes a la obtención de las energías y funciones de onda de los estados de un electrón ligado a una impureza dadora hidrogenoide (parágrafo III.1.1). Como tal tipo de impureza entendemos aquella que produce una despreciable distorsión de la red, y cuyo estudio es abordable desde el punto de vista de electrones ligados a un ión de impureza, análogo al caso del átomo de hidrógeno; pero embebido en un medio de constante dieléctrica ϵ . Sin embargo, la estructura electrónica interna del ión de impureza puede influir en las energías de los estados electrónicos, sobre todo en la energía del estado fundamental. También el hecho de que el semiconductor sea polar, como ocurre con los compuestos binarios, puede llegar a cambios energéticos no explicable mediante la aproximación de la masa efectiva, como veremos en el parágrafo III.1.2.

III.1.1. MODELOS HIDROGENOIDES EN LA APROXIMACION DE LA MASA EFECTIVA

No ha habido un gran avance en la comprensión del problema de los niveles de energía de electrones ligados a impurezas desde los primeros trabajos teóricos de mediados de los cincuenta [Kittel & Mitchell, 1954; Kohn & Luttinger, 1955], en un intento de explicar las energías de ionización medidas por efecto Hall y las primeras experiencias de absorción en el infrarrojo lejano [Burstein *et al.*, 1953] sobre Si y Ge. La clave de la comprensión de este problema partió de la aproximación de la masa efectiva, que conlleva:

i) Reducción del problema de n-cuerpos al de un único electrón sometido al potencial efectivo creado por una impureza, $V_{\text{eff}}(r) = -\Delta Z/\epsilon r$, donde ΔZ es la carga neta de la impureza y ϵ la constante dieléctrica estática del material.

ii) La energía cinética del electrón está determinada por la forma del mínimo de la banda de conducción.

iii) Como resultado de lo anterior el problema es formalmente equivalente al del átomo de hidrógeno, por lo que a los estados resultantes se les llama hidrogenoides.

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

En ambos trabajos [Kittel & Mitchell, 1954; Kohn & Luttinger, 1955] los autores hacen un cálculo variacional sobre el hamiltoniano periódico del cristal perturbado

$$H = H_0 + U(\mathbf{r}) \quad (III.1)$$

donde $U(\mathbf{r})$ es coulombiano a grandes distancias del ión de impureza.

La ecuación de Schrödinger que resolvían Kohn & Luttinger [1955], por ejemplo, era:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] F(r) = E F(r) \quad (III.2)$$

donde $F(r)$ es la función de onda hidrogenoide que modula la periodicidad de la red, representada por las funciones de onda de Bloch o de Wannier del cristal perfecto. Dada la anisotropía de la masa efectiva, la función de ondas variacional contiene dos parámetros a determinar:

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^2 b}} \exp\left[-\sqrt{a^2(x^2+y^2)+z^2/b^2}\right] \quad (III.3)$$

De esta manera, la energía de ionización de un electrón ligado a una impureza en Si y Ge resultaba ser de 29 y 9.2 meV [Kohn & Luttinger, 1955], respectivamente, mientras que los valores experimentales eran mayores que 33 meV (Si dopado con Li) en el primer caso y entre 9.6 (Ge dopado con Sb) y 12.7 meV (Ge dopado con As) en el segundo.

También efectúan cálculos variacionales Baldereschi y Díaz [1970], Zimmermann [1971] y Faulkner [1969] más de diez años después. Este último hace un cálculo numérico completo de las energías de los estados excitados en función del parámetro de anisotropía de la banda de conducción, basado en el método de Rayleigh-Ritz, utilizando como hamiltoniano:

$$H_1 = -\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \gamma \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{2}{r} \quad (III.4)$$

donde $\gamma = m_t / m_l$ y las unidades son el radio de Bohr efectivo $a_B = \hbar^2 \epsilon / m_l e^2$ y el Rydberg efectivo $R_y = m_l e^4 / 2 \hbar^2 \epsilon^2$. Las funciones de onda utilizadas por

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

Faulkner, $\Phi_{nlm}(x,y,z)$, están basadas en las del átomo de hidrógeno, corregidas también con dos parámetros variacionales, α y β :

$$\Phi_{nlm}(x,y,z) = (\beta/\gamma)^{1/4} \Psi_{nlm}(x,y(\beta/\gamma)^{1/2}z) \quad (III.5)$$

$$\Psi_{nlm}(x,y,z) = R_{nl}(\alpha r) Y_{lm}(\theta,\phi)$$

Sus cálculos sobre las energías de los estados fundamental y excitados en función del parámetro de anisotropía, aplicados al Si y Ge eran muy similares a los resultados de Kohn y Luttinger [1955]. La conclusión de todos estos trabajos es que se reproducen bastante bien los valores experimentales de las energías de los estados excitados, cosa que no ocurre en el caso del estado fundamental, para el que las discrepancias son acusadas, mucho más en el Si, y que es debido a la ruptura de la aproximación de la masa efectiva cuando el electrón está muy cerca del ión, problema que trataremos más ampliamente en el siguiente párrafo.

Es también por esta época cuando aparece el trabajo de Déverin [1969], que hace un cálculo perturbativo en el caso general de que, no solo la masa efectiva sea un tensor, sino que, además, lo sea también la constante dieléctrica. Esto lo hace para calcular las energías de los estados ligados excitónicos en el caso más simple, por lo que apenas hay diferencias cuantitativas con el cálculo de los estados ligados a una impureza. En el caso del excitón las funciones de onda hidrogenoides son las envolventes de las funciones de Bloch de la banda de conducción y de la de valencia (las funciones de onda del sistema son doblemente periódicas) y se utiliza la masa reducida del excitón en lugar de la masa efectiva del electrón.

En el caso de un cristal uniaxial, como es el caso de nuestro material, el InSe, la ecuación a resolver quedaría, después :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} - \frac{\alpha}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + A\zeta^2}} \right] \Phi(\vec{\rho}) = E' \Phi(\vec{\rho}) \quad (III.7)$$

$$(\xi, \eta, \zeta) = \left(x, y, \sqrt{\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}}} z \right)$$

donde $A = m_{\perp}\epsilon_{\perp} / m_{\parallel}\epsilon_{\parallel}$ es el factor de anisotropía, $\alpha/2 = (2m_{\perp}R^* / \hbar^2)^{1/2}$ la constante de estructura fina y $R^* = m_{\perp}e^4 / 2\hbar^2\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}$ es el Rydberg efectivo anisótropo, de tal forma que $E' = E R^*$.

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

El truco que emplea Déverin ahora es sumar y restar un potencial coulombiano isótropo que nos daría un hamiltoniano idéntico al del átomo de Hidrógeno más un potencial que depende del factor de anisotropía A :

$$P(A) = \frac{\alpha}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} - \frac{\alpha}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + A\zeta^2}} \quad (\text{III.7})$$

que se puede tratar como una perturbación a ese hamiltoniano, que reduce la simetría del sistema, pasándonos del grupo infinito del espacio isótropo al grupo infinito $D_{\infty h}$ donde las invariencias son ahora respecto al eje z , como ocurre en los sistemas hexagonal, tetragonal o trigonal, subgrupos de $D_{\infty h}$. De esta manera, se podrán determinar cuales son los elementos de matriz de este potencial no nulos:

$$\langle nlm | P(A) | n'l'm' \rangle = \int d^3\beta \Phi_{nlm}^* P(A) \Phi_{n'l'm'} \quad (\text{III.8})$$

donde las funciones de onda son las del Hidrógeno. Así tendríamos:

$$E_1^{nlm} = E_0^{nlm} + \langle nlm | P(A) | n'l'm' \rangle \quad (\text{III.9})$$

y

$$\begin{aligned} E_{1^{100}} &= E_0^{100} [f^{00}(A) - 1] \\ E_{1^{200}} &= E_0^{200} [f^{00}(A) - 1] \\ E_{1^{210}} &= E_0^{200} [3 f^{10}(A) - 1] \\ E_{1^{211}} &= E_0^{200} \left[\frac{3}{2} f^{11}(A) - 1 \right] \\ E_{1^{310}} &= E_0^{300} [3 f^{10}(A) - 1] \\ E_{1^{311}} &= E_0^{300} \left[\frac{3}{2} f^{11}(A) - 1 \right] \\ E_{1^{321}} &= E_0^{300} \left[\frac{15}{2} f^{21}(A) - 1 \right] \\ E_{1^{322}} &= E_0^{300} \left[\frac{45}{2} f^{22}(A) - 1 \right] \\ E_{1^{3\pm 0}} &= E_0^{300} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[f^{00}(A) + 5 f^{20}(A) - 4 \pm \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \pm \sqrt{\left(f^{00}(A) - 5 f^{20}(A) \right)^2 + \frac{1}{4} \left(f^{020}(A) \right)^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

Las funciones f^{lm} se pueden consultar en el Apéndice III.A. Los tres últimos estados están calculados a partir de la matriz del potencial de la perturbación, que ha dejado de ser diagonal para el nivel $n = 3$, ya que $P(A)$ mezcla los estados $3s$ y $3d_0$, de forma que la resolución da dos estados híbridos entre el $3s$ y el $3d_0$. Déverin hizo también el cálculo para cristales biaxiales, cuya discusión es idéntica, salvo que aparecen dos parámetros de anisotropía.

En 1975 aparece el trabajo de Gerlach y Pollmann [1975a], que realiza un cálculo análogo al de Déverin, pero con una solución analítica aproximada del hamiltoniano anisótropo, que compara con los resultados de los trabajos anteriores más relevantes, algunos de los cuales ya hemos explicado. La teoría de Gerlach y Pollmann [1965a] es de una gran simplicidad formal y es válida en un amplio rango del parámetro de anisotropía, como quedó demostrado en un artículo posterior de Pollmann [1976], en el que calculaba la energía del estado fundamental en función del parámetro de anisotropía, a través del método variacional, para obtener una energía de enlace que interpola entre los límites exactos tri- y bidimensional (entre $-E_0$ y $-4E_0$), que no obtenían los autores anteriores.

Gerlach expresa el potencial coulombiano anisótropo en coordenadas esféricas antes de hacer las transformaciones pertinentes, como hacía Déverin:

$$\frac{1}{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{1 - \cos^2 \theta}} = \frac{2}{r} f(\alpha, \theta) \quad (\text{III.11})$$

donde $\alpha = 1-A$, y A el parámetro de anisotropía como se definió anteriormente. Su método es un tratamiento de perturbación mejorado (desarrollado en un artículo anterior de Pollmann [1974]), basado en la factorización de la perturbación H_P en un producto $V_0 V_P$, donde V_0 es el potencial del hamiltoniano no perturbado H_0 , cuyos valores propios son conocidos. Promediando V_P con las funciones propias de H_0 , la parte $V_0 \langle V_P \rangle$ se puede separar y obtener un nuevo hamiltoniano no perturbado $H_0^{(1)} = -\Delta_r + V_0 \langle V_P \rangle$ cuyas funciones de onda propias se podrán calcular. Ahora, la nueva perturbación es $V_0 (V_P - \langle V_P \rangle)$ que ya es pequeña y autoconsistente puesto que la perturbación se puede factorizar en r y θ . En caso contrario, habría que realizar varias iteraciones de este método.

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

Así, partiendo de las funciones de onda hidrogenoides, el hamiltoniano se escribe, tomando como unidad de energía el Rydberg modificado:

$$H = -\Delta_r - \frac{2}{r} Z_{lm}(\alpha) + \frac{2}{r} [Z_{lm}(\alpha) - f(\alpha, \theta)] = H_0^{lm} + H_p^{lm} \quad (III.12)$$

donde $Z_{lm}(\alpha) = \langle Y_{lm} | f(\alpha, \theta) | Y_{lm} \rangle$, puesto que $f(\alpha, \theta)$ no depende r . De esta expresión observamos que, en primer orden de teoría de perturbaciones, el corrimiento de energía del estado no perturbado $\varphi_{(nl)m}(\vec{r}, \alpha)$,

$$\Delta E_{n'l'm'}^{(1)} = \left\langle \varphi_{n'l'm'} \left| \frac{2}{r} [Z_{lm}(\alpha) - f(\alpha, \theta)] \right| \varphi_{nlm} \right\rangle \quad (III.13)$$

es igual a 0 cuando $n'l'm' = nlm$, ya que el procedimiento era tomar las funciones de onda no perturbadas para promediar la perturbación. El hamiltoniano anisótropo conmuta tanto con L_z como con el operador paridad, de forma que m seguirá siendo un buen número cuántico, así como la paridad. Las soluciones aproximadas de H_0^{lm} podrán entonces clasificarse con nlm , pero donde n y l son malos números cuánticos con respecto al hamiltoniano completo. Las funciones de onda dependientes de la anisotropía, soluciones de H_0^{lm} son:

$$\varphi_{(nl)m}(\vec{r}, \alpha) = R_{nl}(Z_{lm}(\alpha), r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (III.14)$$

que difieren en la carga efectiva dependiente de l y m , $Z_{lm}(\alpha)$, pero que forman un conjunto ortonormal. De esta forma, Gerlach y Pollamn [1975a] obtienen, con un tratamiento perturbativo de orden cero mejorado y libre de parámetros, que las energías se pueden expresar como:

$$E_{(nl)m}(\alpha) = -\frac{1}{n^2} Z_{|l|m}^2(\alpha) \quad (III.15)$$

Las expresiones analíticas de $Z_{|l|m}(\alpha)$ se pueden encontrar en el apéndice III.B, según la definición dada anteriormente.

Este tratamiento hace desaparecer la corrección de primer orden, siendo pequeña la de segundo orden. Si comparamos la expresión de f^{00} de la teoría de Déverin con la de Z_{00} , y teniendo en cuenta la relación entre el logaritmo neperiano y el arcoseno hiperbólico, encontraremos que

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$E_{100}^{\text{Déverin}} = -\frac{1}{n^2} [2 Z_{00}(\alpha) - 1] \quad (\text{III.16})$$

generalizable para todo lm . Por tanto, $E_{nlm}^{\text{Gerlach}} \leq E_{nlm}^{\text{Déverin}}$, es decir, los niveles obtenidos por Gerlach y Pollmann [1975a] son más profundos que los de Déverin. Además, $E_{nlm} \geq 0$ para $Z_{lm}(\alpha) \leq 1/2$, lo cual significa un fallo de la corrección en primer orden de teoría de perturbaciones.

III.1.2. CORRECCIONES AL MODELO HIDROGENOIDE

La aproximación de la masa efectiva no funciona muy bien para los estados fundamentales de los electrones ligados a una impureza dadora, como ya habíamos apuntado. Para niveles dadores en el Si, Kittel y Mitchel [1954] y Kohn & Luttinger [1955] obtenían 29 meV, y Faulkner [1969] daba 31.2 meV, mientras que los resultados experimentales dan 45.5, 53.7 y 42.5 para P, As y Sb sustitucionales, respectivamente. Para AsGa y Ge las diferencias son menos acusadas. Hay que señalar que el radio de Bohr efectivo en Si es menos de la mitad que en Ge y la cuarta parte en AsGa, de ahí que falle, de manera más evidente, la teoría de la masa efectiva en el Si, puesto que la densidad electrónica en el estado fundamental es esférica y centrada en el ión, y el electrón, en este caso, *verá mejor* la estructura de éste.

Esta discrepancia entre la energía de enlace hidrogenoide, E_H y el valor observado E_0 :

$$\Delta E = E_0 - E_H \quad (\text{III.17})$$

fue conocida como corrimiento químico (*chemical shift*), ya que se pensaba que era la naturaleza química de la impureza la responsable de tal corrimiento. Por otra parte, como la estructura electrónica de la impureza debe contribuir al potencial total en la zona próxima al ión, también se conoce como *central cell problem*.

Así, se llevaron a cabo diferentes cálculos con objeto de corregir la energía del estado fundamental dentro de la teoría de la masa efectiva. Se usó el concepto de una cavidad determinada por un radio r_0 , en cuyo interior la diferencia entre el potencial de la impureza y el de los átomos de la red, en adición al potencial hidrogenoide, se tomaba como una corrección. También se estimó la corrección debida a un campo de tensiones creado por el mal acoplamiento del átomo de impureza a un lugar sustitucional. Igualmente, se hicieron correcciones relativistas, correcciones debidas a efectos de correlación en las funciones de onda electrónicas, e incluso se tuvieron en cuenta posibles correcciones debidas a variaciones espaciales del potencial hidrogenoide coulombiano U_H , usando una masa efectiva dependiente de la posición o una carga efectiva distinta de la unidad. También se analizó el corrimiento químico haciendo uso de una teoría dieléctrica de la

electronegatividad más otras correcciones adicionales, a través de un cierto número de parámetros ajustables [Phillips, 1970].

En todos los casos se resuelven en parte o totalmente las discrepancias observadas, aunque la teoría no deja de ser, en ningún caso, discutible. En primer lugar, todos ignoraron la interacción entre los diferentes mínimos de la banda de conducción (por la simetría del cristal), usando un estado fundamental n -veces degenerado (6 para Si, 4 para Ge). Experimentalmente, por el contrario, se estableció en 1964 [Aggarwal, 1964; Aggarwal & Ramdas, 1965]), que el estado fundamental se separa en un singlete de simetría A_1 , un doblete de simetría E y un triplete de simetría T_2 , para dadores en Si; y un singlete A_1 y un triplete T_2 para dadores en Ge. Estos experimentos probaron inequívocamente que ΔE debía provenir en gran medida de tal interacción, causante de la ruptura de la degeneración. Ahora los nuevos corrimientos, definidos a partir del valor del nivel A_1 , podrían ser comprendidos por técnicas como las introducidas por Phillips [1970], una vez que los parámetros fuesen redefinidos para este nuevo hecho experimental.

Sin embargo, Pantelides, señaló, a lo largo de sus trabajos entre 1972 y 1975 (ver, por ejemplo, [Pantelides, 1978]), la existencia de una dificultad conceptual en la aproximación tradicional de buscar correcciones al modelo hidrogenoide con o sin la ruptura de la degeneración del estado fundamental: el potencial hidrogenoide $U_H(r)$ no representa una contribución significativa al potencial total de la impureza $U(r)$ en la región próxima al ión. Por tanto, no siempre se podrán calcular o identificar las correcciones sin antes calcular $U(r)$. Este potencial será tanto más hidrogenoide cuanto más parecido sea el átomo de impureza al átomo de la red, como es el caso de impurezas sustitucionales del mismo periodo de la tabla periódica que dicho átomo y que son conocidas como isocóricas. Es en estos casos cuando el término "corrección" tendrá sentido. Para el resto, el primer paso deberá ser construir los potenciales de impureza verdaderos.

Con estos potenciales verdaderos se puede seguir utilizando la aproximación de la masa efectiva, según Pantelides, mientras se cumplan los requerimientos de ortogonalidad, impuestos sobre la función de onda localizada, por los orbitales del sistema formado por el átomo sin el electrón que ha de donar a la red.

Una forma sencilla de tener en cuenta el corrimiento químico introducido por una impureza determinada es por su efecto sobre el radio de Bohr efectivo, que se verá reducido al introducir un potencial no coulombiano de corto alcance, representativo de la mayor interacción entre el electrón en su

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

estado fundamental y el catión dador. La magnitud de este potencial se puede calcular minimizando la energía total del electrón, por medio de una función de ondas variacional

$$\Psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a^*{}^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{r}{a^*}} \quad (\text{III.18})$$

e igualando tal energía mínima a la obtenida experimentalmente. Este potencial de corto alcance lo podremos simular a través de un potencial tipo delta $-V_0\delta(r)$. El hamiltoniano quedaría como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta_r - \frac{e^2}{\epsilon r} - V_0 \delta(\vec{r}) \quad (\text{III.19})$$

Con la función de onda variacional III.18 obtendremos como valor esperado de la energía

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^* a^{*2}} - \frac{e^2}{\epsilon a^*} - \frac{V_0}{\pi a^{*3}} \quad (\text{III.20})$$

cuyo valor mínimo resulta ser

$$E_{\min} = \frac{8}{3} \frac{E_0}{v^2} \left[\frac{3}{2} v - 1 + (1-v)^{3/2} \right] \quad (\text{III.21})$$

siendo E_0 la energía del estado fundamental y v un parámetro que depende de la intensidad del potencial de corto alcance:

$$v = \frac{12V_0 e^2 m^{*2}}{\pi \epsilon \hbar^4} = \frac{6V_0}{\pi R^* a_B} \quad (\text{III.22})$$

El parámetro variacional mínimo, a partir del que se ha obtenido tal energía mínima es

$$a^*_{\min} = \frac{a_B v}{2[1 - \sqrt{1-v}]} \quad (\text{III.23})$$

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* e^2}$$

que tiende al radio de Bohr efectivo ideal cuando v se aproxima a 0 y a $a_B/2$ cuando v se acerca a 1.

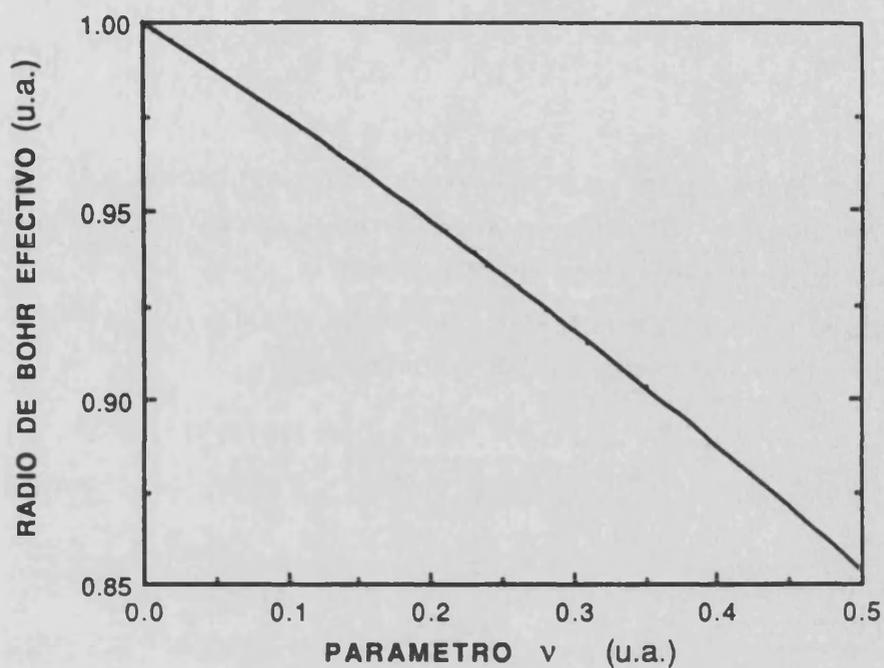


FIGURA I.1. Variación del radio de Bohr efectivo variacional con el parámetro ν .

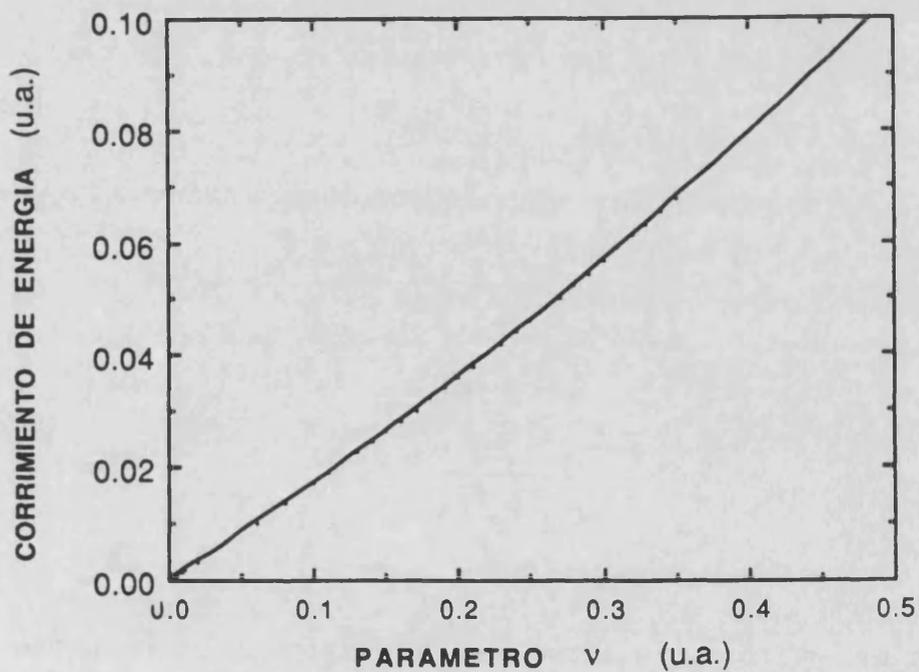


FIGURA I.2. Variación del corrimiento de energía relativo con el parámetro ν .

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

La magnitud ν tendremos que calcularla, numérica o gráficamente, a partir del corrimiento experimental ΔE , que puede escribirse como

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{8}{3\nu^2} \left[\frac{3}{2}\nu - 1 + (1-\nu)^{3/2} - \frac{3}{8}\nu^2 \right] \quad (\text{III.24})$$

y como lo segundo es mucho más sencillo hemos construido las gráficas III.1 y III.2, que muestran la variación de $\Delta E/E_0$ y de a^*_{\min} con el parámetro de corrimiento ν y que nos serán útiles en su momento.

Haciendo lo mismo para el caso de un cristal uniaxial y utilizando como función de ondas variacional del estado fundamental

$$\Psi_{1s} = \left(\frac{Z_{00}^3(\alpha)}{\pi a^{*3}} \right)^{1/2} e^{-\frac{r}{a^*} Z_{00}(\alpha)} \quad (\text{III.25})$$

donde a^* es el radio efectivo variacional y como hamiltoniano

$$H = -R^* a_B^2 \Delta_r - \frac{2}{r} R^* a_B f(\alpha, \theta) - V_0 \delta(\vec{r}) \quad (\text{III.26})$$

llegaremos a que el radio efectivo que hace mínima la energía y el valor de ésta tienen la misma expresión que antes, pero ahora incluyendo el factor de apantallamiento $Z_{00}(\alpha)$ y la anisotropía de la masa efectiva y la constante dieléctrica, es decir

$$E_0 = E_0^I Z_{00}(\alpha), \quad \nu = \nu^I Z_{00}(\alpha) \quad (\text{III.27})$$

donde ν^I y E_0^I corresponden al caso isótropo que ya hemos visto, siendo también distintos el Rydberg y radio de Bohr efectivos:

$$R^* = \frac{m_{\perp} e^4}{2\hbar^2 \epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}} \quad (\text{III.28})$$

$$a_B = \frac{\hbar^2 \sqrt{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}}}{m_{\perp} e^2}$$

Hasta ahora, no hemos comentado nada acerca de los problemas de la teoría de la masa efectiva en semiconductores compuestos. En éstos, dos factores complican el problema. El primero es que estos semiconductores son

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

siempre parcialmente iónicos (polares) y pueden verse como cargas positivas y negativas situadas alternativamente, que responderán de distinta forma a las impurezas introducidas a como lo hacían los homopolares (Si, Ge). En un cristal polar perfecto, el electrón siempre está interactuando con la red, incluso a $T = 0$ K, debido a los campos coulombianos de largo alcance. El problema del enlace de electrones a potenciales de impureza estará relacionado con el del enlace de polarones a este mismo potencial. La descripción mecanocuántica es complicada y solo se ha calculado en ciertos casos límites.

El hamiltoniano del polarón viene dado por

$$H_{\text{polarón}} = H_0 + H_f + H_{ef} \quad (\text{III.29})$$

donde H_0 es el hamiltoniano electrónico del cristal perfecto, H_f el de la red y H_{ef} el de interacción entre el electrón y los fonones polares:

$$H_f = \sum_q \hbar \omega_q a_q^+ a_q$$

$$H_{ef} = \sum_q [V_q a_q e^{iqr} + V_q^* a_q^+ e^{-iqr}] \quad (\text{III.30})$$

este último conocido como hamiltoniano de Fröhlich, donde V_q representa la fuerza de acoplamiento del sistema electrón-fonón, y que fué evaluado por Fröhlich suponiendo que el acoplamiento electrón fonón reduce la interacción entre dos electrones alejados ($r > a_B$) de $e^2/\epsilon_\infty r$ a $e^2/\epsilon_0 r$, donde ϵ_∞ es la constante dieléctrica a altas frecuencias, a las que la red no puede responder y ϵ_0 la de bajas frecuencias, a las que si responden los fonones. Así, V_q resulta ser proporcional a $\alpha^{1/2}$, donde α es la constante de Fröhlich:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\hbar} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \left[\frac{m^*}{2\hbar\omega_q} \right]^{1/2} \quad (\text{III.31})$$

Tratando H_{ef} como una perturbación, se obtendría un corrimiento constante de $-\alpha\hbar\omega$ en la energía de los portadores libres y un cambio en su masa efectiva, de m^* a $m^*/[1 - \alpha/6]$.

En un sólido polar, el hamiltoniano del electrón que interacciona con una impureza, incluyendo interacción electrón-fonón polar, lo podremos escribir como:

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$H = H_0 + H_f - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} + H_{ef} \quad (\text{III.32})$$

Cuando las órbitas de los electrones ligados sean grandes (como se hacía con los homopolares), y sea importante la interacción con la red, una forma de resolverlo es tratar $e^2/\epsilon_0 r$ como perturbación al polarón libre, dando lugar a que éste quede ligado en una órbita hidrogenoide.

Incluso teniendo en cuenta los efectos polarón todavía hay otros factores que complican el problema. Uno es la dependencia con el lugar de la red del apantallamiento que sufre la impureza. Esto es, la dependencia que aparece debido a la no uniformidad de la distribución electrónica, que se concentra sobre los aniones, siendo éstos sobre los que más fácilmente estarán apantalladas las impurezas. El segundo factor es debido a que si existe esta diferencia catión-anión, se deben volver a calcular los elementos de matriz $\langle \Psi | U | \Psi \rangle$ fuera de la aproximación de la masa efectiva, habiendo de tenerse en cuenta la expansión de Ψ en términos de funciones de Bloch y éstas en términos de ondas utilizando los vectores de la red recíproca \vec{K} . Si solo retenemos el término en $\vec{K} = 0$, como hacíamos en la aproximación de la masa efectiva para sólidos homopolares, no podremos tener dependencia con la posición de la impureza sobre la red.

III.2. ABSORCION OPTICA POR EXCITACION DE ELECTRONES LIGADOS A IMPUREZAS DADORAS.

En esta sección abordaremos la expresión de la sección eficaz de absorción óptica, comenzando por átomos en el vacío, hasta llegar a su expresión en el caso de átomos de impureza embebidos en un sólido, sometidos a pequeñas perturbaciones (parágrafo III.2.1). La sección eficaz de absorción también se puede expresar en función de las fuerzas de oscilador de cada transición electrónica, magnitud adimensional que es proporcional al elemento de matriz de tal transición y a la diferencia de energía que conecta el estado fundamental con el estado excitado de un electrón ligado a un átomo de impureza, como veremos en este parágrafo. Este ha sido resumido según el esquema general de los textos usuales [ver, por ejemplo, Stoneham 1975]. En el parágrafo II.2.2 comentaremos el cálculo explícito que hemos llevado a cabo de los elementos de matriz y de las fuerzas de oscilador para las principales transiciones electrónicas asociadas a impurezas en un material anisótropo, como es nuestro caso, el InSe, utilizando para ello las funciones de onda en la aproximación de Gerlach & Pollmann [1975a], dadas por la expresión III.14.

III.2.1. SECCION EFICAZ DE ABSORCION Y FUERZA DE OSCILADOR

El coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ para un sistema de N átomos por unidad de volumen en el vacío, lo podemos definir a través de la ley de Lambert:

$$I(z) = I(0) e^{-\alpha(\omega) z} \quad (\text{III.33})$$

donde $I(z)$ es la intensidad de luz, una vez ésta a recorrido una distancia z , medida desde la superficie de incidencia (en la que se recibe $I(0)$) en la dirección de propagación. Normalmente, se suele trabajar con la sección eficaz de absorción por defecto (o por átomo):

$$\sigma(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{N} \quad (\text{III.34})$$

Si consideramos un haz de luz propagándose en la dirección z y luz polarizada en la dirección y , el potencial vector de la radiación resulta:

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$A_y = A^2 \cos\left(\omega t - \frac{\omega z}{c}\right) \quad (\text{III.35})$$

cuyo flujo de energía es

$$S(\omega) = \frac{A^2 \omega^2}{8 \pi c} \quad (\text{III.36})$$

o flujo de fotones

$$\frac{S(\omega)}{h\omega} = \frac{a^2 \omega}{8 \pi c} \quad (\text{III.37})$$

Ignorando los efectos que ensanchan los niveles de energía, la regla de oro de Fermi nos dice que la probabilidad de transición por unidad de tiempo es

$$\frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle i | \bar{A} \bar{\Omega} | k \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ik}) \quad (\text{III.38})$$

donde $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$ y $\bar{A} \bar{\Omega}$ es el hamiltoniano de acoplamiento de la luz con el defecto. La sección eficaz se define como la probabilidad de transición por unidad de tiempo y de flujo de fotones:

$$\sigma(\omega) = \frac{16\pi^2 c}{h\omega} \left| \langle i | \bar{A} \bar{\Omega} | k \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ik}) \quad (\text{III.39})$$

Para encontrar la definición de $\bar{\Omega}$ podemos comenzar a partir de la ecuación de Dirac o de la ecuación de Schrödinger añadiéndole las correcciones apropiadas. Así, la interacción con la luz cambia la energía cinética en el hamiltoniano del electrón:

$$\frac{p^2}{2m} \longrightarrow \frac{1}{2m} \left(\bar{p} + \frac{e}{c} \bar{A} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2mc} \left(\bar{A} \cdot \bar{p} + \bar{p} \cdot \bar{A} + \frac{e}{c} \bar{A} \cdot \bar{A} \right) \quad (\text{III.40})$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

La teoría de perturbaciones es invariante Gauge y no queremos efectos no-lineales, por lo que podemos utilizar el Gauge de Coulomb ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$) y eliminar el término $\vec{A} \cdot \vec{A}$, con lo que para el átomo I, el operador Ω_y es

$$\Omega_y = -\frac{ie\hbar}{mc} \sum_{\text{electrones } s} \cos \left\{ \omega \left(t - \frac{z_s}{c} \right) \right\} \frac{\partial}{\partial y_s} \quad (\text{III.41})$$

y la sección eficaz resulta

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 \hbar e^2}{m^2 c \omega} \left| \left\langle i \left| \sum_{\text{electrones } s} e^{i\omega \frac{z_s}{c}} \frac{\partial}{\partial y_s} \right| k \right\rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ik}) \quad (\text{III.42})$$

Esta expresión puede ser simplificada por dos cambios. Primero, las longitudes de onda de interés son mucho mayores que las dimensiones de los átomos (lo cual es cierto para radios de Bohr varias veces el atómico),

$$\begin{aligned} e^{i\omega \frac{z_s}{c}} \frac{\partial}{\partial y} &\approx \frac{\partial}{\partial y} + i\frac{\omega}{2c} \left\{ \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) + \left(z \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial z} \right) \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\omega}{2c} L_x + \frac{\omega}{2c} \left(z \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.43})$$

donde L_x es la componente x del momento angular orbital, al que deberemos añadir el término de spin $2S_x$, que es lo que habríamos obtenido de haber partido de la ecuación de Dirac. El segundo cambio afecta al primero y al tercero de la relación anterior, usando las relaciones de transformación entre \mathfrak{p} y \mathfrak{r} , el operador momento y el de posición,

$$\begin{aligned} -\frac{m\omega}{\hbar} \langle i | \mathfrak{r} | k \rangle &= \langle i | \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}} | k \rangle \\ -\frac{m\omega}{\hbar} \langle i | x_\alpha x_\beta | k \rangle &= \langle i | x_\beta \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + x_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\beta} | k \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.44})$$

Por lo que $\sigma(\omega)$ quedará como suma de tres términos principales:

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$\begin{aligned}
 M_1 &= -\frac{m\omega_{ik}}{\hbar} \langle i | y | k \rangle \\
 M_2 &= i \frac{\omega}{2c} \langle i | L_x + 2S_x | k \rangle \\
 M_3 &= -i \frac{m\omega\omega_{ik}}{2\hbar c} \langle i | yz | k \rangle
 \end{aligned}
 \tag{III.45}$$

M_1 : Término dipolar eléctrico
 M_2 : Término dipolar magnético
 M_3 : Término cuadrupolar

y la sección eficaz se podrá reescribir como

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \omega}{\hbar c} \left| \left\langle i \left| y - \frac{\hbar}{2mc} M_x + i \frac{\omega}{2c} Q_{yz} \right| k \right\rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ik})
 \tag{III.46}$$

donde $Q_{\alpha\beta} = x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta}/3$ es el tensor cuadrupolar eléctrico y M_x es proporcional al momento magnético.

La importancia de todos estos términos depende críticamente de las reglas de selección, que dependen de la simetría puntual de las funciones de onda. El término dipolar eléctrico es el que domina usualmente, aunque desaparece si los estados $|i\rangle$ y $|k\rangle$ tienen el mismo valor del número cuántico orbital l . Los términos cruzados desaparecen para luz no polarizada y medio isótropo.

Otra forma de escribir $\sigma(\omega)$ es a través de la fuerza de oscilador. Si consideramos solo el término dipolar eléctrico y promediamos el módulo del elemento de matriz de la transición para todas las orientaciones del vector campo eléctrico,

$$|R_{ik}|^2 = \left\langle \left| \langle i | \vec{\pi} \cdot \vec{r} | k \rangle \right|^2 \right\rangle
 \tag{III.47}$$

donde $\vec{\pi}$ es un vector unitario en la dirección de polarización, podemos definir la fuerza de oscilador como

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$f_{ik} = \frac{2m}{\hbar} \omega_{ik} |R_{ik}|^2 \quad (\text{III.48})$$

que satisface la regla de la suma

$$\sum_k f_{ik} = 1 \quad (\text{III.49})$$

de forma que la sección eficaz promediada es

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} f_{ik} \delta(\omega - \omega_{ik}) \quad (\text{III.50})$$

Cuando los N átomos considerados están incorporados en un sólido, se van a producir cambios en la deducción que hemos llevado a cabo, debido a que su entorno ni es isótropo ni inerte. Si ignoramos acoplamiento resonante entre el campo de fotones y los modos colectivos de la red (polaritones), nos quedarán los cambios producidos por la polarizabilidad, la anisotropía de la red y la existencia de fonones.

En primer lugar tendremos que la velocidad de propagación de la luz red dejará de ser c para pasar a ser c/n , donde n es el índice de refracción del sólido, lo cual cambiará el flujo de fotones. Además, el momento dipolar magnético y cuadrupolar son afectados de diferente forma, debido a que provenían de la expansión de la interacción en términos de $\omega z/c$. En todos los casos usaríamos la parte real de la constante dieléctrica si hay absorción y n es complejo. Si hay dispersión $n = n(\omega)$, la densidad de energía deberá ser definida con más cuidado, aunque normalmente no será importante. Otro cambio que puede ser importante es el hecho de que la red es polarizable y el campo efectivo que induce la transición no es simplemente el aplicado, sino que contiene una contribución proporcional a la polarización. Este campo efectivo es un promedio de los campos internos sobre las funciones de onda electrónicas y sobre el movimiento de la red. En el caso en que las funciones de onda estén muy extendidas, es decir, el radio de Bohr efectivo es mucho mayor que la distancia interatómica y el campo efectivo coincidirá con el interno E_0 . De esta manera la fórmula para la sección eficaz de absorción cambiará a

$$\sigma(\omega) \longrightarrow \frac{1}{n} \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E_0} \right)^2 \tilde{\sigma}(\omega) \quad (\text{III.51})$$

donde se ha escrito $\tilde{\sigma}(\omega)$ debido a que también hay que cambiar los elementos de matriz de la transición, en cuyo caso el operador $\pi \cdot \vec{\Omega}$ resultará

$$\pi \cdot \vec{r} + \frac{\hbar n}{2mc} \vec{\Omega} \wedge (\pi \cdot \vec{M}) + i \frac{\omega n}{2c} (\vec{\Omega} \cdot \vec{r}) (\pi \cdot \vec{r}) \quad (\text{III.52})$$

donde $\vec{\Omega}$ es el vector unitario en la dirección de propagación de la luz. Además, si consideramos la aproximación de la masa efectiva para el hamiltoniano electrónico, la energía cinética del electrón se verá modificada por el tensor masa efectiva, por lo que la masa que aparece en la definición de la fuerza de oscilador debe cambiarse por el promedio de las masas de tal tensor, m^* , para que se satisfaga la ley de la suma de la fuerza de oscilador, es decir,

$$m^* = \left[\frac{1}{3} \sum_i m_i^* \right]^{-1} \quad (\text{III.53})$$

Las reglas de selección vendrán modificadas por la reducción de la simetría puntual del defecto y por el acoplamiento de éste a la red, ya que podrían haber fonones emitidos o absorbidos durante la transición. Este acoplamiento es importante, pues da lugar a un corrimiento y ensanchamiento de la línea de absorción. También hay otros mecanismos que producen ensanchamiento de la línea y que expondremos posteriormente. Es por ello que la sección eficaz de absorción se escribe usualmente a través de una función $g(\omega)$ que nos da la forma de la línea de absorción y que, realmente, solo se calcula en el caso de interacción electrón-fonón. Esta función la obtendremos si usamos la aproximación de Born-Oppenheimer y la aproximación de Condon. La primera nos conduce a escribir la función de ondas total como producto de la función de onda del electrón en el defecto por la función de ondas de la red:

$$|i, \{n\}\rangle = \Psi_i(\vec{r}, \vec{Q}) \chi_n(\vec{Q}) \quad (\text{III.54})$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

donde n denota los números de ocupación de los distintos modos de la red, \vec{Q} denota las coordenadas normales de ésta y \vec{q} las coordenadas de configuración del electrón. De esta forma el elemento de matriz resultante será:

$$\langle i, \{n\} | \vec{\pi} \cdot \vec{r} | k, \{n'\} \rangle = \int d^3\vec{Q} \chi_n^*(\vec{Q}) \Omega_{ik}(\vec{Q}) \chi_{n'}(\vec{Q}) \quad (III.55)$$

La segunda, que nos dice que no hay desplazamiento de los iones cuando ocurre una transición electrónica, nos elimina la dependencia de las coordenadas de configuración de $\Omega_{ik}(\vec{Q})$:

$$\Omega_{ik}(\vec{Q}) = \int d^3\vec{q} \Psi_i^*(\vec{q}, \vec{Q}) (\vec{\pi} \cdot \vec{r}) \Psi_k(\vec{q}, \vec{Q}) \quad (III.56)$$

con lo que el elemento de matriz queda:

$$\left| \langle i, \{n\} | \vec{\pi} \cdot \vec{r} | k, \{n'\} \rangle \right|^2 = \overline{\Omega_{ik}^2} \left| \int d^3\vec{Q} \chi_n^*(\vec{Q}) \chi_{n'}(\vec{Q}) \right|^2 \quad (III.57)$$

y la expresión de la sección eficaz queda factorizada como

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{n} \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E_0} \right)^2 \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar c} \overline{\Omega_{ik}^2} \omega g(\omega) \quad (III.58)$$

donde en $g(\omega)$ se incluye el promediado sobre los estados de la red iniciales y suma sobre los finales:

$$g(\omega) = \text{Promedio}_n \left\{ \sum_{n'} \left| \int d^3\vec{Q} \chi_n^*(\vec{Q}) \chi_{n'}(\vec{Q}) \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ik,nn'}) \right\} \quad (III.59)$$

Por construcción, $g(\omega)$ resulta estar normalizada a la unidad, por lo que el área total de una banda de absorción resulta ser proporcional a la energía de la transición, e independiente del acoplamiento electrón-fonón:

$$\text{area} \propto \int d\omega \omega g(\omega) = \omega_T \int d\omega g(\omega) = \omega_T \quad (III.60)$$

Este hecho es importante, puesto que perturbaciones externas sobre el electrón excitado, lo suficientemente débiles como para poder factorizar dicha

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

perturbación respecto al elemento de matriz dipolar, nos van a dar, como en el caso visto, un tiempo de vida finito para el estado excitado, o lo que es lo mismo, una determinada anchura de la línea de absorción, caracterizada por una función de forma $g(\omega)$, característica de cada perturbación y sumable a la de otra perturbación dada. Además, si la energía de la transición se viese afectada por cualquier perturbación, el área se vería afectada con la misma relación de proporcionalidad. Igualmente se puede reescribir la fuerza de oscilador con estas aproximaciones:

$$f_{ik} = \frac{2m}{\hbar} \omega_T \left\langle \overline{\Omega_{ik}^2} \right\rangle_{\text{pol}} \quad (\text{III.61})$$

donde el promedio está hecho para todas las direcciones del vector de polarización $\vec{\pi}$, con lo que el coeficiente de absorción quedaría como

$$\alpha(\omega) = \frac{N}{n} \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E_0} \right)^2 \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m^* c} f_{ik} g(\omega) \quad (\text{III.62})$$

cuya integral en frecuencias da

$$\int d\omega \alpha(\omega) = \frac{N}{n} \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E_0} \right)^2 \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m^* c} f_{ik} = C \alpha_{\text{max}} \Gamma \quad (\text{III.63})$$

donde α_{max} es el valor máximo de $\alpha(\omega)$, Γ es la anchura total a intensidad mitad de la línea de absorción y C una constante que es del orden de la unidad y que depende de la forma de $g(\omega)$. Estas igualdades nos dan la fórmula de Smakula:

$$\begin{aligned} N \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E_0} \right)^2 f_{ik} &= K n \alpha_{\text{max}} \Gamma \left(\frac{m^* c}{2\pi^2 e^2 \hbar} \right) \\ &= (0.82 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}) K n \alpha_{\text{max}} \Gamma \frac{m^*}{m_0} \end{aligned} \quad (\text{III.64})$$

donde K vale $\pi/2$ en el caso de una lorentziana.

III.2.2. CALCULO DE LAS FUERZAS DE OSCILADOR DE LAS TRANSICIONES ELECTRONICAS EN UN SEMICONDUCTOR ANISOTROPO

Para tener una idea de los elementos de matriz y fuerzas de oscilador para las transiciones electrónicas asociadas a átomos de impureza hidrogenoides acudiremos a la aproximación de Gerlach & Pollmann [1975a], por su mayor sencillez a la hora de expresar las funciones de onda del sistema y, por tanto, del cálculo de los elementos de matriz implicados. Ello nos dará una aproximación lo suficientemente válida como para comparar con nuestros resultados experimentales.

Según la expresión III.14 del párrafo III.1.1, la única diferencia en la función de ondas de electrones ligados a átomos de impureza hidrogenoides en semiconductores anisótropos, respecto al mismo caso isótropo, es el factor de apantallamiento $Z_{lm}(\alpha)$ a incluir en la parte radial de la función de ondas. Su efecto será el de aumentar o disminuir, según el valor del parámetro de anisotropía α , la distancia característica asociada a un estado dado, que dejará de ser un número determinado de veces el radio de Bohr, definido según la expresión III.28. Así, dos estados del mismo nivel de energía, pero con distintos valores de l y m van a dejar de estar degenerados, puesto que un cambio en tal distancia característica supone un cambio en la energía. El sentido del corrimiento energético de un estado respecto al otro dependerá nuevamente del valor de α .

La introducción de estos factores de apantallamiento nos van a imponer un redefinición de la constante de normalización de las funciones de onda, conservándose, por supuesto, la ortogonalidad del conjunto completo de funciones propias del hamiltoniano anisótropo. Las funciones de onda de los primeros estados excitados las podremos escribir como:

$$\Psi_{1s} = \left[\frac{Z_{00}^3(\alpha)}{\pi a^*{}^3} \right]^{1/2} e^{-\frac{r}{a^*} Z_{00}(\alpha)}$$

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\frac{Z_{00}^3(\alpha)}{\pi a^*{}^3} \right]^{1/2} \left(1 - \frac{Z_{00}(\alpha)}{2} \frac{r}{a^*} \right) e^{-\frac{r}{2a^*} Z_{00}(\alpha)}$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$\Psi_{2p_0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\frac{Z_{10}^3(\alpha)}{\pi a^{\cdot 3}} \right]^{1/2} \frac{Z_{10}(\alpha)}{2} \frac{r}{a^{\cdot}} e^{-\frac{r}{2a^{\cdot}} Z_{10}(\alpha)} \cos \theta$$

$$\Psi_{2p_{\pm}} = -\frac{1}{4} \left[\frac{Z_{11}^3(\alpha)}{\pi a^{\cdot 3}} \right]^{1/2} \frac{Z_{11}(\alpha)}{2} \frac{r}{a^{\cdot}} e^{-\frac{r}{2a^{\cdot}} Z_{11}(\alpha)} \operatorname{sen} \theta e^{\pm i\varphi}$$

(III.65)

$$\Psi_{3s} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \left[\frac{Z_{00}^3(\alpha)}{\pi a^{\cdot 3}} \right]^{1/2} \left(1 - \frac{2Z_{00}(\alpha)}{3} \frac{r}{a^{\cdot}} + \frac{2Z_{00}^2(\alpha)}{27} \left(\frac{r}{a^{\cdot}} \right)^2 \right) e^{-\frac{r}{3a^{\cdot}} Z_{00}(\alpha)}$$

$$\Psi_{3p_0} = \frac{2\sqrt{2}}{27} \left[\frac{Z_{10}^3(\alpha)}{\pi a^{\cdot 3}} \right]^{1/2} \left(Z_{10}(\alpha) \frac{r}{a^{\cdot}} - \frac{Z_{10}^2(\alpha)}{6} \left(\frac{r}{a^{\cdot}} \right)^2 \right) e^{-\frac{r}{3a^{\cdot}} Z_{10}(\alpha)} \cos \theta$$

$$\Psi_{3p_{\pm}} = -\frac{2}{27} \left[\frac{Z_{11}^3(\alpha)}{\pi a^{\cdot 3}} \right]^{1/2} \left(Z_{11}(\alpha) \frac{r}{a^{\cdot}} - \frac{Z_{11}^2(\alpha)}{6} \left(\frac{r}{a^{\cdot}} \right)^2 \right) e^{-\frac{r}{3a^{\cdot}} Z_{11}(\alpha)} \operatorname{sen} \theta e^{\pm i\varphi}$$

Utilizando estas funciones de onda podremos obtener los elementos de matriz del momento dipolar eléctrico:

$$\langle \Psi_{1s} | \vec{\pi} \cdot \vec{r} | \Psi_{ns} \rangle = 0 \quad \forall n, \forall \vec{\pi}$$

$$\langle \Psi_{1s} | \vec{\pi} \cdot \vec{r} | \Psi_{np_0} \rangle = 0 \quad \forall \vec{\pi} \perp \vec{c}, \forall n$$

$$\langle \Psi_{1s} | \vec{\pi} \cdot \vec{r} | \Psi_{2p_0} \rangle = \frac{2^8}{\sqrt{2}} \frac{Z_{00}^{3/2}(\alpha) Z_{10}^{5/2}(\alpha)}{[2Z_{00}(\alpha) + Z_{10}(\alpha)]^5} a^{\cdot} \quad \vec{\pi} \parallel \vec{c}$$

(III.66)

$$\langle \Psi_{1s} | \vec{\pi} \cdot \vec{r} | \Psi_{3p_0} \rangle = 2^5 \sqrt{2} 3^3 \frac{Z_{00}^{3/2}(\alpha) [2Z_{00}(\alpha) - Z_{10}(\alpha)] Z_{10}^{5/2}(\alpha)}{[3Z_{00}(\alpha) + Z_{10}(\alpha)]^6} a^{\cdot}$$

$\vec{\pi} \parallel \vec{c}$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$\langle \Psi_{1s} | \vec{r} \cdot \vec{r} | \Psi_{2p_{\pm}} \rangle = \mp 2^7 \frac{Z_{00}^{3/2}(\alpha) Z_{11}^{5/2}(\alpha)}{[2Z_{00}(\alpha) + Z_{11}(\alpha)]^5} a^3 \quad \vec{r} \perp \vec{c}$$

$$\langle \Psi_{1s} | \vec{r} \cdot \vec{r} | \Psi_{3p_{\pm}} \rangle = \mp 2^5 3^3 \frac{Z_{00}^{3/2}(\alpha) [2Z_{00}(\alpha) - Z_{11}(\alpha)] Z_{11}^{5/2}(\alpha)}{[3Z_{00}(\alpha) + Z_{11}(\alpha)]^6} a^3 \quad \vec{r} \perp \vec{c}$$

Una vez tenemos estos elementos de matriz, la fuerza de oscilador asociada a cada transición, así como las intensidades relativas, se deducen de forma inmediata. Utilizando las expresiones III.47, III.48 o III.61 del párrafo anterior para la fuerza de oscilador obtendremos

$$f_{1s-2p_0} = \left[\frac{\hbar^2}{2m^* a^3} \right]^{-1} (E_{1s} - E_{2p_0})^2 2^{15} \frac{Z_{10}^5(\alpha) Z_{00}^3(\alpha)}{[2Z_{00}(\alpha) + Z_{10}(\alpha)]^{10}} \quad (\text{III.67})$$

$$f_{1s-3p_0} = \left[\frac{\hbar^2}{2m^* a^3} \right]^{-1} (E_{1s} - E_{3p_0})^2 2^{11} 3^6 \times \frac{Z_{10}^5(\alpha) (2Z_{00}(\alpha) - Z_{10}(\alpha))^2 Z_{00}^3(\alpha)}{[3Z_{00}(\alpha) + Z_{10}(\alpha)]^{12}}$$

Como para polarización lineal o luz natural no podemos distinguir entre la transición $1s-np_+$ y la $1s-np_-$, es decir, siempre vamos a ver una única transición que incluye a ambas, $f_{1s-np_+} = f_{1s-np_-}$, habremos de escribir,

$$f_{1s-2p_{\pm}} = \left[\frac{\hbar^2}{2m^* a^3} \right]^{-1} (E_{1s} - E_{2p_{\pm}})^2 2^{15} \frac{Z_{11}^5(\alpha) Z_{00}^3(\alpha)}{[2Z_{00}(\alpha) + Z_{11}(\alpha)]^{10}} \quad (\text{III.68})$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$f_{1s-3p_{\pm}} = \left[\frac{\hbar^2}{2m^*a^2} \right]^{-1} (E_{1s} - E_{3p_{\pm}}) 2^{11} 3^6 \times \\ \times \frac{Z_{11}^5(\alpha) (2Z_{00}(\alpha) - Z_{11}(\alpha))^2 Z_{00}^3(\alpha)}{[3Z_{00}(\alpha) + Z_{11}(\alpha)]^{12}}$$

Acudiendo de nuevo a otra expresión del párrafo anterior, la III.63, podremos afirmar que el cociente entre las intensidades integradas correspondientes a dos líneas de absorción cualesquiera, es igual al cociente entre las fuerzas de oscilador asociadas a sendas líneas de absorción. Siendo ello así,

$$\frac{I_{1s-2p_0}}{I_{1s-2p_{\pm}}} = \frac{E_{1s} - E_{2p_0}}{E_{1s} - E_{2p_{\pm}}} \frac{Z_{10}^5(\alpha)}{Z_{11}^5(\alpha)} \left[\frac{2Z_{00}(\alpha) + Z_{11}(\alpha)}{2Z_{00}(\alpha) + Z_{10}(\alpha)} \right]^{10}$$

$$\frac{I_{1s-3p_{\pm}}}{I_{1s-2p_{\pm}}} = \frac{E_{1s} - E_{3p_{\pm}}}{E_{1s} - E_{2p_{\pm}}} \frac{3^6}{2^4} \left[\frac{2Z_{00}(\alpha) - Z_{11}(\alpha)}{3Z_{00}(\alpha) + Z_{11}(\alpha)} \right]^2 \left[\frac{2Z_{00}(\alpha) + Z_{11}(\alpha)}{3Z_{00}(\alpha) + Z_{11}(\alpha)} \right]^{10} \\ \text{(III.69)}$$

$$\frac{I_{1s-3p_0}}{I_{1s-2p_{\pm}}} = \frac{E_{1s} - E_{3p_0}}{E_{1s} - E_{2p_{\pm}}} \frac{3^6}{2^4} \frac{Z_{10}^5(\alpha)}{Z_{10}^5(\alpha)} \left[\frac{2Z_{00}(\alpha) - Z_{10}(\alpha)}{3Z_{00}(\alpha) + Z_{10}(\alpha)} \right]^2 \times \\ \times \left[\frac{2Z_{00}(\alpha) + Z_{11}(\alpha)}{3Z_{00}(\alpha) + Z_{10}(\alpha)} \right]^{10}$$

donde hemos referido todas las intensidades a la más intensa, que es la transición $1s-2p_{\pm}$, como se podría comprobar utilizando el apéndice III,B, cuando el parámetro de anisotropía es menor que -1, como ocurre en nuestro material y como ya tendremos ocasión de discutir en el capítulo IV.

Si bien en el caso de un semiconductor anisótropo como el seleniuro de indio, tenemos una dependencia en las funciones de onda, y en el resto de las magnitudes asociadas a electrones ligados a impurezas hidrogenoides embebidas en este tipo de material, con el factor de apantallamiento, que depende, a su vez, de la anisotropía dinámica de la masa efectiva y de la

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

anisotropía cristalina, en cuanto a respuesta a campos eléctricos se refiere, no tenemos el problema adicional de una banda de conducción degenerada como en el caso del silicio y germanio, que conduce a otro tipo de complicaciones y efectos, que no tenemos en nuestro caso. En Si y Ge el valor de α está entre -1 y 0, por lo que un electrón en el estado $2p_0$ estaría menos apantallado que estando en el $2p_{\pm}$ y, por tanto, sería más profundo que éste último, al contrario que en nuestro caso. Además, por el hecho de la múltiple degeneración de la banda de conducción, se va a observar la ruptura de las reglas de selección de las transiciones electrónicas bajo excitación óptica [Kohn & Luttinger, 1955], que sí serían respetadas en un semiconductor con una banda de conducción simple como es nuestro caso. Esta propiedad electrónica hace que sea sencillo y directo el cálculo de las fuerzas de oscilador y de los elementos de matriz, como si del átomo de hidrógeno se tratara.

III.3. MECANISMOS DE INTERACCION QUE AFECTAN A LA LINEA DE ABSORCION

En esta sección vamos a ver los mecanismos de interacción más importantes que influyen sobre la línea de absorción, esto es, sobre su anchura y sobre la posición del máximo de absorción. Hablaremos de la interacción entre los electrones ligados a impurezas dadoras y los fonones de la red en el parágrafo III.3.1, de la influencia del resto de impurezas neutras sobre las transiciones electrónicas y, en consecuencia, del solapamiento entre las funciones de onda de tales electrones (parágrafo III.3.2) y, también, del efecto producido por campos eléctricos internos debidos a impurezas ionizadas en el III.3.3.

III.3.1. ENSANCHAMIENTO DE LA LINEA DE ABSORCION DEBIDO A INTERACCION CON FONONES ACUSTICOS

El ensanchamiento de la línea de absorción causado por la interacción de electrones ligados a una impureza dadora con las vibraciones de la red ha sido estudiado por Lax y Burstein [1955] y por Kubo y Toyozawa [1955], que trabajaron en la aproximación adiabática y usaron la expresión de Bethe-Sommerfeld [Stoneham, 1975] para el coeficiente de absorción. La diferencia entre estos dos trabajos yace en el método de evaluar las sumas envueltas. Como consecuencia de usar de partida la expresión de Bethe-Sommerfeld no obtenían la función de la forma de la línea, sino que calculaban los momentos de ésta.

Lax y Burstein [1955] consideraron que el mecanismo más importante de ensanchamiento de la línea era la absorción o emisión simultánea de un fonón. Kane [1960] demostró que cuando la interacción electrón-fonón es débil, la absorción óptica no acompañada por absorción o emisión de fonones es mucho más fuerte que el proceso de un fonón. Esto conduce a un pico de absorción tipo δ con el proceso multifonón conduciendo a una absorción de fondo continua. Para obtener una anchura distinta de cero, Kane sugirió que ésta provenía de un tiempo finito del estado excitado debido a interacción electrón-fonón. En su trabajo, Kane calcula una constante que le aparece como factor exponencial para la intensidad de la línea a $T = 0$ K, y que es proporcional a la constante de acoplamiento electrón-fonón, utilizando una función de onda hidrogenoide sencilla y en la aproximación del potencial de deformación como hamiltoniano de interacción, viendo que,

efectivamente, era pequeña para Si y Ge, y concluyendo así que la línea de fonón cero era la que dominaba en este caso, y no la contribución multifonón como daban Lax y Burstein [1955].

Fueron Nishikawa y Barrie quiénes recogieron la sugerente idea de Kane. De esta manera, en 1963 aparecen dos artículos de estos autores, en uno de los cuales hacen el desarrollo formal de su teoría [Nishikawa & Barrie, 1963] y otro en el que la aplican al caso del Si y Ge [Barrie & Nishikawa, 1963]. La novedad de su teoría estriba en que no es necesario acudir al cálculo de las funciones de onda del sistema total, electrones más fonones, sino que solo son necesarias las funciones de onda electrónicas sin perturbar. Con ella obtienen la expresión para la forma de la línea y la variación de la posición del pico y de la anchura en función de la temperatura. Es por todo ello que nos concentraremos en su teoría, de gran belleza formal.

Su método consistía en usar la formulación de Kubo y Toyozawa [1955] de las susceptibilidad dieléctrica adiabática y calcularla usando el método de la función de Green de doble-tiempo. La relación entre la constante de absorción $\sigma(\omega)$ y la susceptibilidad dieléctrica $\chi(\omega)$ es:

$$\sigma(\omega) = C \omega \text{Im}[\chi(\omega)] \quad (\omega > 0) \quad (\text{III.70})$$

donde C es una constante. En la formulación de Kubo $\chi(\omega)$ se escribe como

$$\chi(\omega) = \frac{i}{3} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t - \epsilon t} \langle [P(t), P] \rangle \quad (\text{III.71})$$

P es el operador momento dipolar eléctrico

$$P(t) = e^{iHt} P e^{-iHt} \quad (\hbar = 1), \quad H \text{ el hamiltoniano del sistema}$$

$$[A, B] = \sum_{\mu} (A_{\mu} B_{\mu} - B_{\mu} A_{\mu}), \quad \mu = x, y, z$$

$$\langle \dots \rangle = \text{promedio en temperatura} = \text{Tr}\{e^{-H/KT} \dots\} / \text{Tr}\{e^{-H/KT}\}$$

Las hipótesis con las que comienza su trabajo son:

- i) El sistema es isótropo.
- ii) El campo externo $F(t)$ ha sido aplicado adiabáticamente comenzando desde el pasado distante ($F(t) = 0$ para $t \rightarrow -\infty$).
- iii) El sistema estaba en equilibrio entonces.
- iv) El hamiltoniano asociado con el campo externo es de la forma $H' = -P \cdot F$, con lo que los fotones podrán ser absorbidos solo por los electrones

atrapados en las impurezas, ignorándose la interacción entre este tipo de electrones.

v) El campo externo es lo suficientemente débil como para que su efecto pueda ser tratado en primer orden de teoría de perturbaciones.

La fórmula anterior para la sección eficaz de absorción es equivalente a la fórmula que dimos en la sección III.2 (expresión III.39), conocida como fórmula de Bethe-Sommerfeld, como demuestran Nishikawa y Barrie [1963] en su apéndice I. La función de Green doble-temporal $\langle\langle A|B \rangle\rangle_E$ para operadores A y B es una función analítica de dos ramas en E, definidas fuera del eje real por:

$$\langle\langle A|B \rangle\rangle_E = \begin{cases} \int_{-\infty}^0 dt e^{iEt} \langle [A(T), B] \rangle, \text{Im} E < 0 \\ -\frac{i}{2\pi} \int_0^{\infty} dt e^{iEt} \langle [A(T), B] \rangle, \text{Im} E > 0 \end{cases} \quad (\text{III.72})$$

con lo que

$$\chi(\omega) = \begin{cases} -\frac{2\pi}{3} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mu} \langle\langle M_{\mu} | M_{\mu} \rangle\rangle_{-\omega + i\epsilon} \\ -\frac{2\pi}{3} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mu} \langle\langle M_{\mu} | M_{\mu} \rangle\rangle_{\omega - i\epsilon} \end{cases} \quad (\text{III.73})$$

Esta función de Green es analítica tanto en el semiplano superior como en el inferior y obedece la siguiente ecuación:

$$E \langle\langle A|B \rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B] \rangle + \langle\langle [A, H] | B \rangle\rangle_E \quad (\text{III.74})$$

y el problema es entonces resolver esta ecuación con la condición de que la solución sea analítica en el dominio para el que la función de Green está definida (fuera del eje real).

Nuestro sistema es un electrón ligado a un átomo de impureza más las vibraciones de la red y la interacción entre ambos, siempre que la concentración de átomos no sea elevada (caso que trataremos en el siguiente

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

parágrafo) y los niveles asociados sean hidrogenoides. Su hamiltoniano será entonces:

$$\begin{aligned}
 H &= H_e + H_f + H_{ef} \\
 H_e &= \sum_{\lambda} T_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} \\
 H_f &= \sum_q \omega_q b_q^{\dagger} b_q \\
 H_{ef} &= \kappa \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \sum_q \left\{ V_{\lambda\lambda'q} b_q + V_{\lambda'\lambda q}^* b_q^{\dagger} \right\} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'}
 \end{aligned} \tag{III.75}$$

κ es la constante de acoplamiento, que se supone mucho menor que la unidad y solo se consideran los términos lineales en las coordenadas de los fonones en la interacción electrón fonón. Además supondremos que $V_{\lambda\lambda'q}$, los coeficientes de la interacción electrón-fonón (supuesta en la aproximación del potencial de deformación), son distintos de 0 sobre un amplio rango de valores de ω_q y tales que cualquier suma que contenga estos elementos de matriz es convergente. Como nuestro hamiltoniano es de estados de un solo electrón, la aplicación sucesiva de operadores creación o destrucción es nula ($a_{\lambda} a_{\lambda'} = a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'}^{\dagger} = 0$).

Por otra parte, el operador momento dipolar expresado en segunda cuantificación, quedará como

$$\hat{P} = \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \overline{P_{\lambda\lambda'}} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'} \tag{III.76}$$

donde $P_{\lambda\lambda'}$ es el elemento de matriz del operador momento dipolar entre los dos estados electrónicos λ y λ' , con lo que $P_{\lambda\lambda'}$ será un número e independiente de los operadores de los fonones. Si con todas estas definiciones nos vamos a la expresión de la sección eficaz de absorción, la podremos escribir como

$$\sigma(\omega) = C \omega \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \sum_{\mu} \sum_{\mu'} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left\{ \overline{P_{\lambda\lambda'}} \overline{P_{\mu\mu'}} \left\langle \left\langle a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'} \left| a_{\mu}^{\dagger} a_{\mu'} \right. \right\rangle \right\rangle_{\omega - i\epsilon} \right\} \tag{III.77}$$

de tal forma que utilizando las relaciones

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$\overline{P_{\lambda\lambda'}} = \overline{P_{\lambda\lambda}} \quad (III.78)$$

$$\left\{ \langle \langle A|B \rangle \rangle_{\omega-i\epsilon} \right\}^* = \langle \langle B^*|A^* \rangle \rangle_{\omega-i\epsilon}$$

podremos escribir la sección eficaz de absorción como

$$\sigma(\omega) = C\omega \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \sum_{\mu} \sum_{\mu'} \overline{P_{\lambda\lambda'}} \overline{P_{\mu\mu'}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[G_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}(E) \right]_{\omega+i\epsilon}^{\omega-i\epsilon} \quad (III.79)$$

$$G_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}(E) = \langle \langle a_{\mu}^+ a_{\mu'} | a_{\lambda}^+ a_{\lambda} \rangle \rangle_E$$

$$\left[f(E) \right]_{\omega+i\epsilon}^{\omega-i\epsilon} = f(\omega-i\epsilon) - f(\omega+i\epsilon)$$

Y nuestro problema se nos reduce al cálculo de esta función de Green $G_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}(E)$. En general, $\sigma(\omega)$ consiste en varios picos sobre un fondo de absorción. Podemos pensar, pues, que $\sigma(\omega)$ es la suma de varias líneas, cuya posición coincide con la del máximo. Más específicamente, consideraremos una función de forma de la línea $g^{(i)}(\omega)$ normalizada y definida por la línea particular situada en $\omega = \omega_i$, como ya comentábamos en el parágrafo III.2.1. Sin embargo, hay que añadir el problema de que parte del fondo de absorción debería ser considerado como contribución a $\sigma(\omega)$ en $\omega = \omega_i$, además de que varios picos se pueden solapar (como ocurrirá en el caso degenerado). Es decir,

$$\sigma(\omega) \propto \omega \sum_i g^{(i)}(\omega) \quad (III.80)$$

$$g^{(i)}(\omega) = C \left[\sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \sum_{\mu} \sum_{\mu'} \overline{P_{\mu\mu'}} \overline{P_{\lambda'\lambda}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[G_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}(E) \right]_{\omega+i\epsilon}^{\omega-i\epsilon} \right]_i$$

donde $[\dots]_i$ indica que solo la contribución a la línea en $\omega = \omega_i$ y parte del fondo deberán ser tenidos en cuenta. C es la constante de normalización definida por

$$\int_0^{\infty} g^{(i)}(\omega) d\omega = 1 \quad (III.81)$$

$g^{(i)}(\omega)$ la podemos escribir como suma de dos términos

$$g^{(i)}(\omega) = g_D^{(i)}(\omega) + g_I^{(i)}(\omega) \quad (III.82)$$

con

$$g_D^{(i)}(\omega) = C \left\{ \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \overline{P_{\lambda\lambda'}}^2 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[G_{\lambda\lambda'}(E) \right]_{\omega+i\varepsilon}^{\omega-i\varepsilon} \right\}$$

$$g_I^{(i)}(\omega) = C \left\{ \sum_{(\lambda,\lambda') \neq (\mu,\mu')} \sum_{\mu} \sum_{\mu'} \overline{P_{\mu\mu'}} \overline{P_{\lambda\lambda'}} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[G_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}(E) \right]_{\omega+i\varepsilon}^{\omega-i\varepsilon} \right\} \quad (III.83)$$

$$G_{\lambda\lambda'}(E) = G_{\lambda\lambda'}^{\lambda\lambda'}(E) = \left\langle \left\langle a_{\lambda}^+ a_{\lambda'} | a_{\lambda'}^+ a_{\lambda} \right\rangle \right\rangle_E$$

A $g_D^{(i)}(\omega)$ lo llamaremos término directo, que proviene de la transición entre dos estados electrónicos, y a $g_I^{(i)}(\omega)$ término de interferencia, que proviene de la interferencia de transiciones entre tres o cuatro estados electrónicos, producidos por la interacción electrón fonón. El primero es el que se ha estudiado con más detalle por otros autores, mientras que no el segundo, que sin embargo resulta importante cuando algunos de los estados electrónicos son degenerados. Por lo que sabemos del párrafo II.1.1, la única degeneración en los estados electrónicos hidrogenoides, en el caso más general, radica en el módulo de número cuántico m (np^+ y np^- , por ejemplo). Así, debemos ver cuales son las diferencias en la función $g(\omega)$ cuando la transición electrónica conlleva estados degenerados o no degenerados.

Sustituyendo el hamiltoniano del sistema en la ecuación que debe satisfacer la función de Green (III.74), obtenemos:

$$\left(E - T_{\mu'} + T_{\mu} \right) G_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\delta_{\lambda\lambda'} \langle a_{\mu}^+ a_{\lambda} \rangle - \delta_{\lambda\mu} \langle a_{\lambda'}^+ a_{\mu'} \rangle \right) +$$

$$\kappa \sum_{\nu} \sum_{q} \left(V_{\mu'\nu q} \Gamma_{\mu\nu q}^{\lambda\lambda'}(E) - V_{\nu\mu q} \Gamma_{\nu\mu'q}^{\lambda\lambda'}(E) + V_{\nu\mu'q}^* \Gamma_{\mu\nu q}^{\lambda\lambda'}(E) - V_{\mu\nu q}^* \Gamma_{\nu\mu'q}^{\lambda\lambda'}(E) \right) \quad (III.84)$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$\Gamma_{\mu\mu'q}^{\lambda\lambda}(E) = \left\langle \left\langle b_q a_{\mu}^+ a_{\mu'} | a_{\lambda}^+ a_{\lambda} \right\rangle \right\rangle_E$$

$$\Gamma'_{\mu\mu'q}{}^{\lambda\lambda}(E) = \left\langle \left\langle b_q^+ a_{\mu}^+ a_{\mu'} | a_{\lambda}^+ a_{\lambda} \right\rangle \right\rangle_E$$

de las que observamos, pues, que contiene las funciones de Green $\Gamma_{\mu\mu'q}^{\lambda\lambda}(E)$, $\Gamma'_{\mu\mu'q}{}^{\lambda\lambda}(E)$ de orden superior y, por tanto, no es una ecuación autocontenida. A su vez, estas funciones verifican otras ecuaciones que vuelven a contener otras funciones de Green de orden superior y así sucesivamente, lo que nos daría un conjunto infinito de ecuaciones acopladas. Para resolverlo, lo usual es cortarlo para obtener un conjunto finito de ecuaciones que contengan sólo funciones de Green del orden más bajo posible, autocontenido y resoluble por medios elementales. El único problema es el de la justificación del desacoplamiento mismo, que solo podrá hacerse por la suposición de que κ es pequeño, análogamente a como ocurre en la teoría de perturbaciones estándar.

Después de un complejo cálculo, que se puede seguir en el trabajo de Nishikawa y Barrie [1963], y que se sale fuera de nuestro objetivo, podemos continuar con su aplicación a un modelo hidrogenoide sencillo, siguiendo un trabajo posterior de estos autores [Barrie & Nishikawa, 1963], en el que se supone que los únicos estados degenerados son los np_{\pm} . Supongamos también que los únicos fonones cuya interacción con los electrones es no nula son los acústicos de longitud de onda larga, cuya relación de dispersión es $\omega_q = v|q|$ donde v es la velocidad del sonido isótropa; además de que la densidad de estos estados de fonón no está afectada por la presencia de un átomo de impureza, y la suma en los vectores de onda de fonón cambiará a

$$\sum_q \approx \frac{V}{8\pi^3} \int dq q^2 \int d\Omega \quad (III.85)$$

donde V es el volumen de la celdilla unidad.

En la aproximación del potencial de deformación de Bardeen y Shockley [1950] podremos escribir:

$$\kappa V_{\lambda\mu q} = i \left(\frac{\hbar \Xi^2 q}{2NM v} \right)^{1/2} \theta_{\lambda\mu}(q) \quad (III.86)$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

donde Ξ es la constante del potencial de deformación, N es el número de celdillas, M la masa por celda unidad y

$$\theta_{\lambda\mu}(\vec{q}) = \int d\vec{r} F_{\lambda}^*(\vec{r}) F_{\mu}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (\text{III.87})$$

donde $F_{\lambda}(r)$ son las funciones propias del hamiltoniano electrónico no perturbado. De esta manera, nos aparecerán sumas del tipo

$$\kappa^2 \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \sum_{\vec{q}} V_{\lambda\nu\vec{q}}^* V_{\lambda'\nu'\vec{q}} f_{\lambda\nu,\lambda'\nu'} \left(\frac{a^* \omega_{\vec{q}}}{\nu} \right) \quad (\text{III.88})$$

que podremos escribir, puesto que $f_{\lambda\nu,\lambda'\nu'}(a^* \omega_{\vec{q}}/\nu)$ depende de \vec{q} sólo a través de $\omega_{\vec{q}}$, como

$$\left(\frac{\hbar \nu}{a^*} \right)^2 \frac{R}{4\pi^2} \int_0^R dx x^3 f_{\lambda\nu,\lambda'\nu'}(x) \overline{\theta_{\lambda\nu}^*(\vec{q}) \theta_{\lambda'\nu'}(\vec{q})} \quad x = a\vec{q} \quad (\text{III.89})$$

$$R = \frac{\Xi^2}{\rho \hbar a^* \nu^2} \quad \rho = \frac{NM}{V}$$

$$\overline{f(\vec{q})} = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega f(\vec{q})$$

La aproximación en la integral anterior viene de reemplazar el límite superior por infinito, justificada por la hipótesis de que son fonones de longitud de onda larga los que contribuyen a $V_{\lambda\lambda'\vec{q}}$. Los cálculos de los promedios $\theta(\vec{q})$ sobre las funciones de onda hidrogenoides se pueden encontrar en el artículo de Barrie y Nishikawa [1963], de los cuales se deduce que, aproximadamente, la posición del pico es:

$$\omega_{\alpha\beta} = \tilde{\tau}_{\beta} - \tilde{\tau}_{\alpha} \quad (\text{III.90})$$

donde

$$\tilde{\tau}_{\lambda} = \tau_{\lambda} - \kappa^2 \sum_{\vec{q}} \frac{|V_{\lambda\lambda\vec{q}}|^2}{\hbar \omega_{\vec{q}}} \quad (\text{III.91})$$

utilizando (III.89) obtenemos

$$\kappa^2 \sum_{\bar{q}} \frac{|V_{\lambda\lambda q}|^2}{\hbar\omega_q} = \frac{\hbar\nu}{a^3} \frac{R}{4\pi^2} \int_0^{\infty} dx x^2 \overline{|\theta_{\lambda\lambda}(\bar{q})|^2} \quad (\text{III.92})$$

y como, normalmente,

$$\frac{\hbar\nu}{a^3} \frac{R}{4\pi^2} \int_0^{\infty} dx x^2 \overline{|\theta_{\alpha\alpha}(\bar{q})|^2} \gg \frac{\hbar\nu}{a^3} \frac{R}{4\pi^2} \int_0^{\infty} dx x^2 \overline{|\theta_{\beta\beta}(\bar{q})|^2} \quad (\text{III.93})$$

llegamos finalmente a

$$\omega_{\alpha\beta} \approx (T_{\beta} - T_{\alpha}) + \frac{\hbar\nu}{a^3} \frac{R}{16\pi} \quad (\text{III.94})$$

lo que nos dice que no hay separación del doblete en este caso ($1s - 2p_{\pm}$), sino un corrimiento del pico hacia energías más altas. La anchura total de la línea de absorción a intensidad mitad será, según la deducción general de Nishikawa y Barrie [1963],

$$\begin{aligned} \Gamma &= 2\pi \kappa^2 \sum_{\lambda \neq \beta} \sum_{\bar{q}} |V_{\lambda\beta q}|^2 \left[(1 + \nu_q) \delta(T_{\beta} - T_{\lambda} - \omega_q) + \nu_q \delta(T_{\beta} - T_{\lambda} + \omega_q) \right] \\ &= \sum_{\lambda \neq \beta} \left\{ \frac{\hbar\nu}{a^3} \frac{R}{2\pi} y_{\beta\lambda}^3 \left[\overline{|\theta_{\beta\lambda}(q)|^2} \right]_{q=y_{\beta\lambda}/a^3} \right\} \begin{cases} [1 + \nu(y_{\beta\lambda})], & T_{\beta} > T_{\lambda} \\ \nu(y_{\beta\lambda}), & T_{\beta} < T_{\lambda} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{III.95})$$

donde

$$y_{\beta\lambda} = \frac{|T_{\beta} - T_{\lambda}| a^3}{\hbar\nu}$$

$$\nu(y) = \left\{ e^{\frac{\hbar\nu y}{a^3 K T}} - 1 \right\}^{-1}$$

en la que se ha despreciado la contribución del estado fundamental α . De esta expresión se puede decir que los distintos estados contribuirán tanto más

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

cuanto mayor es su diferencia energética respecto al estado β y mayor su acoplamiento con la red.

Observamos, finalmente, que es como si tuviéramos una superposición de lorentzianas centradas en $\omega_{\alpha\beta}$ con anchuras distintas, unos estados con mayor contribución que otros, de tal suerte que la temperatura característica, a partir de la cual la anchura varía linealmente con la temperatura, será un promedio de las asociadas a cada uno de los estados superiores al b y del orden de $h\nu/a \cdot K$.

Lejos del máximo de absorción de cada línea la función de forma se podrá escribir, ignorando los elementos no diagonales $V_{\lambda\mu q}$ ($\lambda \neq \mu$) frente a los diagonales, como

$$g^{(i)}(\omega) = \frac{R}{4\pi^2} \left(\frac{a^*}{h\nu} \right)^2 (\omega - \omega_{\alpha\beta}) Q \left[\frac{a^*}{h\nu} (\omega - \omega_{\alpha\beta}) \right] \quad (III.96)$$

$$Q(x) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \left[\theta_{\alpha\alpha}(\vec{q}) - \theta_{\beta\beta}(\vec{q}) \right]^2$$

y que define la forma de la línea debida a procesos de un fonón, descrita por Lax y Burstein [1955], que resulta como una contribución más suave y extendida a la absorción y, por tanto, confundida como fondo de absorción.

III.3.2. ENSANCHAMIENTO DE LA LINEA DEBIDO A INTERACCION ENTRE IMPUREZAS

Este tipo de mecanismo puede producir tanto un desplazamiento de la línea de absorción como un aumento de su anchura, y es mayor cuanto menor es la distancia entre impurezas, es decir, cuanto mayor es su concentración. A grandes distancias la interferencia entre dos centros de impureza hidrogenoides y neutros vendrá determinada por la fuerza dipolo-dipolo. Por tanto, el efecto sobre la energía de un nivel excitado, debido a la interacción del átomo excitado con otro en el estado fundamental, será del orden de $(a^*/R)^3 E_i$, donde a^* es el radio de Bohr efectivo ($R \gg a^*$) y E_i la energía de ionización del átomo de impureza, siendo el solapamiento entre las funciones de onda electrónicas del estado excitado prácticamente despreciable, del orden de $\exp[-R/2a^*]$. A distancias más cortas sí se debe tener en cuenta este solapamiento, a través de la formación de pares de impurezas, tripletes, etc.

La interacción dipolo-dipolo entre dos impurezas neutras hidrogenoides rompe la degeneración del estado excitado de forma simétrica, en una cantidad del orden de [Kogan & Lifshits, 1977]:

$$\Delta E \approx \frac{2^{16} e^2 a^{*2}}{3^{10} R^3} \quad (\text{III.97})$$

siendo la anchura de la línea de absorción del orden de $6(N_D a^{*3}) E_i$.

Veamos ahora qué ocurre con el solapamiento entre las funciones de onda electrónicas. El problema fundamental, que surge a la hora de cuantificar esta interacción, es el de la distribución de las impurezas hidrogenoides en la red receptora. Otro problema adicional, mucho más difícil de tener en cuenta desde el punto de vista teórico, es la posible movilidad de los átomos de impureza dentro de la red, que puede resultar importante cuando las impurezas ocupan posiciones intersticiales, sobre todo si consideramos un semiconductor laminar, como el InSe, en el que las fuerzas entre láminas son del tipo Van der Waals. Ello conduciría, por una parte, a la concentración de impurezas en estas regiones y, por otra parte, a una mayor movilidad de éstas a una temperatura dada con respecto a impurezas sustitucionales. Este efecto no ha sido estudiado en la literatura por la complejidad que representa, de ahí que lo tengamos presente sólo cualitativamente.

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

Supongamos, en primer lugar, que las impurezas ocupan lugares sustitucionales y, por tanto, que no existe ningún tipo de dispersión de éstas a bajas temperaturas, en las que estamos observando las transiciones electrónicas. Si la distribución de impurezas fuera regular, según un empaquetamiento compacto de esferas de radio na , donde n es el número cuántico principal del nivel que se considere, el ensanchamiento de la línea de absorción por solapamiento de las funciones de onda comenzará a ser importante cuando [Baltensperger, 1953]:

$$r_s = 6na \quad (\text{III.98})$$

donde r_s está definido por

$$(4/3)\pi r_s^3 = N_D^{-1} \quad (\text{III.99})$$

siendo N_D la concentración de impurezas dadoras.

Está claro que, supongamos la distribución de impurezas que supongamos, la distancia promedio r_s entre impurezas será de este orden. Sin embargo, también está claro que una hipótesis realista debe introducir el hecho de que siempre habrán átomos de impurezas separados una distancia mayor o menor que la promedio. Como la interacción dador-dador es exponencial con su separación, el primer efecto a tener en cuenta, para impurezas distribuidas arbitrariamente, es debido a pares de dadores entre los vecinos más próximos. La probabilidad de encontrar al vecino más próximo a una distancia entre r y $r+dr$ será una distribución de Poisson [Thomas *et al.*, 1981]:

$$dP_{NN}(r) = 4\pi N_D r^2 \exp[-(4\pi/3)N_D r^3] dr \quad (\text{III.100})$$

que conduce a una densidad de probabilidad por unidad de volumen

$$P_{NN}(r) = N_D \exp[-(4\pi/3)N_D r^3] \quad (\text{III.101})$$

donde N_D es la densidad de dadores. La distancia más probable entre vecinos más próximos es $2r_{DD} > \cong 0.54 r_C$, donde $r_C \cong N_D^{-1/3}$ es la separación entre vecinos más próximos en una red cúbica con la misma densidad de impurezas. Evidentemente, a medida que aumenta la concentración de

impurezas, también empezará a ser importante la interacción entre dos vecinos más próximos, cuya probabilidad es, en este caso,

$$dP_{NNN}(r) = (16/3)\pi^2 N_D^2 r^5 \exp[-(4\pi/3)N_D r^3] dr \quad (\text{III.102})$$

siendo la distancia más probable entre átomos de tripletes dadores $\langle r_{DD} \rangle \cong 0.927 r_C$.

Veamos, pues, el efecto de pares de dadores, primer efecto importante al aumentar la concentración de impurezas por encima del límite aislado. El problema que planteamos es el análogo al de la interacción entre dos átomos de hidrógeno en función de la distancia que los separa: cuando dos átomos de impureza se encuentren a una distancia suficientemente pequeña, los niveles de energía se van a ver alterados drásticamente y, consecuentemente, las transiciones electrónicas. Es decir, a medida que aumente la concentración de impurezas dadoras por encima del límite aislado, va a aumentar la absorción a aquellas energías correspondientes a las transiciones electrónicas, entre el estado fundamental y los estados excitados, de electrones ligados a una molécula diatómica formada por dos dadores, además de para aquellas energías intermedias entre éstas y la línea más intensa de dadores aislados, en mayor proporción.

Kolos y otros colaboradores (los trabajos que hemos utilizado aquí son [Kolos & Wolniewicz, 1965 y 1966; Kolos & Rychlewski, 1976]) han trabajado en el análisis variacional detallado para el cálculo de las funciones de onda electrónicas y las energías del estado fundamental y primeros estados excitados, de dos átomos de hidrógeno en función de su separación.

El estado fundamental, el $^1\Sigma_g^+$ [Kolos & Wolniewicz, 1965], resulta estar formado, fundamentalmente, por los estados 1s de cada uno de los átomos. Los estados excitados más bajos, que están ópticamente conectados al estado fundamental, son el $^1\Sigma_u^+$ y el $^1\Pi_u$ [Kolos & Wolniewicz, 1966; Kolos & Rychlewski, 1976]. En la aproximación de Heitler-London, éstos son aquellos estados en los que uno de los electrones está en el estado fundamental de uno de los átomos y el segundo electrón en el estado 2p del otro átomo, es decir, estados $|1s;2p\sigma\rangle$ y $|1s;2p\pi\rangle$, respectivamente. El estado $2p\sigma$ tiene su lóbulo según el eje de separación de los dos átomos y los $2p\pi$ según ejes perpendiculares.

Por otra parte, según una descripción de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), el estado $^1\Sigma_u^+$ estaría formado por el estado de transferencia de carga $|1s^2;0\rangle$ con ambos electrones en el estado 1s de uno

de los átomos (sistema H^+H^- , o D^+D^- , como llamaremos a partir de ahora, al considerar átomos de impureza dadores). En general, el estado $^1\Sigma_U^+$ es una mezcla de ambos, además de otros estados de la misma simetría, como el $|1s;2s\rangle$, principalmente, y puede ser representado adecuadamente por la combinación de los tres [Kolos & Wolniewicz, 1966]:

$$|^1\Sigma_U^+\rangle \equiv C_p |1s;2p\sigma\rangle + C_s |1s;2s\rangle + C_i |1s^2;0\rangle \quad (\text{III.103})$$

para todas las separaciones. Mientras C_p domina para el límite asintótico $r \rightarrow \infty$, para distancias del orden de $4a^*$, el coeficiente del estado de transferencia de carga, C_i , es el dominante (≈ 0.75), mientras que C_p y C_s son del orden de 0.15, tal y como se puede observar en la figura III.3.

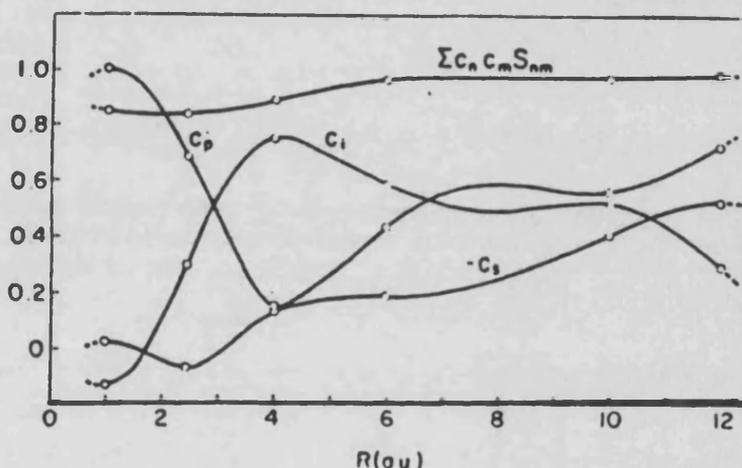


FIGURA III.3. Coeficientes de la combinación de orbitales III.103, según Kolos y Wolniewicz [1966].

En la figura III.4 se representa la energía del estado fundamental y los dos primeros estados excitados, para el caso isótropo de dos átomos de impureza, en función de la distancia entre ellos (lo único que cambia respecto a átomos de hidrógeno es que la escala de energía es relativa a dos veces el Rydberg efectivo en el semiconductor, y la escala de distancias lo es al radio de Bohr efectivo). Las transiciones $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u, ^1\Pi_u$ tienen un mínimo de energía cuando la separación entre los átomos es del orden de $4a^*$ (figura III.5). Para el estado $^1\Pi_u$, compuesto fundamentalmente por los estados $|1s;2p\pi\rangle$, este mínimo está a $0.031 R^*$ por debajo de la transición $1s-2p$ en átomos aislados. La transición al estado $^1\Sigma_u^+$, de carácter marcadamente iónico a estas distancias, como ya se ha señalado, ocurre a una energía mucho más baja, $0.19 R^*$ por debajo de la $1s-2p$ de átomos aislados, y 0.384

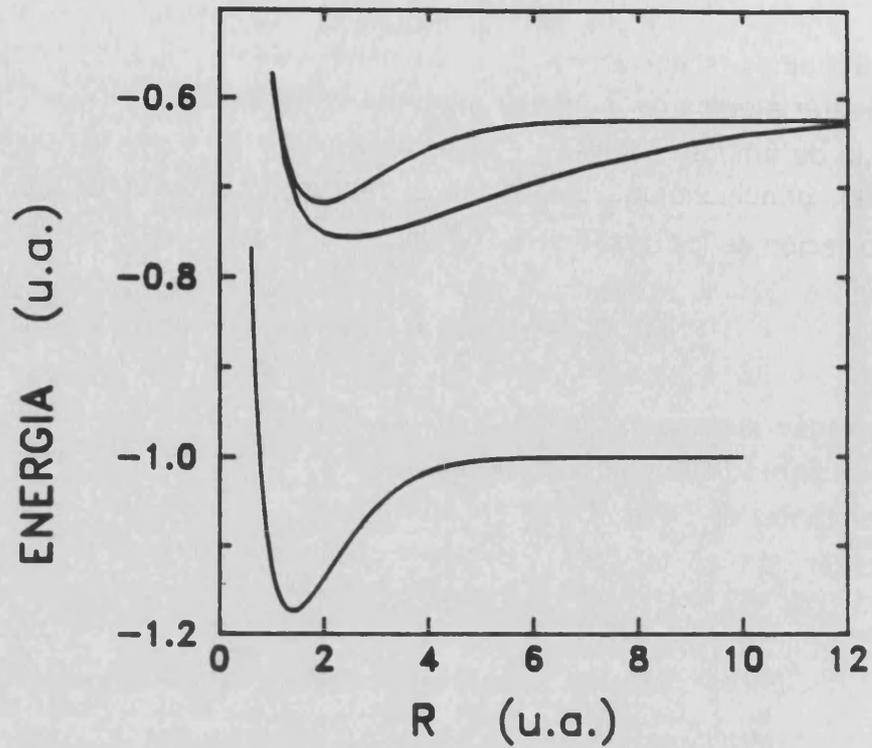


FIGURA III.4. Energía de los tres primeros estados de un electrón ligado a dos átomos de hidrógeno, en función de la distancia que los separa, en unidades atómicas.

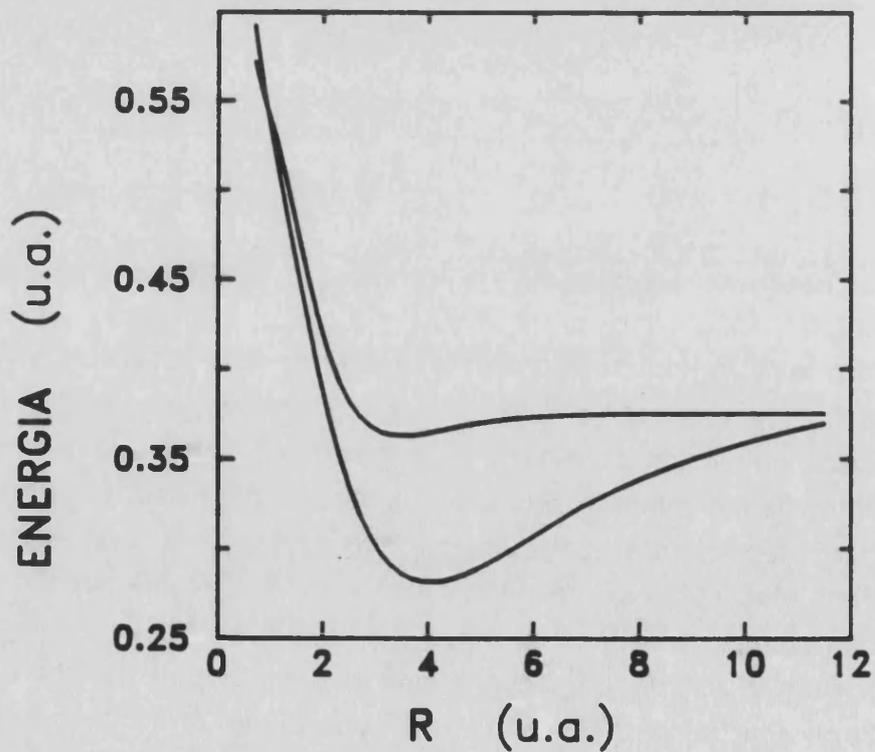


FIGURA III.5. Energía de las transiciones de un electrón ligado a dos átomos de hidrógeno en el estado fundamental a los dos primeros estados excitados, en función de la distancia que separa ambos átomos, en unidades atómicas.

R^* por debajo del nivel de afinidad del átomo hidrogenoide (límite del par D^+D^- cuando $r \rightarrow \infty$). Esta gran reducción en la energía del par D^+D^- , en comparación al nivel D^- aislado, proviene de la atracción coulombiana entre el ión D^+ y el D^- , lo que hace del estado de transferencia de carga el nivel excitado más bajo (ver figura III.4), análogamente a lo que ocurre en la formación del excitón.

Así, después de toda esta discusión, podremos expresar el coeficiente de absorción, en la aproximación de pares de impureza, como

$$\alpha(E) = \int d^3\tau P_{NN}(r) |M(\tau)|^2 \delta(E - E(\tau)) \quad (III.104)$$

donde $E(\tau)$ es la energía de excitación de un par de dadores separados una distancia r , y $M(\tau)$ es el elemento de matriz de la transición. De esta expresión se deduce que sólo habrá contribución para todas aquellas energías superiores a la energía mínima, correspondiente a $r = 4a^*$ (para átomos aislados teníamos que sólo había absorción para aquella energía que coincidía con la de excitación). Sin embargo, la forma de la línea de absorción de electrones ligados a dadores aislados no era una función de tipo delta, sino una lorentziana, como habíamos comentado anteriormente, de ahí que el verdadero coeficiente de absorción habremos de obtenerlo a partir de la expresión anterior convolucionando con una función lorentziana:

$$\alpha(E) = \int_0^E \alpha(E') \frac{\Gamma/2}{(E - E')^2 + (\Gamma/2)^2} dE' \quad (III.105)$$

donde Γ es un parámetro ajustable que representa la anchura de esta lorentziana.

Si el semiconductor es isótropo y la banda de conducción no está degenerada, se puede emplear directamente la variación de la energía con r mostrada en la figura III.4, en la que se utilizan como escalas el Rydberg y el radio de Bohr efectivos, para la energía y la distancia, respectivamente. Si el semiconductor tiene una banda de conducción varias veces degenerada (Si, Ge) hay que introducir ciertas modificaciones, comentadas en el trabajo de Thomas *et al.* [1981], para poder utilizar la escala de $E(r)$ isótropa. El corrimiento químico se puede tener en cuenta fácilmente normalizando la distancia entre átomos a un nuevo radio de Bohr efectivo más pequeño, como vimos en el párrafo III.1.2. Cuando existe una anisotropía, tanto en la masa

efectiva como en la constante dieléctrica (caso de nuestro semiconductor, el InSe) la cosa se complicaría mucho más si quisiéramos hacerlo correctamente. Sin embargo, podemos hacer una estimación bastante buena acudiendo a la aproximación de Gerlach y Pollmann [1975a], mucho más sencilla y directa de manejar.

Así, hemos de tener en cuenta que la energía de un electrón en el estado fundamental de un átomo aislado viene corregida por el factor $Z_{00}^2(\alpha)$, $Z_{10}^2(\alpha)$ cuando está en el estado excitado $2p_0$ y $Z_{11}^2(\alpha)$ cuando está en el $2p_{\pm}$. Por tanto, las energías de los estados fundamental y primeros excitados del par dador D_2 en un semiconductor anisótropo, estarán corregidas a través de las relaciones:

$$E_{1\Sigma_g^+}^s \left(\frac{rZ_{00}}{a^*} \right) = E_{1\Sigma_g^+}^{u.a.} \left(\frac{rZ_{00}}{a^*} \right) Z_{00}^2(\alpha) R^*$$

$$E_{1\Sigma_u^+}^s \left(\frac{rZ_{00}}{a^*} \right) = E_{1\Sigma_u^+}^{u.a.} \left(\frac{rZ_{00}}{a^*} \right) \left[1.21875 Z_{00}^2(\alpha) + \frac{0.125}{4} Z_{10}^2(\alpha) \right] \frac{8}{5} R^*$$

$$E_{1\Pi_u^+}^s \left(\frac{rZ_{11}}{a^*} \right) = E_{1\Pi_u^+}^{u.a.} \left(\frac{rZ_{11}}{a^*} \right) \left[Z_{00}^2(\alpha) + \frac{1}{4} Z_{11}^2(\alpha) \right] \frac{8}{5} R^*$$

(III.106)

donde el superíndice s denota la energía en función del Rydberg efectivo en el semiconductor de que se trate y $u.a.$ denota la energía en unidades atómicas tabulada en los artículos de Kolos *et al.* [Kolos & Wolniewicz, 1965, 1966; Kolos & Rychlewski, 1976]. Para la molécula de hidrógeno las distancias no están medidas respecto a r/a^* , sino corregidas con el factor de apantallamiento de la función de ondas dominante. La primera y la última expresión son válidas para todas las separaciones, puesto que corresponden a estados dominados fundamentalmente por productos $1s;2s$ y $1s;2p\pi$, respectivamente. No ocurre lo mismo con la segunda, que es la energía de un estado mezcla de otros tres, en proporciones que varían con la separación. Por ello, la expresión dada corresponde a separaciones en torno a $4a^*$, para las que el estado era fundamentalmente el de transferencia de carga, como ya comentamos, habiéndose tomado $C_1 = 0.75$ y $C_p = C_s = 0.125$. Las expresiones anteriores nos servirán para utilizar las energías que intervienen en nuestro caso particular, en función de las obtenidas por Kolos *et al.* [Kolos & Wolniewicz, 1965, 1966; Kolos & Rychlewski, 1976] para la molécula de hidrógeno, por lo que es útil parametrizar estas energías en función de la

distancia (en unidades atómicas), a la hora de hacer cualquier cálculo en los que intervengan tales estados. Las funciones utilizadas para cada uno de los tres estados, así como los parámetros que mejor ajustan las energías de la figura III.4, se dan en el apéndice III.C.

Todo esto nos lleva a la conclusión de que al aumentar la concentración de impurezas dadoras, por encima del límite aislado y por debajo de concentraciones para las que tiene lugar interacciones entre más de dos dadores, las líneas de absorción principales se van a ver ensanchadas asimétricamente, en la parte de baja energía, debido a la interacción entre pares de dadores, apareciendo una línea de absorción adicional mucho más intensa cuanto mayor sea la concentración, a una energía ligeramente menor a la de la transición aislada en consideración. Esto es, si consideramos las líneas de absorción aisladas $1s-np_{\pm}$ o $1s-np_0$, estarán acompañadas en la parte de baja energía por otras líneas de absorción correspondientes a transiciones ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow |1s; np_{\pm}\rangle$ o ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow |1s; np_0\rangle$. Debido a la asimetría del ensanchamiento por pares de impurezas el máximo de la línea de absorción principal sufre un corrimiento hacia energías menores, tanto más cuanto mayor es el radio de Bohr efectivo, es decir, tanto más excitado es el estado final.

Pero no sólo observamos este efecto sino que, más particular de la interacción entre pares de dadores, es la aparición de otra banda de absorción a energías mucho más pequeñas ($\approx 0.19 R^*$ por debajo de la línea $1s-2p$ en el caso isótropo) que el resto de las líneas, correspondiente a la transición del estado fundamental de la molécula D_2 al estado de transferencia de carga D^+D^- . Esta transición es la que verdaderamente nos va a mostrar a partir de qué concentraciones va a ser importante la absorción por formación de pares de dadores, así como su magnitud.

Las intensidades de las líneas debidas a interacción de pares de dadores, relativas a las líneas de dadores aislados, vendrán dadas por [Thomas *et al.*, 1981]:

$$\frac{I_{D_1sD_{2p_{\pm}}}}{I_{2p_{\pm}}} = \frac{\int d^3r \left| M_{D_1sD_{2p_{\pm}}}(r) \right|^2 p_{NN}(r)}{\int d^3r \left| M_{2p_{\pm}} \right|^2 p_{NN}(r)} \quad (III.107)$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$\frac{I_{D^+D^-}}{I_{2p\pm}} = \frac{\int d^3r |M_{D^+D^-}(r)|^2 \rho_{NN}(r)}{\int d^3r |M_{2p\pm}|^2 \rho_{NN}(r)}$$

En el primer caso, debido a la lenta variación del elemento de matriz $M_{D_{1s}D_{2p\pm}}$ con la distancia, la intensidad relativa será simplemente la relación de sus probabilidades [Thomas *et al.*, 1981],

$$\frac{I_{D_{1s}D_{2p\pm}}}{I_{2p\pm}} = \frac{4}{3} \pi N_D R^* (\Delta E_0)^3 \quad \text{[III.108]}$$

donde $R^*(\Delta E_0)$ está determinada por la distancia a la que el corrimiento en energía de la línea de pares, respecto a la $1s-2p_{\pm}$ es máxima. Ya que los efectos de los dadores vecinos sobre el estado $D_{1s}D_{2p_{\pm}}$ decae rápidamente con la distancia, R^* es una medida de la extensión de las funciones de onda de los electrones en dicho estado excitado.

En el segundo caso, para los estados D^+D^- , la excitación requiere la transferencia de un electrón de uno de los átomos al otro y el elemento de matriz se puede suponer que varía exponencialmente con la distancia [Thomas *et al.*, 1981]:

$$M(r) = M_0(r) e^{-\alpha r} \quad \text{[III.109]}$$

donde $M_0(r)$ es una función que varía lentamente con la distancia, por lo que ahora sí habrá de tenerse en cuenta en la integral. De todas formas, podremos expresar igualmente la intensidad relativa mediante un radio efectivo,

$$\frac{I_{D^+D^-}}{I_{2p\pm}} = \frac{4\pi \int_0^{\infty} |M_0(r)|^2 e^{-2\alpha r} \rho_{NN}(r) dr}{|M_{2p\pm}|^2} = \frac{4}{3} \pi N_D R_{D^+D^-}^3 \quad \text{[III.110]}$$

que ahora estará determinado por la caída exponencial del elemento de matriz, $M_{D^+D^-}(r)$, y no por el corrimiento energético respecto a la línea aislada, como en el caso de $R_{D_{1s}D_{2p_{\pm}}}^*$. Sin embargo, $R_{D^+D^-}^*$ sigue siendo una medida de la extensión del estado D^+D^- , ya que el factor determinante en $M_{D^+D^-}(r)$ es el solapamiento de las funciones de onda.

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

La forma de la línea asociada a la transición $D_{1s}D_{2p\pm}$, por la lenta variación de su elemento de matriz con la distancia, podríamos suponer que es constante e igual al elemento de matriz de la transición simple $1s-2p_{\pm}$, con lo que su cálculo es factible a través de las ecuaciones III.104-105.

Para la transición D^+D^- habría que utilizar la expresión de $M(r)$, que habría que calcular numéricamente, pues envuelve una integral doble en r y θ del momento dipolar y de las funciones de onda del estado fundamental del sistema D_2 y del estado excitado D^+D^- , que en lugar de la expresión III.103, se debe utilizar la correspondiente a la aproximación LCAO [Kolos & Wolniewicz, 1966]:

$$\Psi_{D^+D^-} = \chi_a(1)\chi_a(2) - \chi_b(1)\chi_b(2) \quad (\text{III.111})$$

donde χ_a o χ_b son las funciones de onda atómicas de tipo $1s$ centradas sobre el átomo a o b , respectivamente, mientras que (1) y (2) denotan la posición del primer o segundo electrón. La elección de esta función de ondas está justificada por el hecho de que el estado de transferencia de carga es el de mayor peso en el rango de energía de interés.

Por otra parte, la interacción de más de dos dadores comenzaría a ser importante a medida que nos acercamos a la concentración que determina la transición de aislante a metal N_{MA} , que es aquella para la que ya no hay ningún salto de energía entre el nivel de impurezas y la banda de conducción. En este momento, habrá una absorción continua de luz desde $\omega=0$, desapareciendo las líneas de absorción como tales [Bhatt & Rice, 1981; Bhatt, 1987], como se puede apreciar en la figura III.6, en la que se comparan cuatro muestras de Si:P con concentraciones distintas del dopante. Tal concentración de transición metal-aislante es del orden de

$$N_D \approx \frac{a^{-3}}{64} \quad (\text{III.112})$$

tanto más elevada cuanto menos extendidos sean los estados. Thomas *et al.* [1981] establecen que el rango de concentraciones para las que la absorción por grupos de más de dos dadores comienza a ser importante está entre $N_{MA}/20$ y N_{MA} . Esta región la describen muchos autores como aquella en la que la dependencia en temperatura de la conductividad eléctrica se describe mediante una energía de activación \mathcal{E}_2 , atribuida a una banda de impurezas, disminuyendo tal energía de activación al aumentar N_D (figura III.6). De ello se

infiere que el borde inferior de la banda de impurezas se corre hacia la energía del estado fundamental de la impureza. Este comportamiento es tratado cualitativamente dentro del marco de un modelo de Hubbard, en el que el estado excitado D^- se ensancha por el solapamiento de las funciones de onda, produciendo un corrimiento hacia bajas energías [Capizzi *et al.*, 1979; Thomas *et al.*, 1980; Bhatt & Rice, 1980, 1981]. Esto haría que α aumentara rápidamente con N_D , desde bajas concentraciones, para las que la absorción por pares es todavía identificable, hasta la región de concentraciones en las que aumenta y se ensanchan las transiciones para energías prohibidas anteriormente. Thomas *et al.* [1980, 1981] encuentran una ley exponencial para la variación del coeficiente de absorción para una energía dada, en función de N_D :

$$\alpha(\omega_n) = \alpha_0 (N_D / N_{MA})^n \quad (III.113)$$

donde ω_n sería la energía de la luz incidente a la que comenzaría la absorción por grupos de n impurezas.

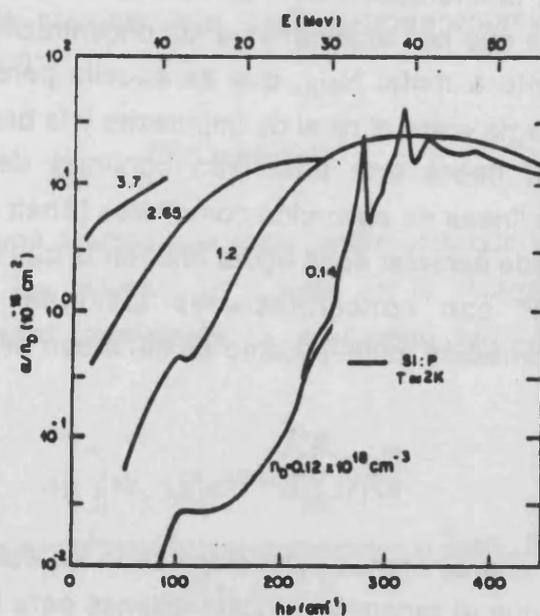


FIGURA III.6. Espectros de absorción en el rango de concentraciones en el que la absorción aumenta al aumentar la concentración de dadores para Si:P. En este rango la aproximación de absorción por pares de dadores resulta inadecuada y es necesario considerar agrupaciones aleatorias de un mayor número de átomos de impureza (según Thomas *et al.* [1981]).

III.3.3. ENSANCHAMIENTO DE LA LINEA DEBIDO A INTERACCION CON CAMPOS ELECTRICOS INTERNOS EN UN SEMICONDUCTOR COMPENSADO

En este párrafo vamos a estudiar la interacción de electrones ligados a impurezas dadoras con campos eléctricos internos, debido a la presencia de una concentración de impurezas aceptoras $N_A \ll N_D$, es decir, cuando el semiconductor está parcialmente compensado, bien porque se hayan añadido intencionadamente, bien por impurezas residuales en el material base antes del crecimiento, bien por contaminación durante este proceso, o bien por otras causas de índole accidental o fisicoquímicas. Así, a temperaturas bajas, una unidad de volumen de semiconductor de tipo n contiene $N_D - N_A$ centros de impureza neutros, pero también N_A centros de impureza ionizados positivamente y N_A negativamente. Los campos electrostáticos creados por estos dadores y aceptores ionizados pueden dar lugar a un corrimiento Stark. En el caso de impurezas hidrogenoides (dadores en semiconductores de gap directo) puede darse tanto efecto Stark lineal como cuadrático sobre los niveles electrónicos, así como existir interacción entre los momentos cuadrupolares de los centros de impureza neutros (generalmente en estados excitados) con las derivadas del campo eléctrico con respecto a las coordenadas.

Análogamente a como ocurría en el párrafo anterior, debido a la distribución aleatoria de las impurezas, ahora tendremos el problema de encontrar la función de distribución de los campos eléctricos sobre centros de impureza neutros, $F(E)$, que es la que gobierna la forma de la línea de absorción.

Veamos primero cuál sería el efecto Stark sobre un dador hidrogenoide, en un semiconductor isótropo, perturbado por la presencia de iones puntuales fijos. El hamiltoniano total de un electrón en tal sistema sería:

$$H = H_0 - eV^I(r) \tag{III.114}$$
$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{\epsilon_0 r}$$

donde $V^I(r)$ es el potencial debido a los iones dadores y aceptores que lo rodean. Definiendo la carga y posición del ión j -ésimo por e_j ($e_j = \pm e$) y \vec{R}_j , respectivamente, podremos escribir el potencial perturbador como [Larsen, 1976]:

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$V^I(r) = \sum_j \frac{e_j}{\epsilon |\vec{R}_j - \vec{r}|} = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e_j}{\epsilon R_j} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l \bar{\epsilon}_m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \left[\frac{r}{R_j} \right]^k P_l^m(\cos \theta_0) \times$$

$$\times \left[e^{im\phi_0} P_l^m(\cos \theta_j) e^{im\phi_j} + \text{cte.} \right] \quad (\text{III.115})$$

donde $\bar{\epsilon}_m = 2$, excepto para $m=0$ que vale 1; R_j , θ_j y ϕ_j son las coordenadas esféricas del ión j -ésimo y r , θ_0 y ϕ_0 las del electrón sobre el átomo dador. Este desarrollo multipolar será tanto más útil cuanto más pequeño sea el radio efectivo del electrón en un estado excitado respecto a la distancia R_j . Así, podemos despreciar todos los términos con $l > 1$, quedándonos, $V^I(r) \approx \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$, donde

$$\vec{\mathcal{E}} = \sum_j \frac{e_j \vec{R}_j}{\epsilon R_j^3} \quad (\text{III.116})$$

es el campo eléctrico de los iones evaluado en $r=0$. Para campos débiles, la fórmula general para los niveles de energía con números cuánticos n , m , n_1 y n_2 es:

$$E_{nmn_1n_2} = R \cdot \left[-\frac{1}{n^2} + \frac{3e\mathcal{E}a^*}{2R^*} n(n_1 - n_2) - \left(\frac{e\mathcal{E}a^*}{2R^*} \right)^2 \frac{n^4}{8} \left[17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19 \right] \right] \quad (\text{III.117})$$

donde n es el número cuántico principal, m el número cuántico para la proyección del momento angular orbital sobre la dirección del campo y n_1 , n_2 los números enteros tales que

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1 ; \quad n_1, n_2 \geq 0 \quad (\text{III.118})$$

Para calcular el ensanchamiento de la línea de absorción 1s-2p, por ejemplo, habrá que calcular antes la posición y la fuerza de oscilador para cada uno de los cuatro niveles excitados del nivel $n=2$, cuyas funciones de onda $\Psi_{nmn_1n_2}$ son:

$$\Psi_{2010} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2s} - \varphi_{2p_0}) \quad (\text{III.119})$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$\Psi_{2001} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2s} + \varphi_{2p_0})$$

$$\Psi_{2\pm 100} = \varphi_{2p_{\pm}}$$

donde las funciones φ son las propias de H_0 .

Si en adición al efecto Stark usual, gobernado por el campo eléctrico \mathcal{E} , tenemos en cuenta la interacción entre los momentos cuadrupolares de las impurezas neutras con los gradientes del campo eléctrico sobre éstas, los desplazamientos de las distintas líneas de absorción 1s-2p respecto a la línea aislada, serán,

$$\Delta_{1\pm} = \Delta_{1s-(2s\pm 2p_0)} = \pm 3a \cdot e\mathcal{E} - 40.875 \frac{a^2(e\mathcal{E})^2}{R} \quad (III.120)$$

$$\Delta_{1\pm} = \Delta_{1s-2p_{\pm}} = -37.875 \frac{a^2(e\mathcal{E})^2}{R} - 3a^2 V_{zz} \pm 6a^2 \sqrt{(V_{xx} - V_{yy})^2 + 4V_{xy}^2}$$

$$V_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial V(r)}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right|_{\mathbf{x}=0} ; \quad \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$$

Con estos corrimientos y funciones de onda, la sección eficaz de absorción podremos calcularla como [Kogan & Lien, 1981]:

$$\sigma(\omega) = \frac{2^{16} \pi^2 e^2 a^2}{3^{10} \hbar c \epsilon^{1/2}} [F_1(\omega) - F_2(\omega)] \quad (III.121)$$

donde:

$$F_1 = \frac{1}{Y} \left\{ f \left[E_{\Delta_{1+}} = (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \right] + f \left[E_{\Delta_{1-}} = (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \right] \right\} \quad (III.122)$$

$$F_2 = \frac{1}{Y} \left\{ f \left[E_{\Delta_{2+}} = (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \right] + f \left[E_{\Delta_{2-}} = (\hbar\omega - \hbar\omega_0) \right] \right\}$$

Si la distribución de impurezas ionizadas, relativas a las neutras, es completamente arbitraria, la función de distribución del campo eléctrico en el semiconductor será,

$$f(E) = \frac{1}{E_0} H \left(\frac{E}{E_0} \right) \quad (III.123)$$

donde $H(x)$ es la función de Holtzmark [Kogan & Lifshits, 1977]:

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$H(x) = \frac{2}{\pi x} \int_0^x dt t \operatorname{sen} t e^{-\left(\frac{t}{x}\right)^{3/2}} \quad (\text{III.124})$$

Esta función de distribución es característica de nuestro sistema cuando no existe ninguna correlación entre las configuraciones de impurezas neutras y cargadas. Sin embargo, cuando la energía térmica es mucho menor que la energía de Coulomb, debida a la interacción entre cargas separadas una distancia promedio $N_D^{-1/3}$, es decir, $KT \ll e^2 N_D^{1/3} / 4\pi\epsilon$, la distribución de los electrones no compensados entre los dadores ($N_D - N_A$ es menor que la concentración de dadores, N_D) es próxima a la que se podría dar para el estado fundamental del sistema, gobernado por el mínimo de la energía Coulomb. En este caso se dice que las posiciones de los centros de impurezas cargados y neutros están correlacionados.

Si estamos en este caso y la compensación es pequeña, $k=N_A/N_D \ll 1$, hay un dador cargado positivamente por cada aceptor, siempre que despreciemos la pequeña fracción de dadores rodeados por 2 o 0 aceptores, y nos encontraremos que las cargas están agrupadas en dipolos de longitud media $N_D^{-1/3}$. Como la interacción entre dipolos próximos, del orden de $ke^2 N_D^{1/3} / 4\pi\epsilon$, es muy pequeña comparada con la coulumbiana, $e^2 N_D^{1/3} / 4\pi\epsilon$, necesaria para ionizar un dador próximo y, por tanto, insuficiente para rotar o aumentar la longitud del dipolo, éstos van a estar caóticamente orientados, siendo la función de distribución de sus longitudes la dada para formación de pares (expresión III.101). La expresión para la función de distribución del campo eléctrico resulta ser [Kogan *et al.*, 1980]:

$$F(E) = \frac{4}{\pi E_{mk}} \frac{\left(E/E_{mk}\right)^2}{\left[1 + \left(E/E_{mk}\right)^2\right]^2} \quad (\text{III.125})$$

cuya forma podemos ver en la figura III.7. En ésta se ha representado $F(E)$ en función del campo eléctrico, en unidades del campo eléctrico máximo, E_{mk} , igual a:

$$E_{mk} = 2.515 \frac{ke N_D^{2/3}}{4\pi\epsilon} \quad (\text{III.126})$$

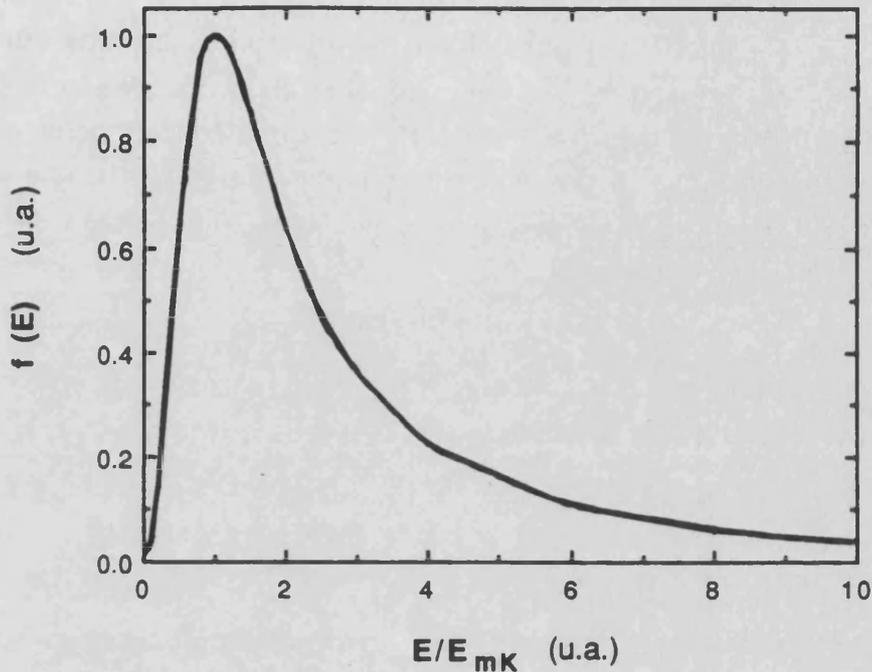


FIGURA III.7. Función de distribución del campo eléctrico en un semiconductor compensado (expresión III.125) de Kogan *et al.* [1980].

Por otra parte, el campo eléctrico máximo en la distribución de Holtzmark es mayor:

$$E_{mH} = 4.16 \frac{e(2N_A)^{2/3}}{4\pi\epsilon} \quad (\text{III.127})$$

Toda esta teoría sólo es válida para campos débiles, y siempre que no exista solapamiento entre las funciones de onda de los electrones ligados a impurezas. Ello sabemos que ocurre para distancias entre dadores del orden de $0.55 N_D^{-1/3}$ (párrafo anterior), es decir, cuando $N_D a^3 < \approx 2 \cdot 10^{-5}$.

Por otra parte, nos faltaría encontrar una función de distribución para el gradiente del campo eléctrico. Tal función de distribución fue calculada numéricamente por Larsen [1976]. Mucho más tarde, Baranovskii *et al.* [1988] nos proporcionan una expresión para la función de distribución deseada:

$$W(x) = \frac{1}{2\pi V_{zz}} \int d\text{ucos}(ux) e^{-B|u|^{3/4}} \quad (\text{III.128})$$

donde B es una constante que vale del orden de 4.864 [Baranovskii *et al.*, 1988].

Si hay N_D impurezas por unidad de volumen tendremos que, por la distribución de probabilidad de las distancias entre dadores más próximos (expresión III.101 del párrafo anterior), habrá una concentración n_D (para $r > r_{NN_0}$, donde r_{NN_0} es la distancia entre impurezas más probable para esa concentración N_D) que contribuirán a la línea de absorción de dadores aislados, dada por la expresión:

$$N_{D_0} \approx 3 - 5 * 10^{15} \rightarrow r_{NN_0} = 0.54 * N_{D_0}^{-1/3}$$

$$\Rightarrow P(r > r_c) = -e^{-\frac{4}{3}\pi N_D r} \Big|_{r_c}^{\infty} = e^{-\frac{4}{3}\pi N_D r_{NN_0}^3} \quad (III.129)$$

$$\Rightarrow n_D(r > r_{NN_0}) = N_D e^{-\frac{4}{3}\pi N_D r_{NN_0}^3}$$

Así, en primera aproximación, podremos aplicar la teoría desarrollada hasta aquí, para calcular la interacción del campo dipolar creado por las impurezas ionizadas, sobre tal concentración de dadores aislados, sin que tengamos que acudir a un cálculo teórico complicado en el que tengamos que tener en cuenta el sistema total. Siendo así, no veremos el efecto sobre las líneas de absorción de pares de dadores, que complicaría notablemente el problema y nos quedamos en el límite diluido con estas consideraciones. Solamente decir que la transición $D_{1s1s} \rightarrow D^+D^-$ se verá favorecida por el carácter más iónico de ésta, es decir, habrá absorción para energías menores al máximo de su línea de absorción.

Sólo nos falta hacer una pequeña discusión adicional en el caso de que el semiconductor sea anisótropo. En la aproximación de Gerlach y Pollmann [1975a], después de las transformaciones adecuadas, el hamiltoniano electrónico no perturbado es:

$$H_0^m = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \Delta_r - \frac{e^2}{\sqrt{\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}}} \frac{z_{lm}(\alpha)}{r} \quad (III.130)$$

cuyas soluciones son las dadas por la ecuación III.15 del párrafo III.1.1, mientras que el hamiltoniano de la perturbación [Gerlach & Pollmann, 1975b] quedaría:

$$H_p^{lm} = \frac{\theta^2}{\sqrt{\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}}} \frac{1}{r} [Z_{lm}(\alpha) - f(\alpha, \theta)] + e\mathcal{E} \sqrt{\frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}}} z \quad (\text{III.131})$$

habiendose elegido el eje z en la dirección del campo eléctrico. Como ya vimos, los valores propios de H_0^{lm} eran sólo degenerados en $\pm m$ por lo que se puede tratar el problema por teoría de perturbaciones para el caso no degenerado, ya que z no mezcla estados de diferente m. En este caso, los elementos de matriz diagonales de z desaparecen y no habrá efecto Stark lineal en un tratamiento de primer orden. Lo mismo ocurre con los términos de orden superior, debido a que la regla de selección del momento angular orbital l del operador z es $\Delta l = \pm 1$ y la de la perturbación debida a la anisotropía es $\Delta l = \pm 2, \pm 4, \dots$. Por tanto, para campos débiles, la primera contribución del campo eléctrico es cuadrática en éste para todos los estados, en contraste al modelo isótropo, discutido anteriormente. El corrimiento Stark resultante es [Gerlach & Pollmann, 1975b]:

$$\Delta_{(nl)m}^{(2)}(\alpha, \mathcal{E}) = 2 \mathcal{E}^2 a^{-3} Z_{00}^2(\alpha) \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} \sqrt{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}} h_{(nl)m}(\alpha) \quad (\text{III.132})$$

donde

$$h_{(nl)m}(\alpha) = -\frac{1}{a^2} \sum_{n'l'} \frac{|\langle \phi_{(n'l')m}(\alpha) | z | \phi_{(nl)m}(\alpha) \rangle|^2}{\left(z_{lm}^2(\alpha)/n^2 \right) - \left(z_{l'm}^2(\alpha)/n'^2 \right)} \quad (\text{III.133})$$

Veamos, pues, que el corrimiento está determinado por este factor, función de la anisotropía, y por la anisotropía de la banda de conducción, es decir, de m_{\perp}/m_{\parallel} .

Antes de calcular las integrales y sumas envueltas en la expresión anterior, diremos que los corrimientos Stark de los estados (21)0 y (20)0, que eran lineales con el campo eléctrico en el modelo isótropo para campos débiles, son ahora cuadráticos en el modelo anisótropo. La región de campo que pueda ser descrita por teoría de perturbación no degenerada es, aproximadamente,

$$E < \left| z_{00}^2 - z_{10}^2 \right| \sqrt{\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}}} \frac{E'_0}{a^{3/2}} \times 10^4 \quad \text{V/cm} \quad (\text{III.134})$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

con E'_0 y a' los valores de la energía del estado fundamental, E_0 , y a en meV y Å, respectivamente.

Esta diferencia entre el caso isótropo y el anisótropo nos modificará el efecto producido por los campos eléctricos sobre las líneas de absorción electrónicas, que habremos de calcular introduciendo el nuevo corrimiento calculado (III.132) en las funciones de distribución del campo eléctrico, que aparecen en la sección eficaz de absorción (expresiones III.121 y III.122). Para ello necesitamos saber el valor de los factores $h_{(nl)m}(\alpha)$, al menos para los primeros estados. De las gráficas del trabajo de Gerlach & Pollmann [1975b], podemos parametrizar estos factores como:

$$\begin{aligned}h_{(10)0} &= - (1.06 + 0.54|\alpha|) & \alpha < 0 \\h_{(20)0} &= - 453.3 + 48|\alpha| & \alpha < - 0.8 \\h_{(21)0} &= 453.3 - 232|\alpha| & \alpha < - 0.6 \\h_{(21)\pm 1} &= - (37.6 + 6.05|\alpha|) & \alpha < 0\end{aligned}\tag{III.135}$$

que nos servirán para calcular los corrimientos energéticos producidos por un campo eléctrico de intensidad \mathcal{E} .

APENDICE III.A. FUNCIONES $f^{lm}(A)$ DE DEVERIN

Según las definiciones dadas en el párrafo III.1.1 y mediante un sencillo cálculo las funciones $f^{lm}(A)$ resultan ser:

$$f^{00}(A) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{A-1}} \ln \left(\frac{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}} \right) & A > 1 \\ 2 & A = 1 \\ \frac{2}{\sqrt{1-A}} \arcsen \left(\sqrt{1-A} \right) & A < 1 \end{cases}$$

$$f^{10}(A) = \begin{cases} \frac{1}{2(A-1)^{3/2}} \left[2\sqrt{A(A-1)} + \ln \left(\frac{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}} \right) \right] & A > 1 \\ \frac{2}{3} & A = 1 \\ \frac{1}{(1-A)^{3/2}} \left[\arcsen \left(\sqrt{1-A} \right) - \sqrt{A(1-A)} \right] & A < 1 \end{cases}$$

$$f^{11}(A) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{A-1}} \left[1 + \frac{1}{2(A-1)} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}} \right) - \frac{\sqrt{A}}{(A-1)} & A > 1 \\ \frac{4}{3} & A = 1 \\ \frac{2}{\sqrt{1-A}} \left[1 + \frac{1}{2(1-A)} \right] \arcsen \left(\sqrt{1-A} \right) + \frac{\sqrt{A}}{(1-A)} & A < 1 \end{cases}$$

$$f^{20}(A) = \begin{cases} \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{\sqrt{A-1}} \left[1 + \frac{3}{(A-1)} + \frac{27}{8(A-1)^2} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}} \right) - \frac{3\sqrt{A}}{2(A-1)} \left[1 + \frac{9}{2(A-1)} \right] \right\} & A > 1 \\ \frac{2}{5} & A = 1 \\ \frac{1}{4} \left\{ \frac{2}{\sqrt{1-A}} \left[1 - \frac{3}{(1-A)} + \frac{27}{8(1-A)^2} \right] \arcsen \left(\sqrt{1-A} \right) + \frac{3\sqrt{A}}{2(1-A)} \left[1 - \frac{9}{2(1-A)} \right] \right\} & A < 1 \end{cases}$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$f^{21}(A) = \begin{cases} \frac{1}{2(A-1)^{3/2}} \left[1 + \frac{1}{4(A-1)} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}} \right) \\ \quad + \frac{\sqrt{A}}{2(A-1)} \left[1 + \frac{3}{2(A-1)} \right] & A > 1 \\ \frac{16}{15} & A = 1 \\ \frac{1}{(1-A)^{3/2}} \left[1 - \frac{3}{4(1-A)} \right] \operatorname{arcsen} \left(\sqrt{1-A} \right) \\ \quad - \frac{\sqrt{A}}{2(1-A)} \left[1 - \frac{3}{2(1-A)} \right] & A < 1 \end{cases}$$

$$f^{22}(A) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{A-1}} \left[1 + \frac{1}{(A-1)} + \frac{3}{8(A-1)^2} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}} \right) \\ \quad - \frac{3\sqrt{A}}{2(A-1)} \left[1 + \frac{1}{2(A-1)} \right] & A > 1 \\ \frac{16}{15} & A = 1 \\ \frac{2}{\sqrt{1-A}} \left[1 - \frac{1}{(1-A)} + \frac{3}{8(1-A)^2} \right] \operatorname{arcsen} \left(\sqrt{1-A} \right) \\ \quad + \frac{3\sqrt{A}}{2(1-A)} \left[1 - \frac{1}{2(1-A)} \right] & A < 1 \end{cases}$$

$$f^{22}(A) = \begin{cases} \frac{3\sqrt{A}}{(A-1)} - \frac{1}{\sqrt{A-1}} \left[1 + \frac{3}{2(A-1)} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}} \right) & A > 1 \\ 0 & A = 1 \\ \frac{-3\sqrt{A}}{(1-A)} - \frac{2}{\sqrt{1-A}} \left[1 - \frac{3}{2(1-A)} \right] \operatorname{arcsen} \left(\sqrt{1-A} \right) & A < 1 \end{cases}$$

APENDICE III.B. FUNCIONES $Z_{lm}(\alpha)$ DE LA TEORIA DE GERLACH & POLLMANN

Las funciones $Z_{lm}(\alpha)$ que nos dan, al fin y al cabo, una carga efectiva sobre el electrón ligado, están dadas, acorde al parágrafo III.1.1:

$$Z_{lm}(\alpha) = \int_{\Omega} d\Omega \frac{[Y_{lm}(\Omega)]^2}{\sqrt{1 - \alpha \cos^2 \theta}}$$

Aparentemente tenemos

$$Z_{lm}(\alpha) = Z_{l-m}(\alpha)$$

debido a que

$$Y_{l-m}(\Omega) = (-1)^m Y_{l-m}(\Omega)$$

Si escribimos

$$I_1(\alpha) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \arcsen \sqrt{\alpha} & \alpha > 0 \\ 1 & \alpha = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{|\alpha|}} \operatorname{arcsenh} \sqrt{|\alpha|} & \alpha < 0 \end{cases}$$

y

$$I_2(\alpha) = \frac{\sqrt{1-\alpha}}{\alpha}$$

obtendremos, mediante integración elemental

$$Z_{00}(\alpha) = I_1(\alpha)$$

$$Z_{10}(\alpha) = \frac{3}{2} \left[\frac{1}{\alpha} I_1(\alpha) - I_2(\alpha) \right]$$

$$Z_{1\pm 1}(\alpha) = \frac{3}{2} \left[\left(1 - \frac{1}{2\alpha}\right) I_1(\alpha) + \frac{1}{2} I_2(\alpha) \right]$$

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

$$Z_{20}(\alpha) = \frac{5}{4} \left[\left(1 + \frac{27}{8\alpha^2} - \frac{3}{\alpha} \right) I_1(\alpha) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{9}{2\alpha} \right) I_2(\alpha) \right]$$

$$Z_{2\pm 1}(\alpha) = \frac{15}{4} \left[\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{4\alpha^2} \right) I_1(\alpha) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3}{2\alpha} \right) I_2(\alpha) \right]$$

$$Z_{2\pm 2}(\alpha) = \frac{15}{8} \left[\left(1 - \frac{1}{\alpha} + \frac{3}{8\alpha^2} \right) I_1(\alpha) + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{1}{2\alpha} \right) I_2(\alpha) \right]$$

En la figura III.7 hemos representado la variación de las funciones de apantallamiento más sencillas (Z_{00} , Z_{10} y Z_{11}), en el rango de interés para este trabajo. Como podemos observar, las tres tienden a la unidad cuando el parámetro de anisotropía vale 1, y tienden a separarse cada vez más entre sí, a medida que la anisotropía en el cristal aumenta. Es de destacar la mayor separación y la variación más acusada de Z_{10} respecto a las cargas efectivas de simetría más esférica Z_{00} (interviene en las funciones de simetría s) y Z_{11} (interviene en las funciones de simetría p_{\pm}).

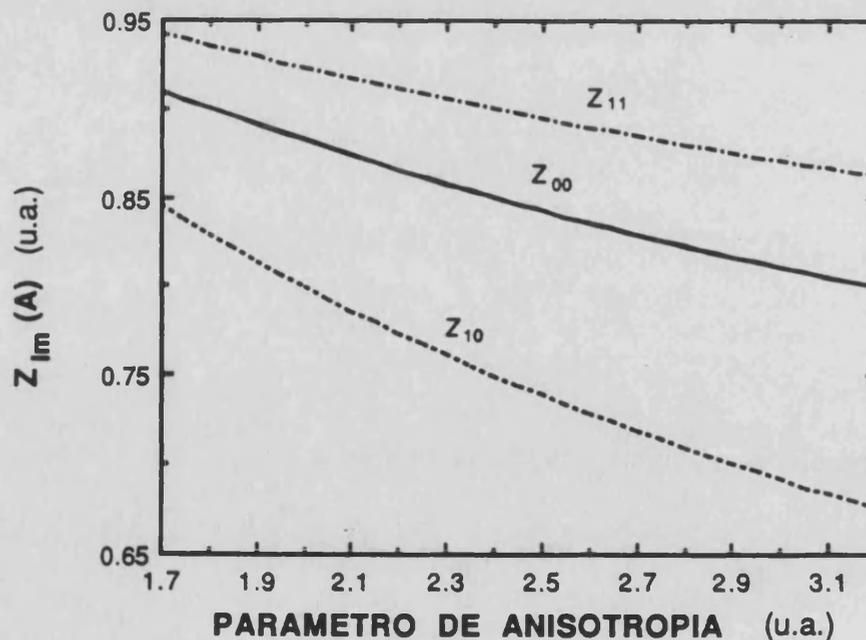


FIGURA III.7. Variación de las funciones de apantallamiento Z_{00} , Z_{10} y Z_{11} en función del parámetro de anisotropía, en el rango entre 1.7 y 3.2.

APENDICE III.C. PARAMETRIZACION DE LAS ENERGIAS DE LOS ESTADOS $1\Sigma_g^+$, $1\Sigma_u^+$ Y $1\Pi_u^+$ DE LA MOLECULA H_2 .

Utilizando los valores tabulados por Kolos (1965,1966,1976) para las energías correspondientes a los estados $1\Sigma_g^+$, $1\Sigma_u^+$ y $1\Pi_u^+$ de la molécula H_2 en función de la distancia de separación entre átomos, R , relativa al radio de Bohr del hidrógeno, hemos realizado un ajuste tipo χ^2 utilizando las siguientes funciones de prueba:

$$E_{1\Sigma_g^+}(R) = (A_0 + A_1R + A_2R^2 + A_3R^3 + A_4R^4) e^{-A_5R} + A_6 + \frac{A_7 e^{-A_6R}}{R^{2.2}}$$

$$E_{1\Sigma_u^+}(R < 7) = A_0 + A_1R + A_2R^2 + A_3R^3 + A_4R^4 + \frac{A_5}{R^{1.2}} e^{-A_6R}$$

$$E_{1\Sigma_u^+}(R > 7) = A_0 + A_1[R - A_2]^{A_3} e^{-A_4R}$$

$$E_{1\Pi_u^+}(R) = (A_0 + A_1 + A_2R + A_3R^2 + A_4R^3) R e^{-A_5R} + \left(\frac{A_6}{R} + \frac{A_7}{R^2} \right) e^{-A_6R}$$

Los valores de estos parámetros, que mejor ajustan las correspondientes energías tabuladas por Kolos se listan en la tabla III.C.1.

III. Propiedades ópticas asociadas a impurezas dadoras

TABLA III.C.1. Parámetros del mejor ajuste de las funciones que representan las energías de los tres primeros estados de la molécula H₂.

	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈
E _{1Σ_g⁺}	0.034	0.111	-1.480	-0.01	-10 ⁻⁴	1.82	-1	0.164	0.503
E _{1Σ_u⁺} (R<7)	-0.821	0.020	3x10 ⁻⁴	8x10 ⁻⁷	-4x10 ⁻⁶	0.73	1.22	---	---
E _{1Σ_u⁺} (R>7)	-1.313	0.521	2.07	0.162	0.008	---	---	---	---
E _{1Π_u⁺}	-0.626	0.091	0.224	-0.54	-0.05	1.85	0.008	0.388	1.489

CAPITULO IV

ABSORCION OPTICA POR IMPUREZAS DADORAS EN EL InSe DE TIPO N

- IV.1. ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL INFRARROJO LEJANO SOBRE InSe**
 - IV.1.1. SELENIURO DE INDIO NO DOPADO**
 - IV.1.2. MUESTRAS DOPADAS CON BAJO CONTENIDO DE ESTAÑO**
 - IV.1.3. MUESTRAS DOPADAS CON ALTO CONTENIDO EN ESTAÑO**
 - IV.1.4. MUESTRAS DOPADAS CON SILICIO**
 - IV.1.5. MUESTRAS DOPADAS CON OTRAS IMPUREZAS DEL GRUPO IV DE LA TABLA PERIODICA**

- IV.2. DISCUSION: MODELO DE IMPUREZAS HIDROGENOIDES EN EL InSe DE TIPO N**
 - IV.2.1. LINEAS DE ABSORCION MAS INTENSAS OBSERVADAS EN EL InSe DE TIPO N: TRANSICIONES ELECTRONICAS DEL ESTADO FUNDAMENTAL AL PRIMER ESTADO EXCITADO**
 - IV.2.2. TRANSICIONES ELECTRONICAS A LOS SIGUIENTES ESTADOS EXCITADOS**
 - IV.2.3. ABSORCION POR PARES DE ATOMOS DADORES EN EL InSe CON ALTO CONTENIDO DE IMPUREZAS**
 - IV.2.4. VARIACION DE LOS PARAMETROS ESPECTRALES ASOCIADOS A LAS LINEAS DE ABSORCION ELECTRONICAS CON LA CONCENTRACION DE IMPUREZAS Y CON LA TEMPERATURA**

IV. ABSORCION OPTICA POR IMPUREZAS DADORAS EN EL InSe DE TIPO N

En el capítulo III hemos analizado el entorno teórico del problema que nos ocupa, partiendo siempre del caso isótropo y extendiéndolo para el caso anisótropo en la medida que nos ha sido posible, ya que la única bibliografía disponible para este tipo de semiconductores son los trabajos de Déverin [1968] y Gerlach & Pollmann [1975a, 1975b], ambos aplicados a los estados excitónicos y no a electrones ligados a impurezas dadoras, aunque sean directamente trasladables, con las consideraciones hechas en el primer párrafo de este capítulo. En la sección IV.1 describiremos los resultados obtenidos experimentalmente mediante espectroscopia de transformada de Fourier en el infrarrojo lejano (descrita en la sección II.1). La interpretación de estos resultados, a la luz de las bases teóricas expuestas en el capítulo anterior, se hará en la sección IV.2.

IV.1. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO LEJANO SOBRE InSe.

Un espectro de transmitancia típico del InSe en la región espectral reseñada es como el de la figura IV.1. En ella podemos observar cuatro regiones fundamentales. En la región I (a partir de 450 cm^{-1}) sólo se observa la absorción por portadores libres, más visible y extensa cuanto mayor es la concentración de electrones. Así, cuando la concentración de impurezas dadoras es elevada, la región de absorción por portadores libres es cada vez más extensa (y más intensa la absorción) al aumentar la temperatura (ver la curva 2 de la figura IV.1, correspondiente a temperatura ambiente), cubriendo el rango entre la frecuencia de plasma hasta casi el infrarrojo próximo, con lo que puede afectar a la observación de las estructuras de absorción en el resto de regiones señaladas en dicha figura. La región espectral II corresponde a la absorción por fonones ópticos y procesos multifonón y cubre desde 130 a 450 cm^{-1} , aunque también se observen otras absorciones más aisladas de este tipo en 40 y 70 cm^{-1} . La región III es la zona de absorción por impurezas hidrogenoides ($80 - 130\text{ cm}^{-1}$), observable a baja temperatura, y, por último, la región IV, por debajo de 80 cm^{-1} , que corresponde a la zona de absorción por plasma, también debida a la absorción por portadores libres pero cerca de la frecuencia de resonancia de plasma.

Las frecuencias de los fonones ω_{TO} y ω_{LO} , así como las correspondientes a procesos multifonónicos, entre 200 y 450 cm^{-1} , son comparables a las dadas por Belen'kii *et al.* [1977] y Riede *et al.* [1982], en las que se detallan los procesos implicados. Los procesos de dos fonones, correspondientes a las frecuencias de 130 y 140 cm^{-1} , también se han señalado en el trabajo de Kress-Rogers *et al.* [1983a], pero sin comentarios ni análisis adicionales. Tampoco nos vamos a parar aquí a hacer un análisis riguroso de estos procesos, pues no son el objetivo de esta tesis. Sin embargo, no podemos menos que señalar que, en las muestras estudiadas, se advierte una transición no referenciada en la bibliografía, correspondiente a un proceso de absorción (puesto que aparece a partir de temperaturas superiores a unos 100 K) y emisión de fonones ópticos a la frecuencia de 70 cm^{-1} , como se aprecia en la curva de transmitancia a temperatura ambiente de la figura IV.1. También es de destacar la curiosa variación con la temperatura de la transición multifonónica de 140 cm^{-1} , que se perfila como una estructura cada vez más complicada -varios picos de absorción- al aumentar la temperatura, además de aumentar de intensidad -estando relacionada, por tanto, con la absorción de algún fonón-, como podemos observar en la figura IV.2.

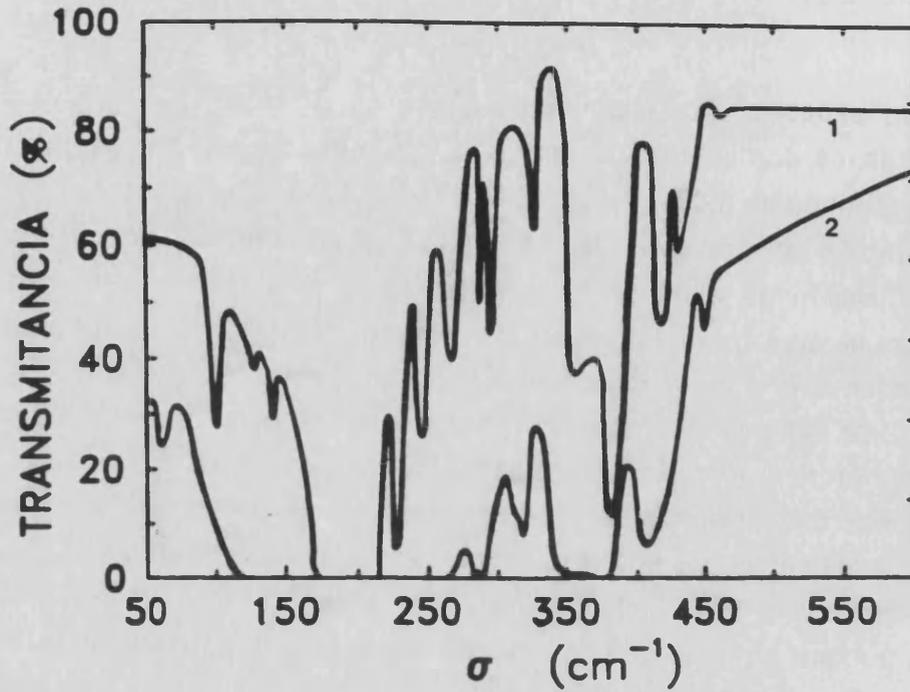


FIGURA IV.1. Espectro de transmitancia entre 50 y 600 cm⁻¹ de una muestra de InSe de tipo n a 4.2 (curva 1) y 300 K (curva 2).

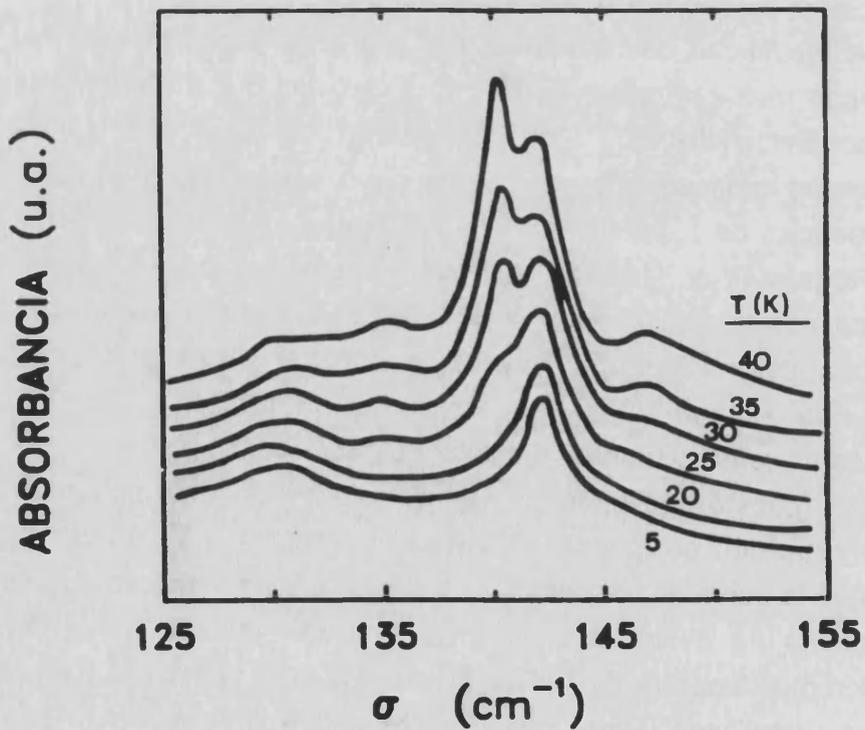


FIGURA IV.2. Estructura de absorción multifonónica en la zona de 125 a 155 cm⁻¹ de una muestra de InSe de tipo n en función de la temperatura.

Volvamos de nuevo a nuestro tema después de dejar constancia, al menos, de estos resultados no advertidos anteriormente en el InSe. Para poder analizar, con el menor error posible, los picos de absorción en la región III, hemos de restar la contribución de la fuerte absorción por los fonones longitudinal y transversal óptico de la región II, que suponen un coeficiente de absorción teórico α_T [Balkanski, 1972] que varía en la forma:

$$\alpha_T = 4 \pi \sigma \kappa \quad (IV.1)$$

$$\kappa^2 = \frac{B}{2} \left[\sqrt{\left(\frac{A}{B}\right)^2 + 1} - 1 \right]$$

donde A y B corresponden a las expresiones

$$A = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega_{TO}^2 \omega \gamma}{[\omega_{TO}^2 - \omega^2]^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (IV.2)$$

$$B = \epsilon_\infty + \frac{[\omega_{TO}^2 - \omega^2](\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega_{TO}^2}{[\omega_{TO}^2 - \omega^2]^2 + \omega^2 \gamma^2}$$

donde γ es la anchura de la resonancia de esta absorción por fonones ópticos. El índice de refracción será, de forma análoga:

$$n = \sqrt{B + \kappa^2} \quad (IV.3)$$

con los que podremos calcular, suponiendo que una muestra de InSe es una lámina delgada plano-paralela de grosor d , índice de refracción n y coeficiente de absorción α_T , el coeficiente de transmisión teórico T en la forma usual:

$$T = \frac{1 - R^2}{e^{\alpha_T d} - R^2 e^{-\alpha_T d}} \quad (IV.4)$$

donde R es el coeficiente de reflectividad, que expresado también en la forma usual, es

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (IV.5)$$

Hallando el valor de la transmisión T para una frecuencia dada de la región I o IV, en las que la transmitancia es constante, y dividiendo por el valor de ésta a esa frecuencia el valor teórico T antes hallado, encontramos el factor multiplicativo con el que pasar de transmitancia al coeficiente de transmisión experimental T_E para cada frecuencia. En la figura IV.3 se compara esta última, en trazo continuo, frente al coeficiente de transmisión teórico en la zona de interés, en trazo discontinuo.

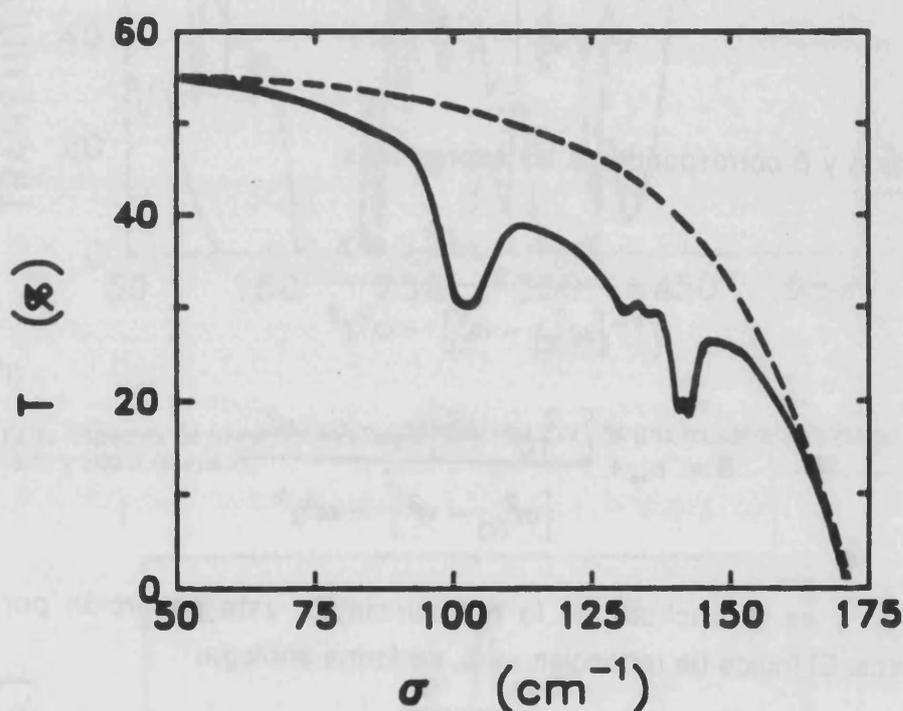


FIGURA IV.3. Comparación entre el coeficiente de transmisión calculado (en trazo discontinuo) y experimental (trazo continuo) entre 50 a 175 cm^{-1} .

Si despejamos el coeficiente de absorción a partir de la expresión anterior de T ,

$$\alpha_E = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T_E} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T_E} \right]^2 + R^2} \right\} \quad (\text{IV.6})$$

podremos calcular el coeficiente de absorción experimental, que sí es una magnitud aditiva, por lo que podemos restarle el valor del coeficiente de absorción teórico debido a fonones antes dado y obtendremos por fin el coeficiente de absorción $\alpha = \alpha_E - \alpha_T$, correspondiente a procesos que sean distintos a la resonancia producida en ω_{TO} .

En algunos de los espectros que veremos en lo que sigue, hemos restado, además, la contribución de los fonones de 130 y 140 cm^{-1} , por la asimetría que inducían en las líneas de absorción electrónicas, cuando éstas eran débiles. Ello lo hemos hecho dividiendo por el espectro de una muestra de grosor parecido en la que la absorción por electrones ligados a impurezas era nula o casi nula.

Los espectros en infrarrojo lejano han sido realizados sobre todas aquellas muestras disponibles de InSe que exhiben carácter n (conducción dominada por electrones), preparadas por A. Chevy y caracterizadas por nuestro grupo a lo largo de los últimos años. Los dopantes de carácter dador en el InSe pertenecen al grupo IV de la tabla periódica. El plomo, que pertenece también al grupo IV, tiene, sin embargo, carácter aceptor en el InSe (sección I.3). También son de tipo n los lingotes crecidos sin añadir intencionadamente ningún tipo de impurezas, así como aquellos que contienen impurezas isoelectrónicas como el galio. De esta manera, hemos dividido esta sección en cinco párrafos, según los distintos grupos de muestras utilizadas:

- 1) Muestras no dopadas (en el que incluimos las dopadas con impurezas isoelectrónicas).
- 2) Muestras dopadas con bajo contenido de estaño (dopadas con 0.01, 0.03 y 0.1% de Sn, siendo tales concentraciones referidas a la mezcla inicial).
- 3) Muestras dopadas con alto contenido de estaño (1, 3 y 10% de Sn).
- 4) Muestras dopadas con silicio (0.1 y 1% de Si).
- 5) Muestras dopadas con otras impurezas del grupo IV (Ge y Pb).

En el InSe de tipo n, recocido por encima de 300 °C, se observa un fuerte crecimiento de la concentración de electrones a temperatura ambiente después del tratamiento térmico [Segura *et al.*, 1984], mucho más acusado en las muestras poco o nada dopadas, y que estudiaremos más detalladamente en el capítulo VI. De esta forma, se han realizado medidas espectroscópicas en algunas de estas muestras, antes y después de recocerlas en vacío a esa temperatura. También se han hecho espectros con luz polarizada sobre este tipo de muestras, pero contadas según la dirección del eje c, en la forma en que se describió en la sección II.1.

IV.1.1. SELENIURO DE INDIO NO DOPADO

Dentro de este grupo hemos estudiado muestras pertenecientes a lingotes con muy poca proporción de dopante: 618/172 y 624/176, dopados isoelectrónicamente con Ga; 586/147, dopado con Cl, y los lingotes 971/312, 970/311 y 952/ , no dopados intencionadamente.

Las figuras IV.4-5 corresponden a los espectros de una muestra del lingote 618/172 a 5 K, antes y después de recocer a 300 °C durante media hora, respectivamente. Mientras que en la primera sólo vemos una línea de absorción en 102.5 cm⁻¹, después de recocer observamos tres, las más intensa de todas centrada alrededor de la misma posición (~ 103 cm⁻¹) que aquélla. A ésta la vamos a etiquetar transición P₁ y a las otras dos como líneas A y B₁, en el orden señalado en la figura IV.5.

Según un sencillo test estadístico se puede comprobar que la función de la forma de la línea, que más se adecúa a la experimental, resulta ser una lorentziana. Por ello hemos procedido a un ajuste de tipo χ^2 de los espectros experimentales a la función suma de tantas funciones lorentzianas como líneas de absorción hayan. Este será el procedimiento básico para deducir los parámetros asociados a las líneas de absorción observadas y en todas las muestras estudiadas. Cada función lorentziana está caracterizada por tres parámetros:

$$\alpha_L(\sigma) = \frac{C \frac{\Gamma}{2}}{\left(\sigma - \sigma_{\max}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (\text{IV.7})$$

donde σ_{\max} es la posición del máximo de la línea, Γ es la anchura de la línea a una intensidad que es la mitad de la máxima y C es una constante relacionada con la intensidad integrada bajo la línea de absorción (ver parágrafo III.2.1).

En la muestra que nos ocupa, los parámetros deducidos de tal tipo de ajuste se listan en la tabla IV.1 y se puede apreciar su bondad en las gráficas anteriores, en las que el ajuste teórico se representa en línea discontinua. De estos parámetros cabe destacar la mayor anchura de las líneas B₁ y A (la más grande) respecto a la principal, P₁.

Las gráficas IV.6-8 muestran la variación con la temperatura de la anchura (IV.6), la posición del máximo (IV.7) y la intensidad integrada (IV.8) de la línea principal , P₁, en la muestra 618 antes y después de recocer.

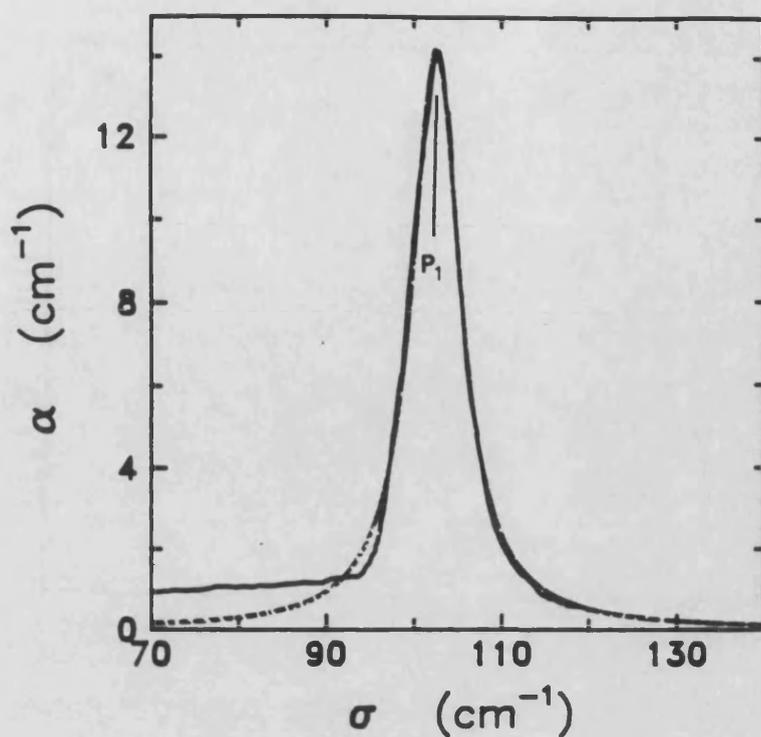


FIGURA IV.4. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 70 y 140 cm^{-1} , de la muestra 618/172 no recocida. En trazo discontinuo se representa el ajuste con una lorentziana de la línea P_1 .

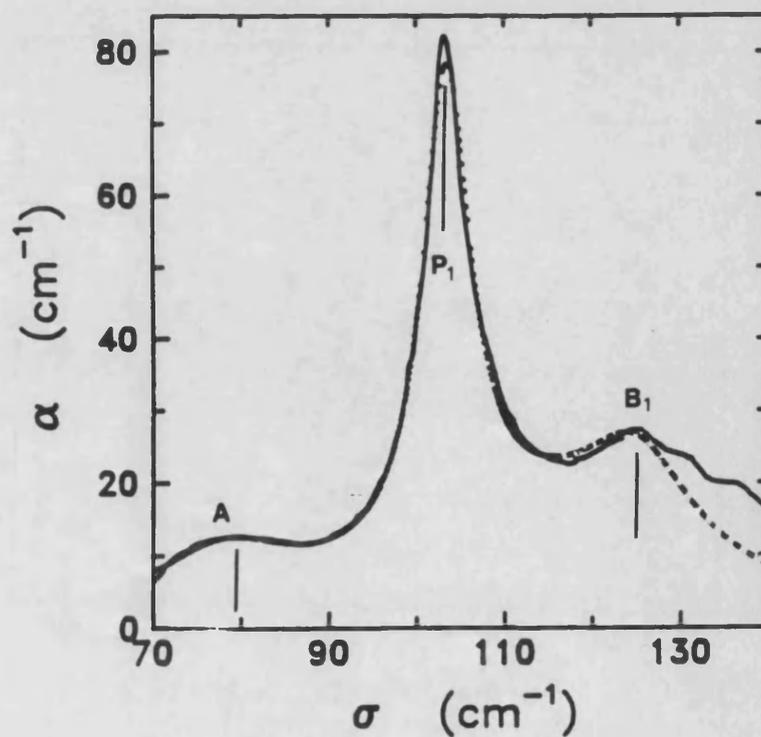


FIGURA IV.5. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 70 y 140 cm^{-1} , de la muestra 618/172 recocida. En trazo discontinuo se representa el ajuste realizado con tres lorentzianas.

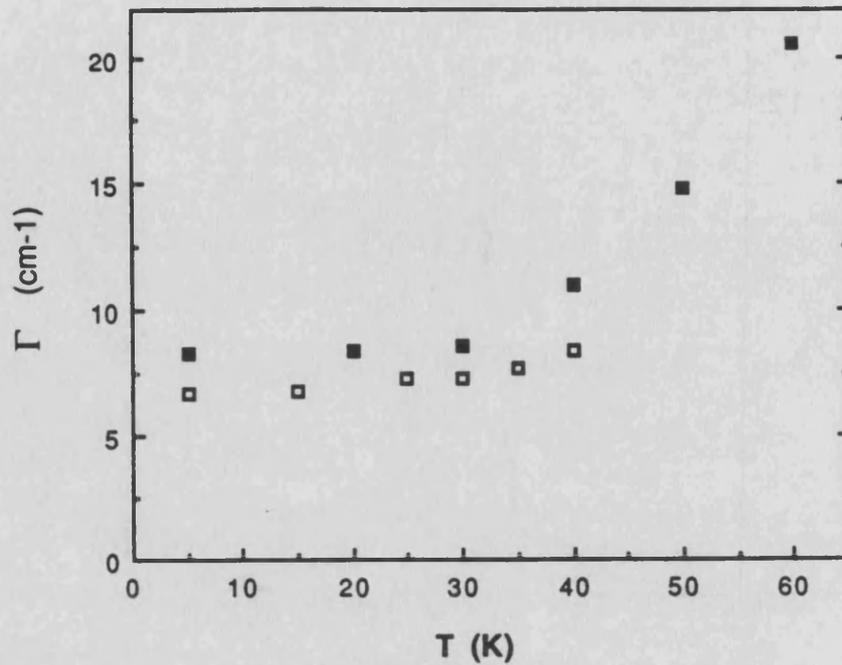


FIGURA IV.6. Variación con la temperatura de la anchura de la línea de absorción P_1 en la muestra 618/172, antes (□) y después de recocer (■).

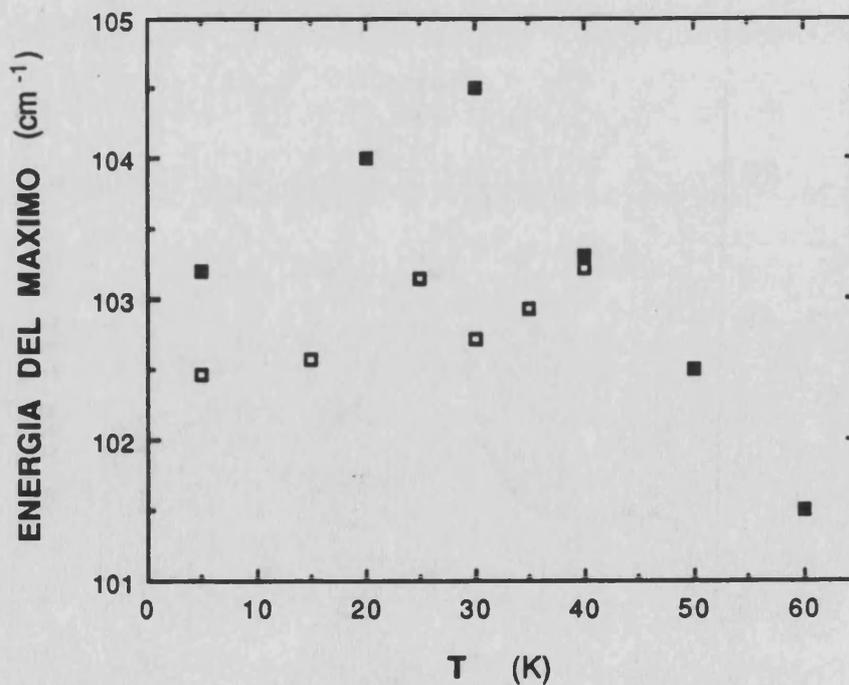


FIGURA IV.7. Variación con la temperatura de la posición del máximo de la línea de absorción P_1 en la muestra 618/172, antes (□) y después de recocer (■).

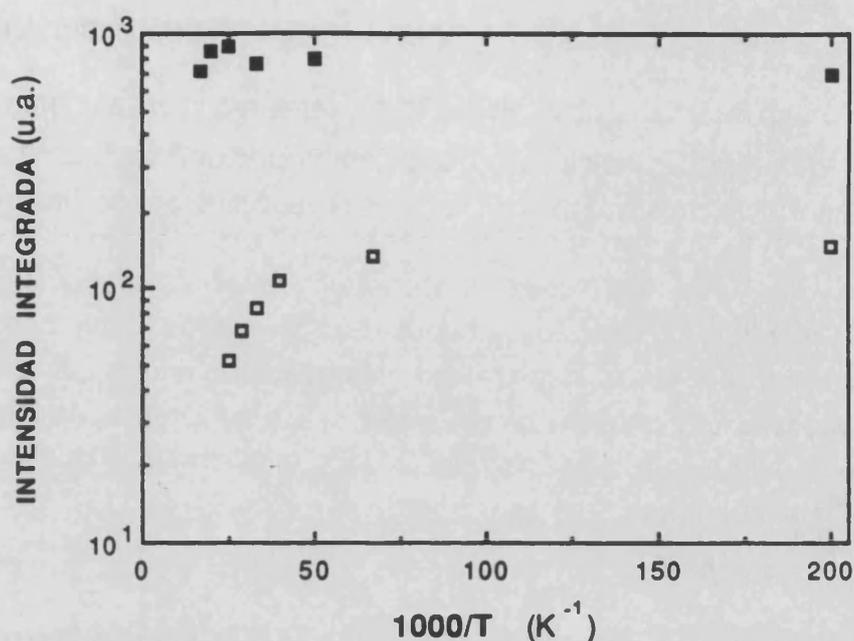


FIGURA IV.8. Variación con la temperatura de la intensidad integrada de la línea de absorción P_1 en la muestra 618/172, antes (□) y después de recocer (■).

TABLA IV.1. Parámetros del mejor ajuste de las líneas de absorción a 5 K de la muestra 618/172, antes y después de recocer.

	PICO	σ_{max} (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	C (cm ⁻²)
NO RECOCIDA	P_1	102.5	6.7	48
RECOCIDA	A	76.5	19.5	87
A	P_1	103.5	8.3	282
300 °C	B_1	125.1	21.5	258

Los hechos más destacables en las gráficas IV.4-8 son:

- i) La intensidad integrada (figura IV.8) ha aumentado en un factor 5 después de recocer la muestra, así como un ligero aumento de la intensidad integrada con la temperatura en la muestra recocida. En la no recocida, esta magnitud disminuye un factor 3 a 40 K, respecto a su valor a 5 K.

- ii) La posición del pico aumenta con la temperatura (figura IV7) hasta 30 K, para luego disminuir. Después de recocida, la posición del pico está corrido hacia energías más altas en un factor del orden del 1 %.
- iii) La anchura de la línea P_1 en la muestra recocida aumenta con la temperatura (figura III.12.a) hasta casi un factor 3 de 5 a 60 K. Este aumento es más acusado en la muestra recocida, por encima de 30 K.

Las figuras IV.9 y IV.10 corresponden a una muestra del lingote 624/176 y a otra del 586/147, respectivamente. Los espectros obtenidos al día siguiente de recocer tales muestras no presentaban ninguna diferencia con respecto a éstos. Los parámetros del mejor ajuste se listan en la tabla IV.2, advirtiéndose una menor intensidad del pico P_1 , que llamamos igual por tener lugar a la misma energía, y la aparición de otro pico, P_2 , a 113.7 cm^{-1} , en la muestra 586/147, dopada con cloro.

TABLA IV.2.- Parámetros espectrales obtenidos en las muestras 624/176 y 586/147 a 5 K.

MUESTRA	PICO	σ_{\max} (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	C (cm ⁻²)
624/176	P_1	103.6	13.9	34
586/147	P_1	102.8	12.6	11
	P_2	113.7	13.2	32

Los espectros representados en la figura IV.11 corresponden a tres muestras de los lingotes, no dopados intencionadamente, 971/312, 970/311 y 952/313 crecidos con un exceso cada vez mayor de indio, de la primera a la última. De la tabla IV.3 y de las figuras IV.11 se observa un ligero aumento de la intensidad integrada de la línea P_1 con el exceso de In, siendo el resto de los parámetros del mismo orden en todas ellas y acorde a los que veníamos viendo.

TABLA IV.3.- Parámetros espectrales en las muestras no dopadas 970/311, 971/312 y 952/313 a 5 K.

MUESTRA	PICO	σ_{\max} (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	C (cm ⁻²)
970/311	P_1	102.5	14.2	56
971/312	P_1	103.0	17.2	60
952/313	P_1	102.0	13.4	78

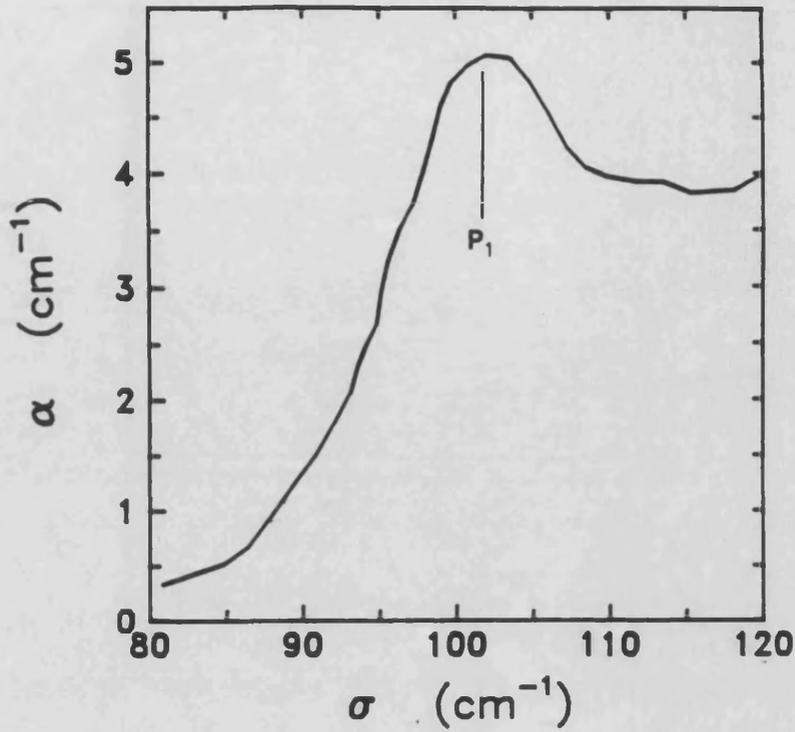


FIGURA IV.9. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 80 y 120 cm^{-1} , de la muestra 624/176.

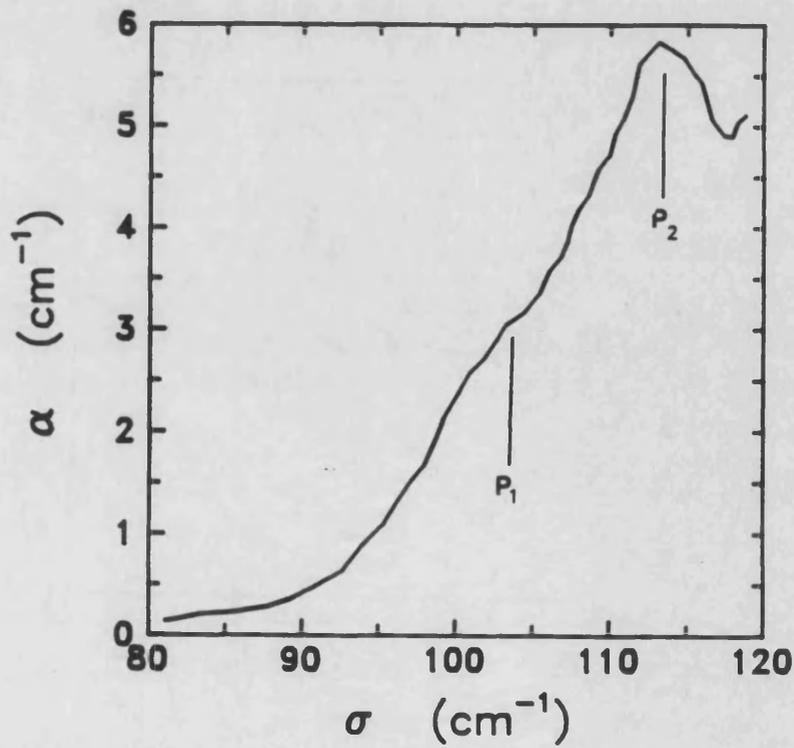


FIGURA IV.10. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 80 y 120 cm^{-1} , de la muestra 586/147.

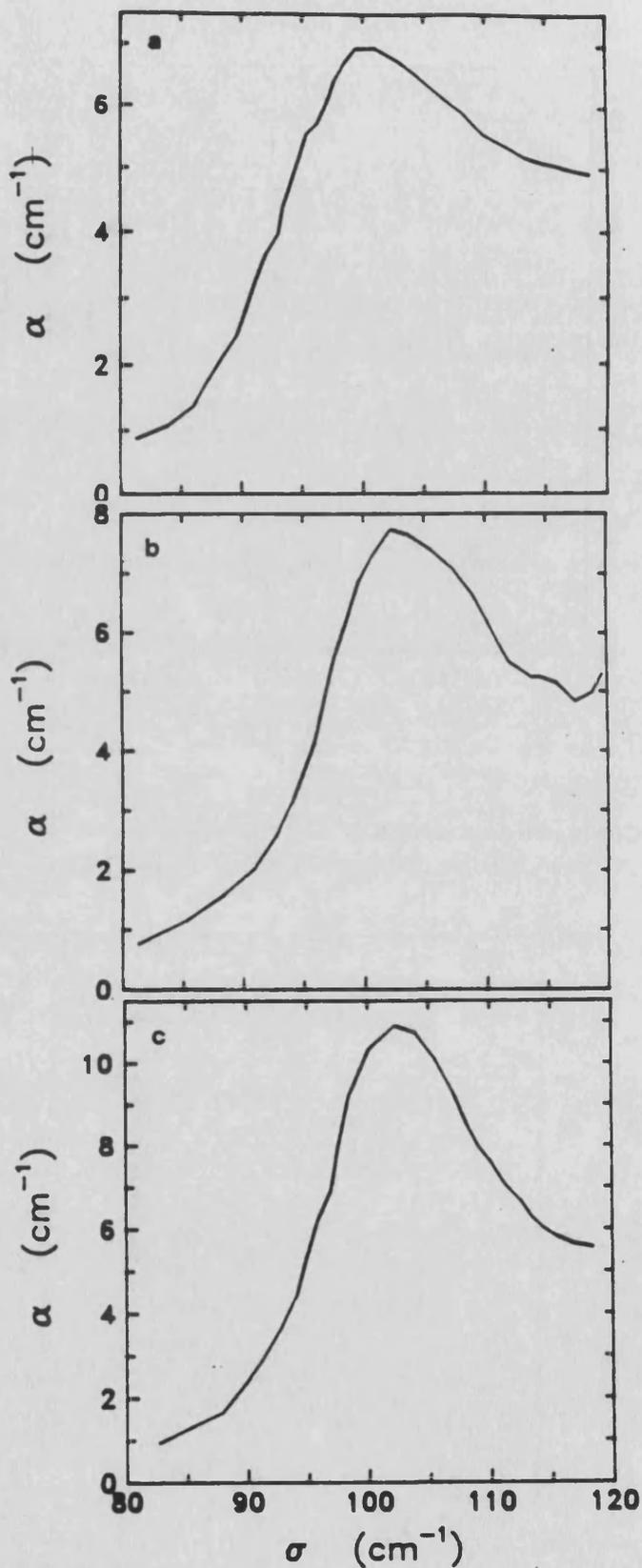


FIGURA IV.11. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 80 y 120 cm^{-1} , de tres muestras de los lingotes 970/311 (a), 971/312 (b) y 952/313 (c).

Los espectros con luz polarizada en dirección perpendicular y paralela al eje c, de una muestra del lingote 624/176, se pueden observar en la figura IV.12, en la que además se detalla la disposición geométrica en la que se han hecho tales medidas. En esta figura se puede observar la línea P_1 en la misma posición y similar intensidad y anchura que observábamos en el espectro de la figura IV.9, cuando la luz está polarizada en la dirección perpendicular al eje c, que es la disposición usual cuando las muestras están exfoliadas según la dirección de las láminas (perpendicular al eje c). Sin embargo, cuando la luz está polarizada en la dirección paralela al eje c, esta línea desaparece y sólo se observa, en su lugar, lo que podría ser una cola de absorción, confundida con la cola de absorción del fonón óptico homopolar A'_1 , cuyo máximo está en 117 cm^{-1} (sección I.2). Después de tratar térmicamente esta muestra durante media hora y medida al día siguiente se observa el mismo espectro, como antes comentábamos. Por el contrario, después de recocerla durante dos horas y media a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, las líneas P_1 y SP_1 desaparecen completamente.

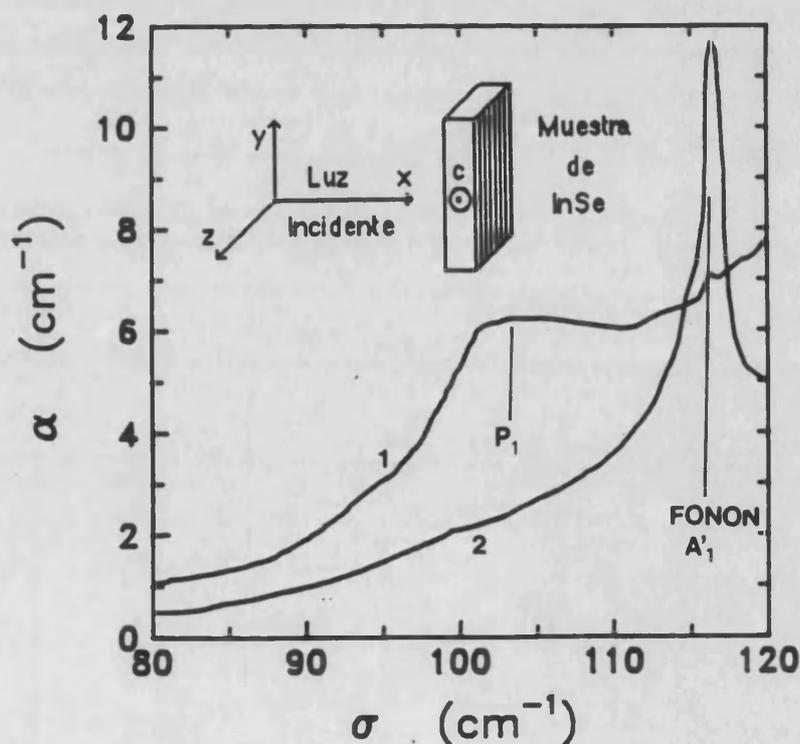


FIGURA IV.12. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 80 y 120 cm^{-1} , de la muestra 624/176, medida con luz polarizada en dirección perpendicular (curva 1) y paralela al eje c (curva 2). El esquema en la parte superior izquierda de la gráfica muestra la disposición geométrica en la que se han hecho estas medidas.

IV.1.2. MUESTRAS DOPADAS CON BAJO CONTENIDO DE ESTAÑO

Vamos a analizar ahora el grupo de muestras procedentes de lingotes dopados con bajo contenido de estaño (0.01, 0.03 y 0.1 %), en la misma forma que lo hemos hecho con las muestras del grupo (a). Las muestras del 0.01 % y del 0.03 % de Sn tienen, prácticamente, las mismas propiedades eléctricas y el mismo espectro de absorción en el infrarrojo lejano, de ahí que sólo mostraremos una del 0.03 % y otra del 0.1 % de Sn, antes y después de recocerlas a 300 °C durante media hora. Se pueden observar tales espectros en las figuras III.13 y III.14, correspondientes a la muestra del 0.03 % antes y después de recocer, respectivamente, y lo mismo para la muestra del 0.1 % en las figuras III.15 y III.16.

Lo primero que observamos de común en ambas muestras es la aparición de un nuevo pico, comparable al P₁, que ya veníamos observando, a una energía ligeramente superior a la que aparece este último, y que llamamos P₃. Evidentemente, debido a que ahora tenemos dos picos bastante poco resueltos, por ser del mismo orden de magnitud, la bondad del ajuste por mínimos cuadrados será menor y los parámetros vendrán afectados de un error relativo ligeramente mayor que en el caso de una única lorentziana, aunque no por ello dejan de ser fiables. Los parámetros deducidos del mejor ajuste se listan en la tabla IV.4.

TABLA IV.4.- Parámetros de los parámetros espectrales de las muestras del 0.03 y del 0.1 % de estaño, antes y después de recocer (*Medida al día siguiente del tratamiento térmico).

MUESTRA	PICO	σ_{max} (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	C (cm ⁻²)
0.03 % NO RECOCIDA	P ₁	103.0	8.4	48
	P ₃	112.1	12.0	39
0.03 % RECOCIDA	A	77.8	16.4	300
	P ₁	102.9	16.6	1248
	P ₃	114.1	13.1	494
0.1 % NO RECOCIDA	B ₁	127.0	---	---
	P ₁	103.7	9.8	127
0.1 % RECOCIDA*	P ₃	112.0	9.3	244
	P ₁	104.1	6.6	164
0.1 % RECOCIDA*	P ₃	109.5	8.2	686
	B ₃	132.0	18.6	361

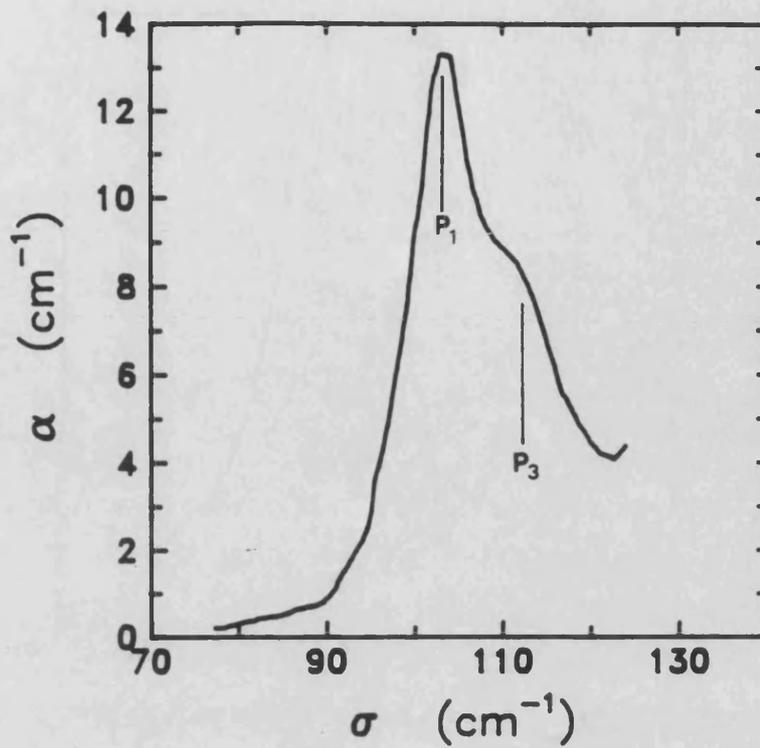


FIGURA IV.13. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 70 y 140 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con un 0.03 % de estaño, antes de recocer.

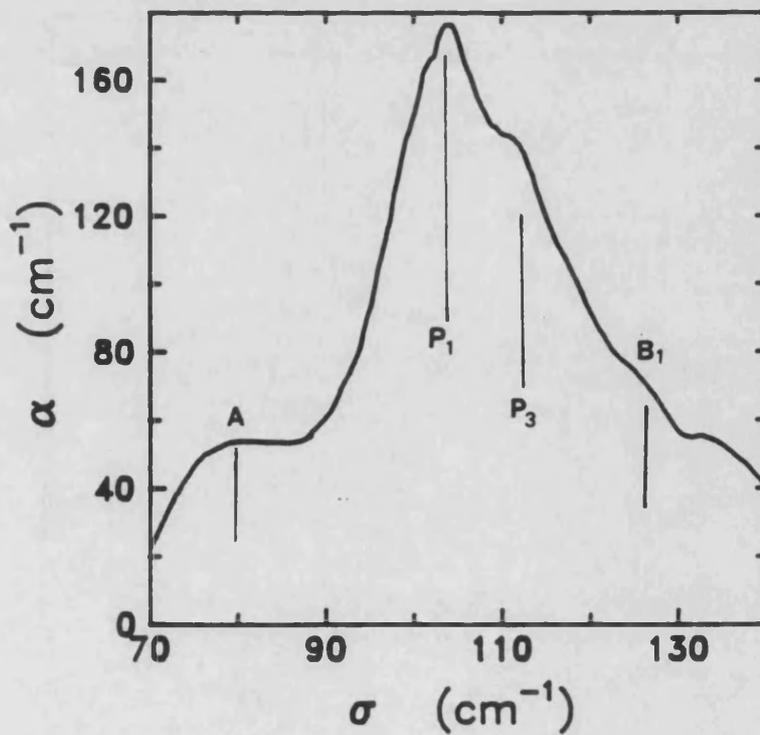


FIGURA IV.14. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 70 y 140 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con un 0.03 % de estaño, después de recocer.

IV. Absorción óptica por impurezas dadoras en el InSe de tipo n

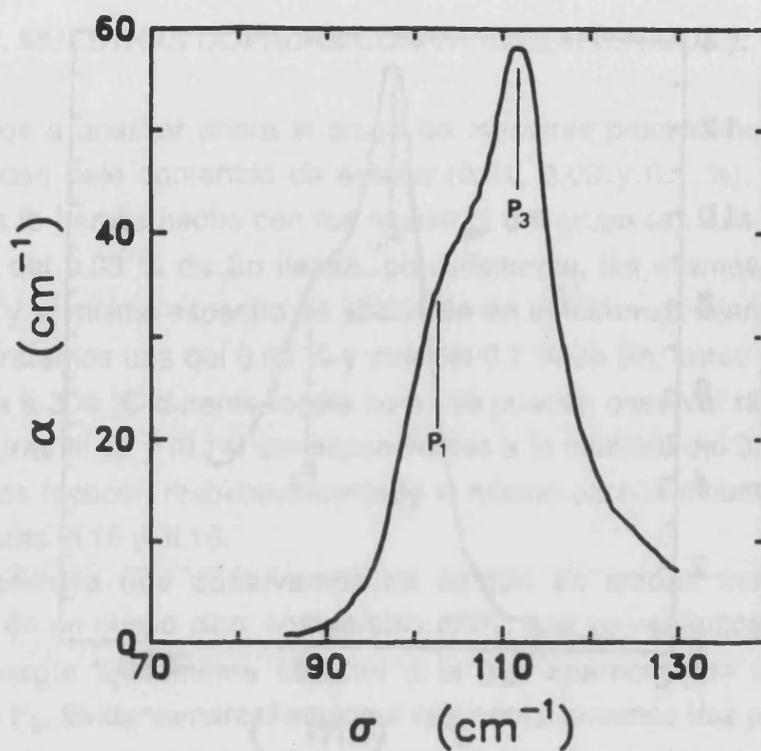


FIGURA IV.15. Coeficiente de absorción a 9 K, entre 70 y 140 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con un 0.1 % de estaño, antes de recocer.

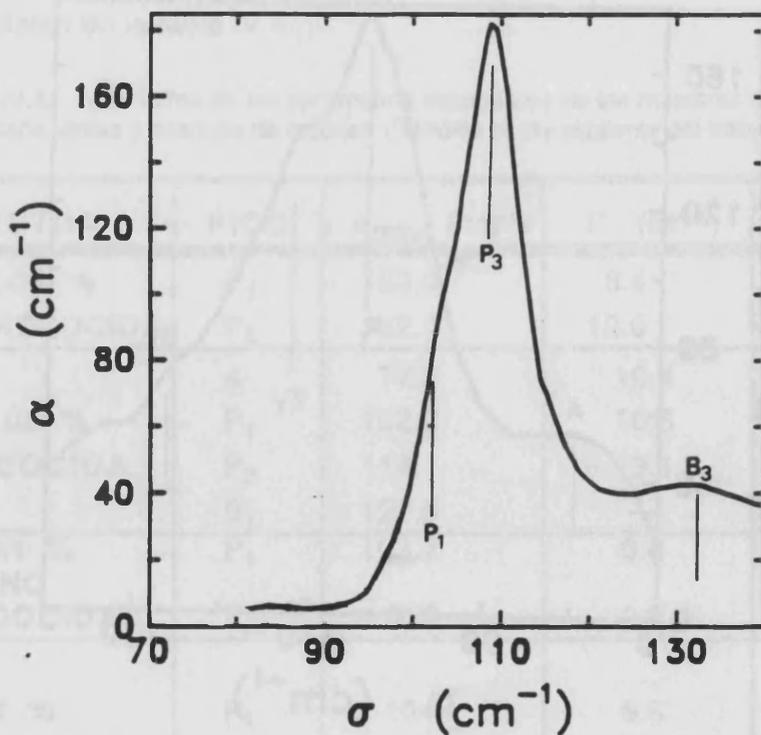


FIGURA IV.16. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 70 y 140 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con un 0.1 % de estaño, después de recocer.

Los hechos que se desprenden de las magnitudes de esta tabla son:

- i) La intensidad del pico P_1 aumenta un factor 2.5 de la muestra del 0.03 a la del 0.1 % de Sn, sin recocer, mientras que el pico P_3 lo hace en un factor 6.
- ii) El pico P_1 en la muestra del 0.03 % aumenta un factor 25 después de recocerla, y sólo aumenta 12.5 veces el pico P_3 . Sin embargo, en la muestra del 0.1 %, medida al día siguiente de recocerla, el pico P_1 es sólo un factor 1.3 mayor que antes del tratamiento térmico, mientras que el pico P_3 es casi 3 veces mayor.
- iii) Las anchuras de ambas líneas de absorción en la muestra del 0.03 % recocida aumentan ostensiblemente con respecto a las de antes de recocer, mientras que incluso disminuyen ligeramente después de recocer en la muestra del 0.1 %. Ello se puede deber al ajuste por mínimos cuadrados del espectro, que ahora incluye tres lorentzianas. También se observa una variación similar en la posición del pico P_3 en sendas muestras.
- iv) En la muestra del 0.03 % recocida se aprecia, alrededor de 127 cm^{-1} , lo que pudiera ser una línea de absorción, que habremos de asociar al pico B_1 , al igual que hacíamos con la muestra 618/172 recocida. Sin embargo, en la del 0.1 % recocida, esto mismo ocurre alrededor de 132 cm^{-1} , por lo que habremos de llamarla B_3 . Ello lo hacemos así porque si B_1 estaba asociada a la misma serie de transiciones electrónicas que P_1 (muestra 618/172), B_3 debe estarlo a la de P_3 , muestra del 0.1 % recocida, mientras que P_1 era la dominante en la del 0.03 % recocida.
- v) La intensidad relativa de la línea de absorción A a la línea P_1 , en la muestra del 0.03 % recocida, es del mismo orden que en la muestra 618/172 (20-30 %).

Las gráficas IV.17-28 muestran la variación con la temperatura de la anchura, la posición del pico y la intensidad integrada de las líneas P_1 y P_3 de las muestras del 0.03 (figuras IV.17-22) y 0.1 % de Sn (figuras IV.23-28), comparando, como hicimos en la 618/172, la variación de cada una de estas magnitudes antes y después de recocer.

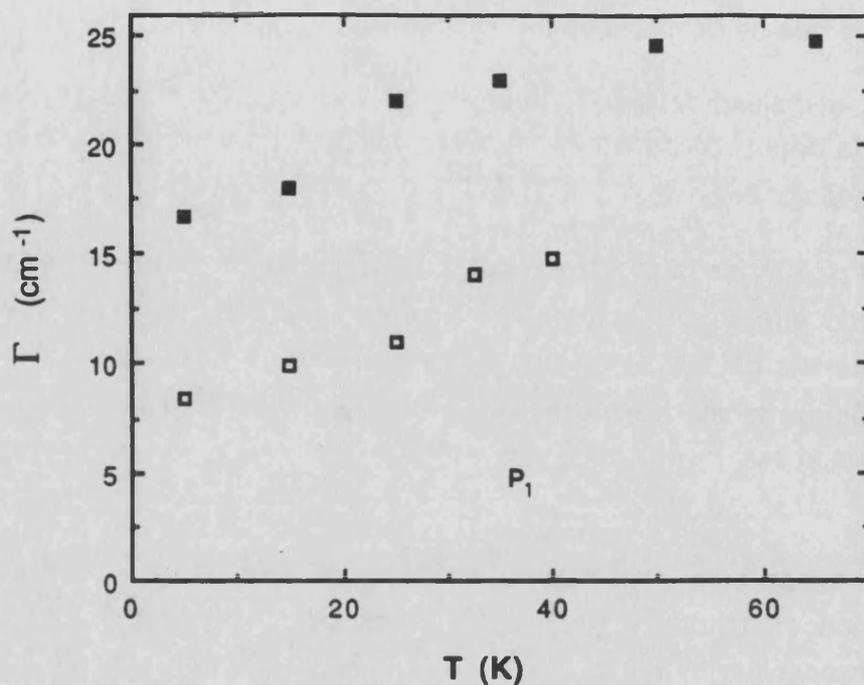


FIGURA IV.17. Variación con la temperatura de la anchura de la línea de absorción P_1 en la muestra del lingote del 0.03 % de Sn, antes (\square) y después de recocer (\blacksquare).

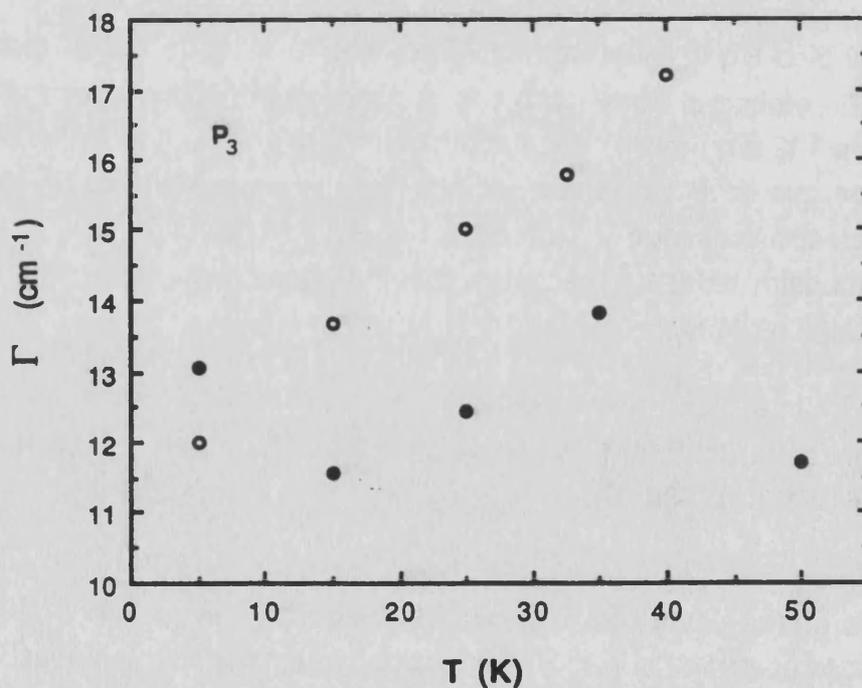


FIGURA IV.18. Variación con la temperatura de la anchura de la línea de absorción P_3 en la muestra del lingote del 0.03 %, antes (\circ) y después de recocer (\bullet).

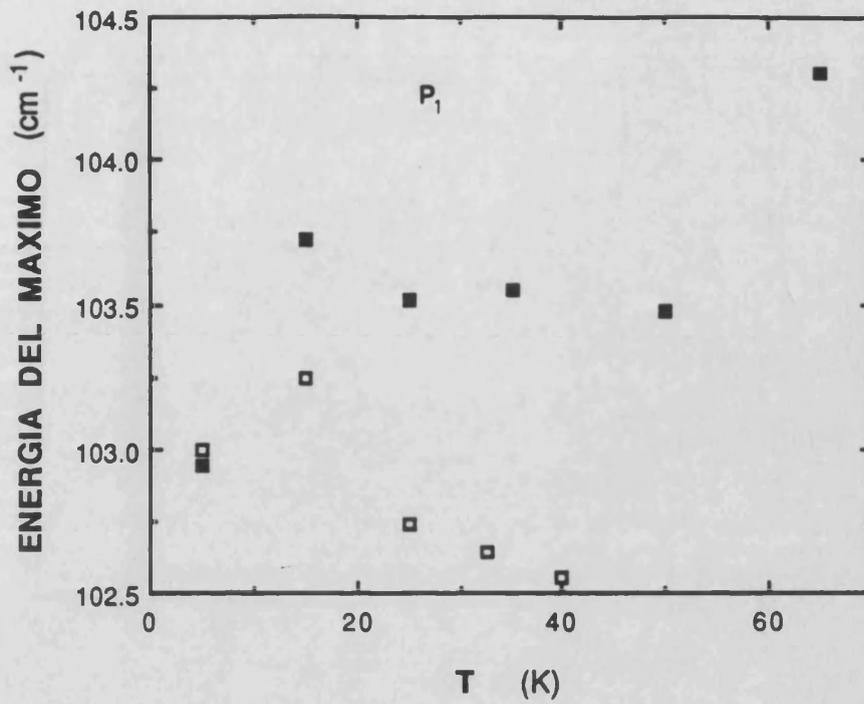


FIGURA IV.19. Variación con la temperatura de la posición del máximo de la línea de absorción P_1 en la muestra del lingote del 0.03 %, antes (□) y después de recocer (■).

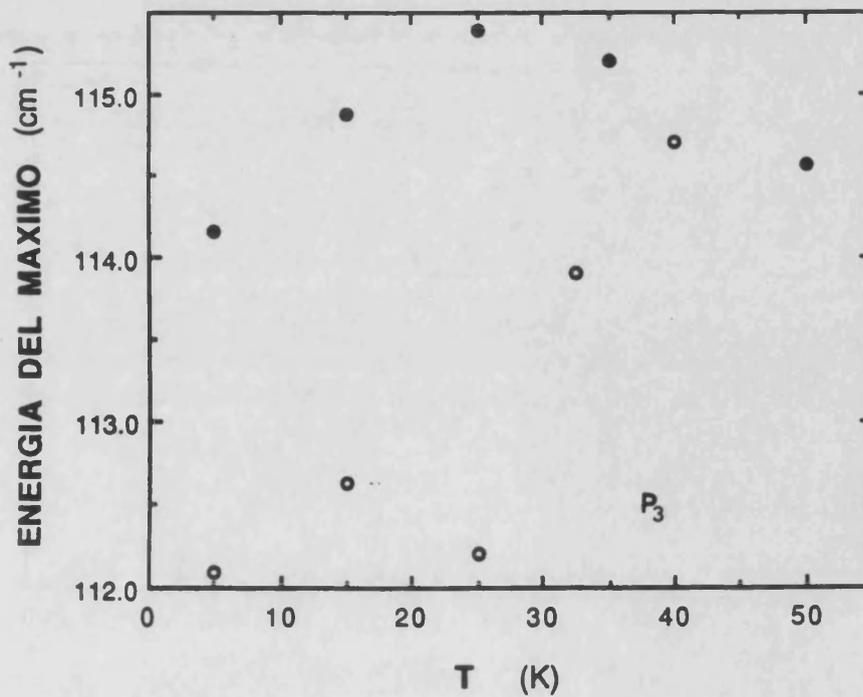


FIGURA IV.20. Variación con la temperatura de la posición del máximo de la línea de absorción P_3 en la muestra del lingote del 0.03 %, antes (○) y después de recocer (●).

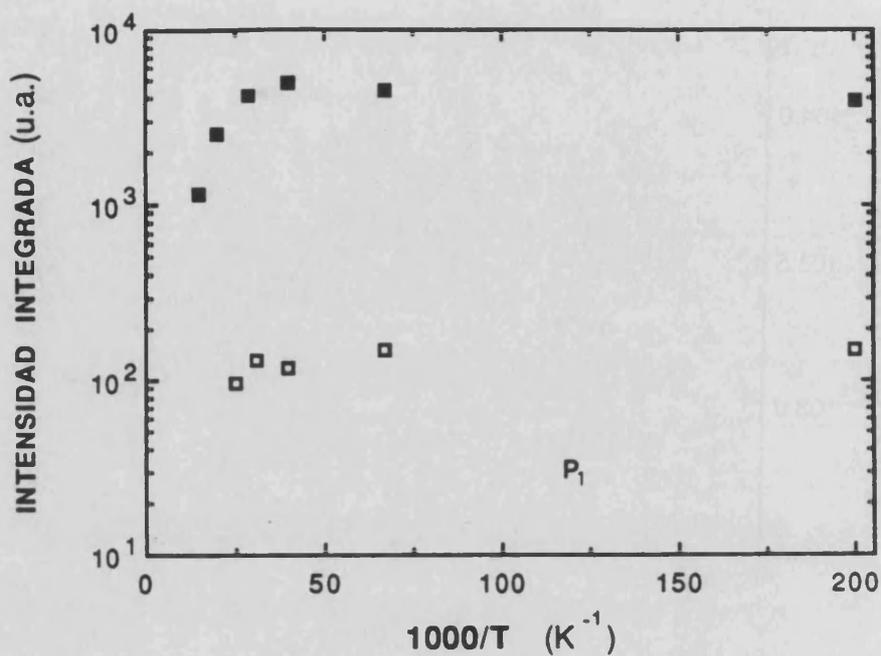


FIGURA IV.21. Variación con la temperatura de la intensidad integrada de la línea de absorción P₁ en la muestra del lingote del 0.03 %, antes (□) y después de recocer (■).

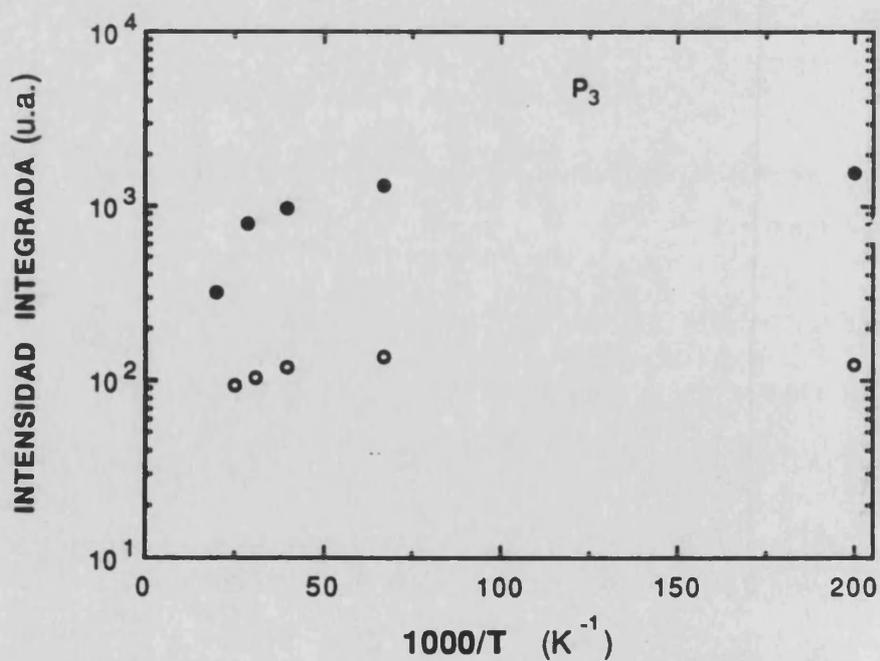


FIGURA IV.22. Variación con la temperatura de la intensidad integrada de la línea de absorción P₃ en la muestra del lingote del 0.03 %, antes (○) y después de recocer (●).

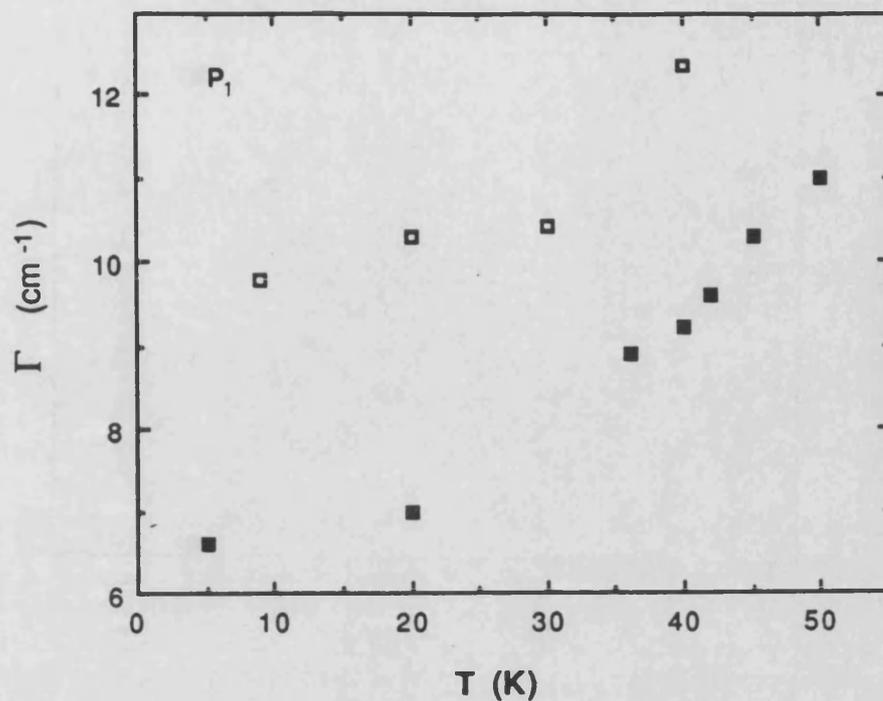


FIGURA IV.23. Variación con la temperatura de la anchura de la línea de absorción P_1 en la muestra del lingote del 0.1 % de Sn, antes (□) y después de recocer (■).

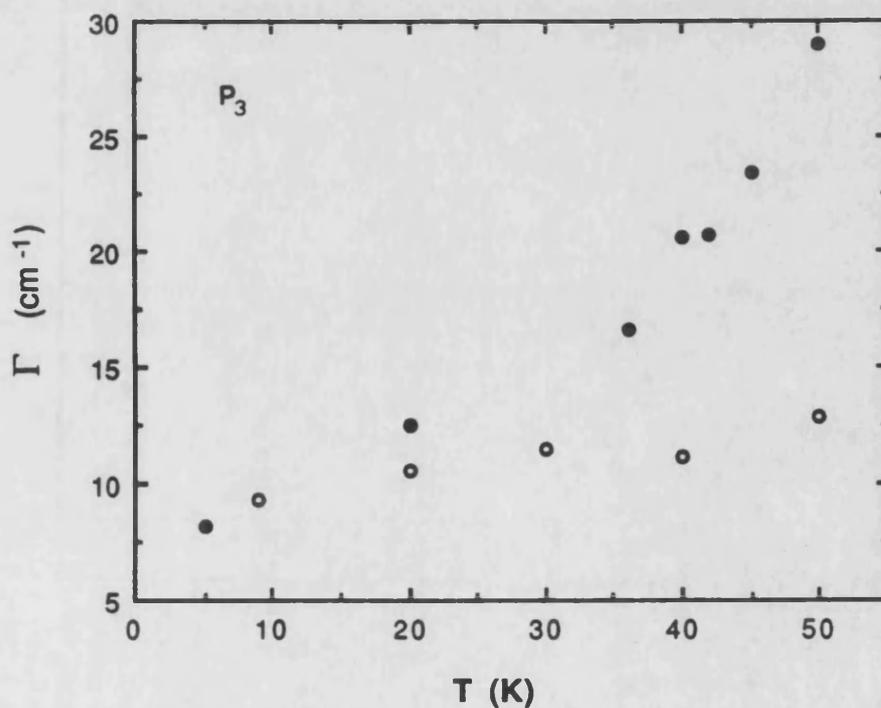


FIGURA IV.24. Variación con la temperatura de la anchura de la línea de absorción P_3 en la muestra del lingote del 0.1 %, antes (○) y después de recocer (●).

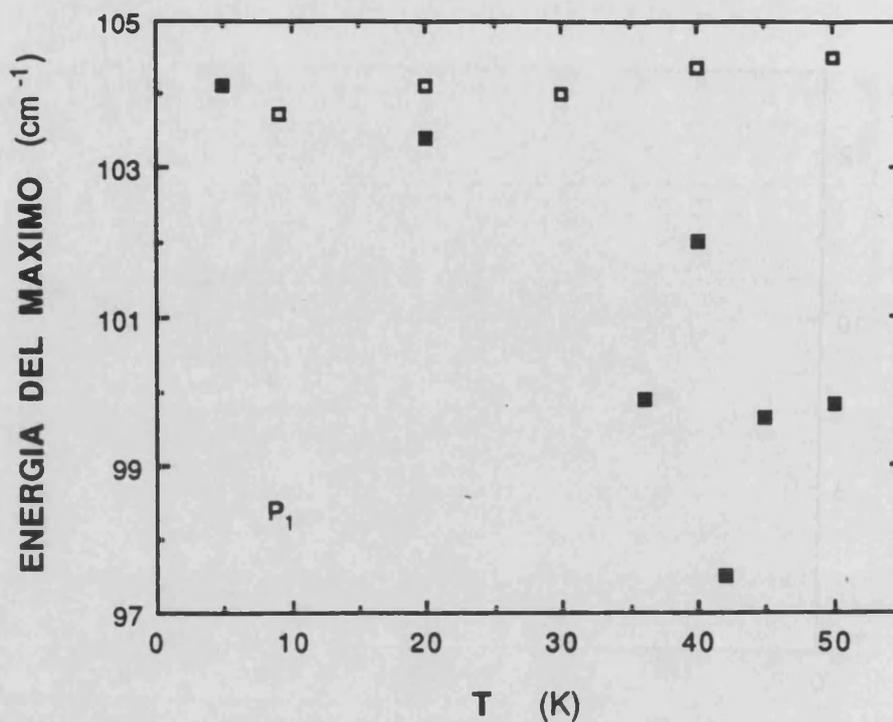


FIGURA IV.25. Variación con la temperatura de la posición del máximo de la línea de absorción P_1 en la muestra del lingote del 0.1 %, antes (\square) y después de recocer (\blacksquare).

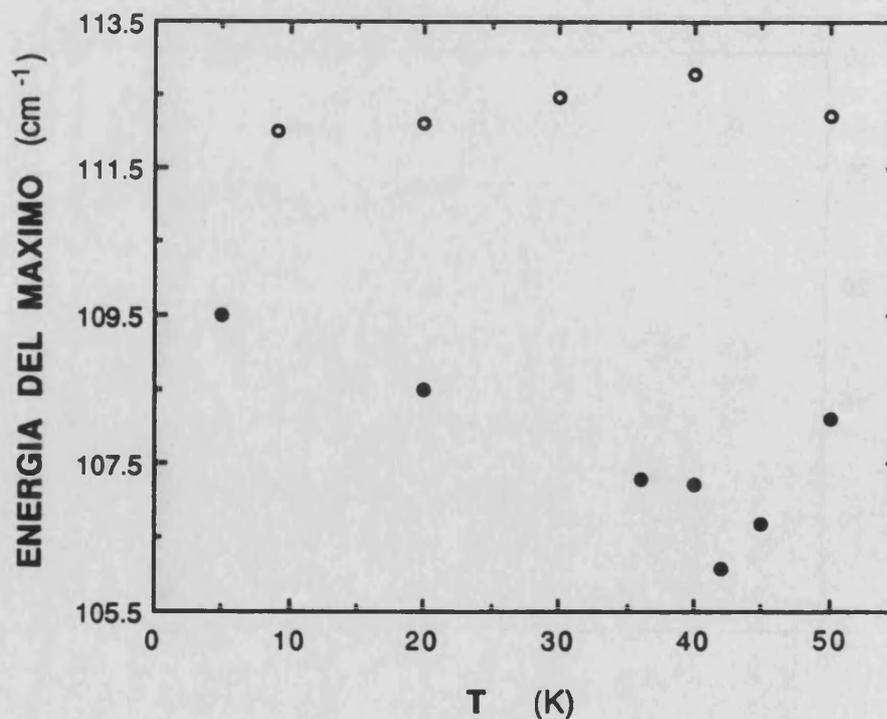


FIGURA IV.26. Variación con la temperatura de la posición del máximo de la línea de absorción P_3 en la muestra del lingote del 0.1 %, antes (\circ) y después de recocer (\bullet).

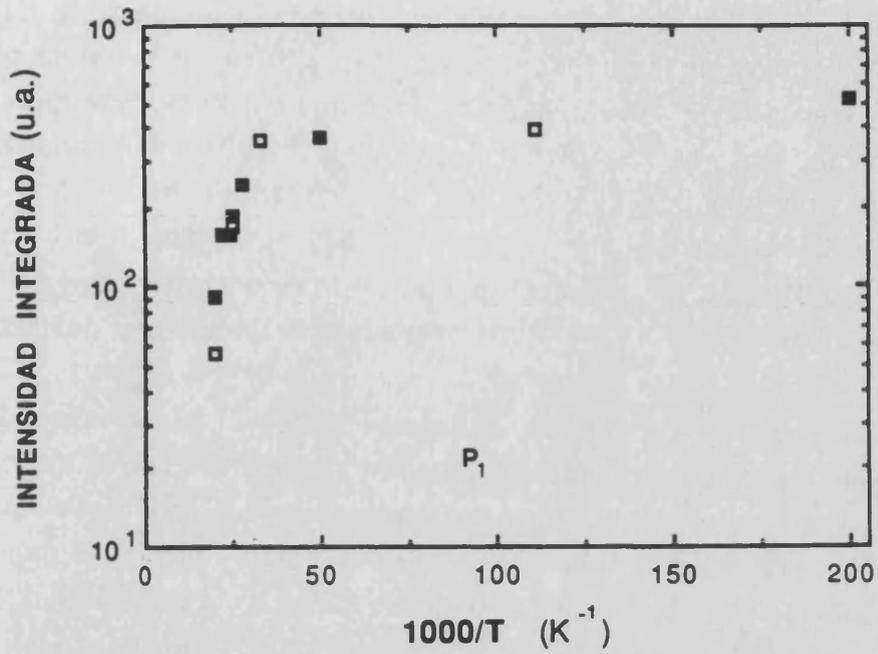


FIGURA IV.27. Variación con la temperatura de la intensidad integrada de la línea de absorción P₁ en la muestra del lingote del 0.1 %, antes (□) y después de recocer (■).

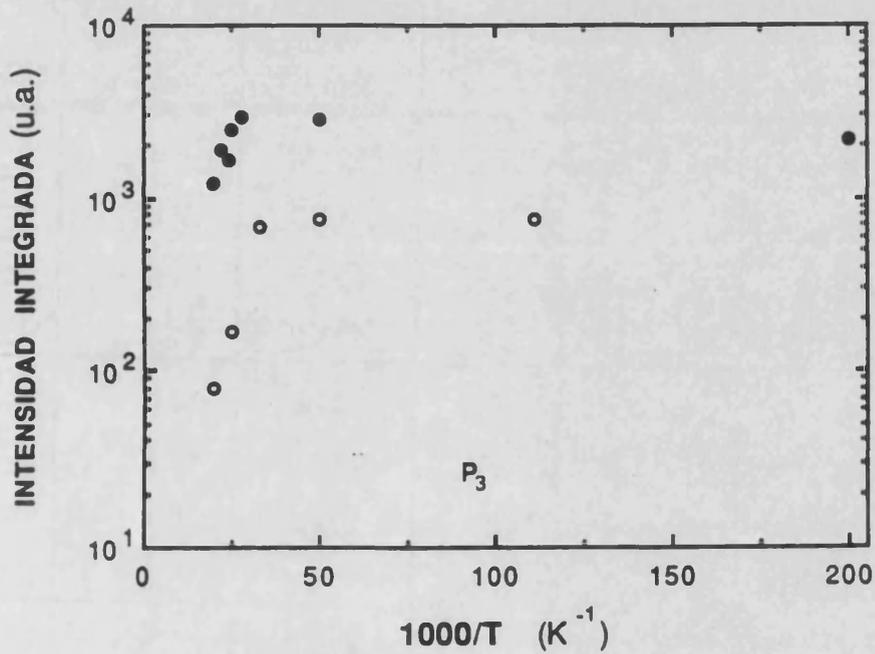


FIGURA IV.28. Variación con la temperatura de la intensidad integrada de la línea de absorción P₃ en la muestra del lingote del 0.1 %, antes (○) y después de recocer (●).

IV. Absorción óptica por impurezas dadoras en el InSe de tipo n

En la muestra del 0.03 % la variación con la temperatura de dichas magnitudes para ambas líneas (figuras III.18 y III.19) es bastante parecida, antes y después de recocer. No ocurre lo mismo con la muestra de 0.1 %, en la que la anchura y la posición del pico (figuras III.20-21.a y b) varían bastante más lentamente antes que después de recocer. En este último caso la posición de los picos P_1 y P_3 (figuras III.20-21.b) disminuye al aumentar la temperatura desde 5 K, mientras que antes de recocer se observa muy poca variación y más parecida a la que observamos en la muestra del 0.03% y en la 618/172.

Pasemos ahora a describir las figuras IV.29 y IV.30, correspondientes a los espectros con luz polarizada paralela y perpendicular al eje c de una muestra del lingote dopado con 0.03 % de Sn, cortada según el eje c, antes y después de recocerla a 300 °C durante dos horas y media. El mejor ajuste sobre estas líneas nos da los parámetros listados en la tabla IV.5, que incluye además los parámetros de los espectros medidos en otra muestra del 0.03 %.

TABLA IV.5.- Parámetros deducidos del mejor ajuste de los espectros a 5 K en dos muestras del 0.03 % cortada según el eje c, dos de ellas antes y otra después de recocerla durante dos horas y media. En la tabla se especifica la polarización con la que se ha medido el espectro y la diferente nomenclatura de las líneas cuando la luz está polarizada según el eje c.

MUESTRA	POLARIZACION	PICO	σ_{max} (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	C (cm^{-2})
0.03 % - 1 NO RECOCIDA	$\perp c$	P_1	101.7	15.6	61
		P_3	111.3	17.6	113
	$\parallel c$	SP_1	110.0	13.0	45
		SP_3	124.3	20.8	79
0.03 % - 2 NO RECOCIDA	$\perp c$	P_1	101.6	13.0	27
		P_3	111.3	17.3	74
	$\parallel c$	SP_1	109.9	9.1	13
		SP_3	121.7	16.9	41
0.03% - 2 RECOCIDA	$\perp c$	P_3	110.0	12.6	53
	$\parallel c$	SP_3	125.7	9.8	24

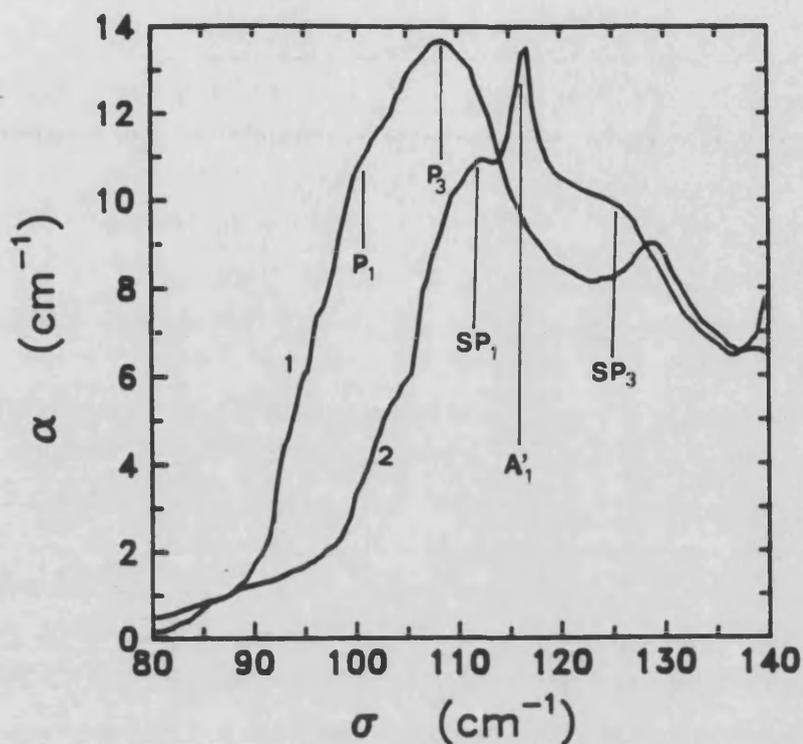


FIGURA IV.29. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 80 y 140 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con 0.03 % de Sn, medida con luz polarizada en dirección perpendicular (curva 1) y paralela al eje c (curva 2).

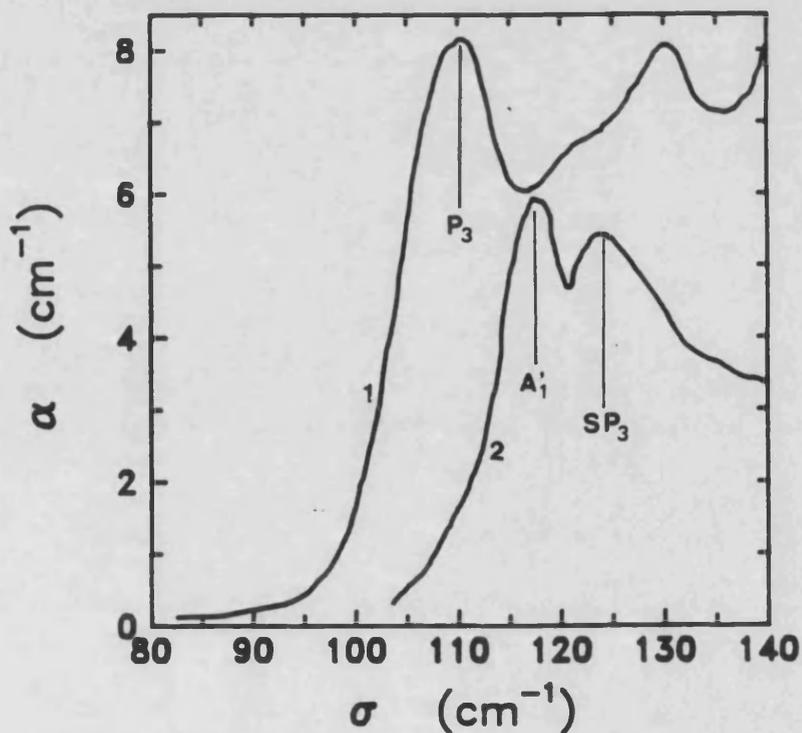


FIGURA IV.30. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 80 y 140 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con 0.03 % de Sn, recocida durante dos horas y media a 300 °C, medida con luz polarizada en dirección perpendicular (curva 1) y paralela al eje c (curva 2).

En la primera de ellas observamos de nuevo, al igual que en la figura IV.15, los picos P_1 y P_3 , cuando la polarización de la luz es perpendicular al eje c . Si la luz incide con polarización paralela al eje c , observamos, claramente, dos nuevas líneas, que llamaremos SP_1 y SP_3 , hecho que no pudimos comprobar en la muestra del lingote 624/176 (figura IV.12), debido a la débil absorción en esta muestra. Ahora, las intensidades de estas nuevas líneas son suficientemente grandes y podemos distinguirlas a ambos lados del pico del fonón A'_1 a 117 cm^{-1} .

Antes vimos que el recocido de la muestra del 0.03 % hacía aumentar en casi 30 veces la intensidad integrada de absorción. Por el contrario, después de un recocido de dos horas y media, no se observa ninguna traza de la línea de absorción P_1 , permaneciendo sólo la P_3 , pero con una intensidad similar a la de antes de recocer la muestra. Cuando la luz está polarizada según el eje c , observamos solamente la línea SP_3 a la derecha del fonón A'_1 , lo que confirma, como decíamos antes, que SP_1 pertenece a la serie de transiciones de P_1 y SP_3 a la de la línea P_3 .

IV.1.3. MUESTRAS DOPADAS CON ALTO CONTENIDO EN ESTAÑO

En este grupo están los lingotes de InSe dopado con 1, 3 y 10 % de estaño. En las muestras medidas se observa una única banda de absorción mucho más ancha de lo que veníamos viendo y, paralelamente, un aumento de la absorción en el infrarrojo medio, mas acusado cuanto menor es la temperatura. Esto es lo que se puede apreciar en las figuras IV.31 y IV.32, que muestran la región completa explicada para las muestras del 1, 3 y 10 % a 5 K (figura IV.31) y la evolución con la temperatura medida para la muestra del 10 % (figura IV.32).

En cuanto a la zona que hemos venido mostrando hasta ahora, son las figuras IV.33-35 las que corresponden a estas muestras, de menor a mayor contenido en estaño. En la ancha banda observada no podemos resolver más de una línea de absorción, aunque está claro que debe existir otra por la parte de alta energía del pico P_3 (además de la línea A), que produzca la asimetría observada. El ajuste χ^2 realizado con tres líneas de absorción revela este hecho, obteniéndose como resultado los parámetros de la línea B_3 listados en la tabla IV.6.

TABLA IV.6.- Parámetros deducidos del mejor ajuste de los espectros a 5 K de las muestras de alto contenido de estaño.

MUESTRA	PICO	σ_{max} (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	C (cm ⁻²)
1 %	P_3	115.3	23.6	325
Sn	B_3	---	--	---
3 %	A	77.7	32.0	100
	P_3	113.6	24.2	1488
Sn	B_3	135.0	24.4	324
10 %	A	78.0	33.1	5232
	P_3	112.2	30.9	9488
Sn	B_3	135.3	40.4	2899

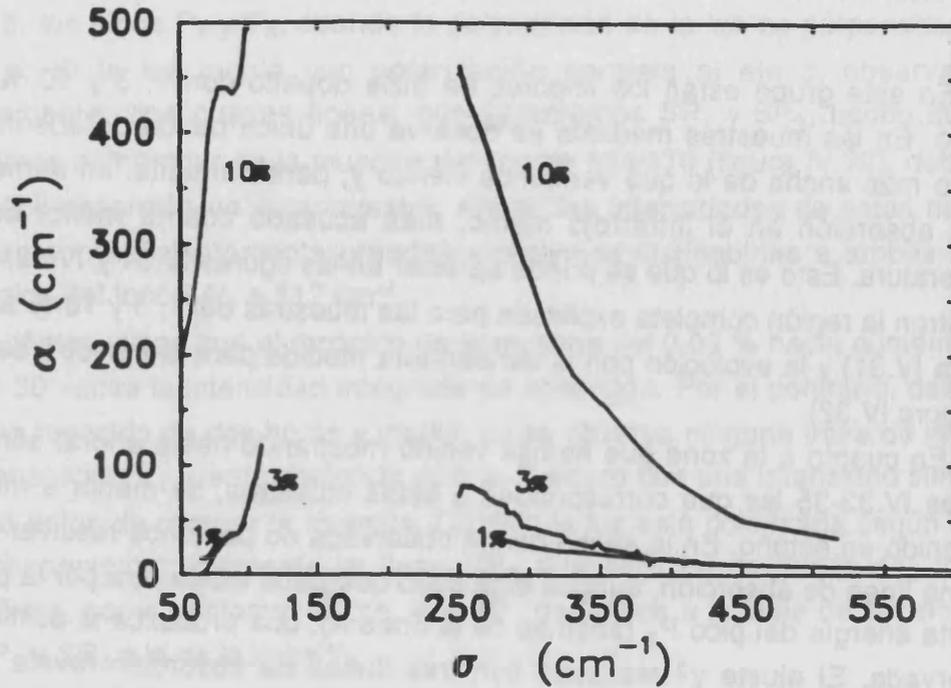


FIGURA IV.31. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 50 y 600 cm^{-1} , en tres muestras pertenecientes a los tres lingotes de alto contenido de estaño.

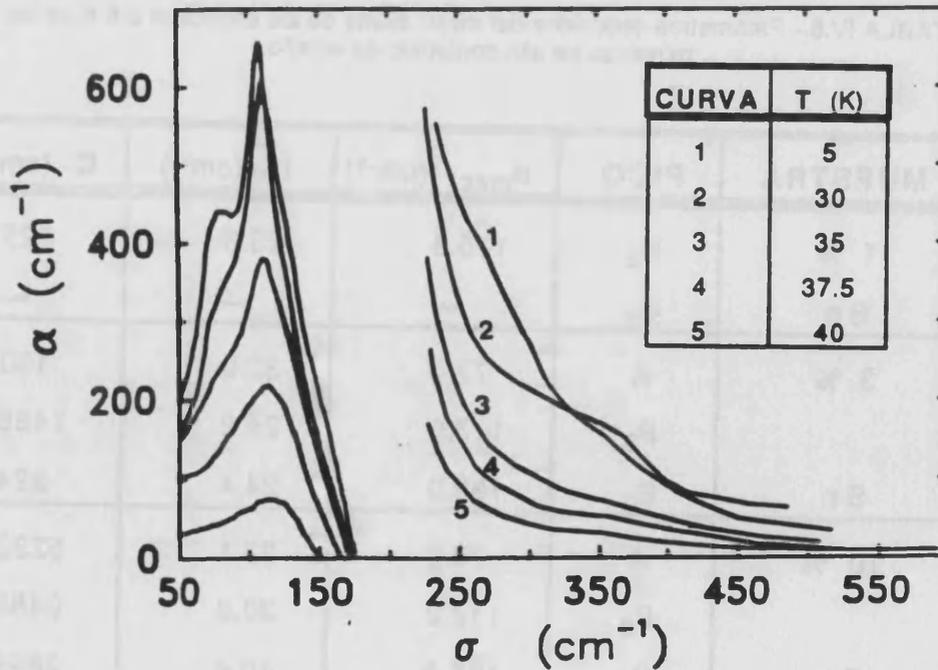


FIGURA IV.32. Coeficiente de absorción a distintas temperaturas (señaladas en la gráfica), entre 50 y 600 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con un 10 % de estaño.

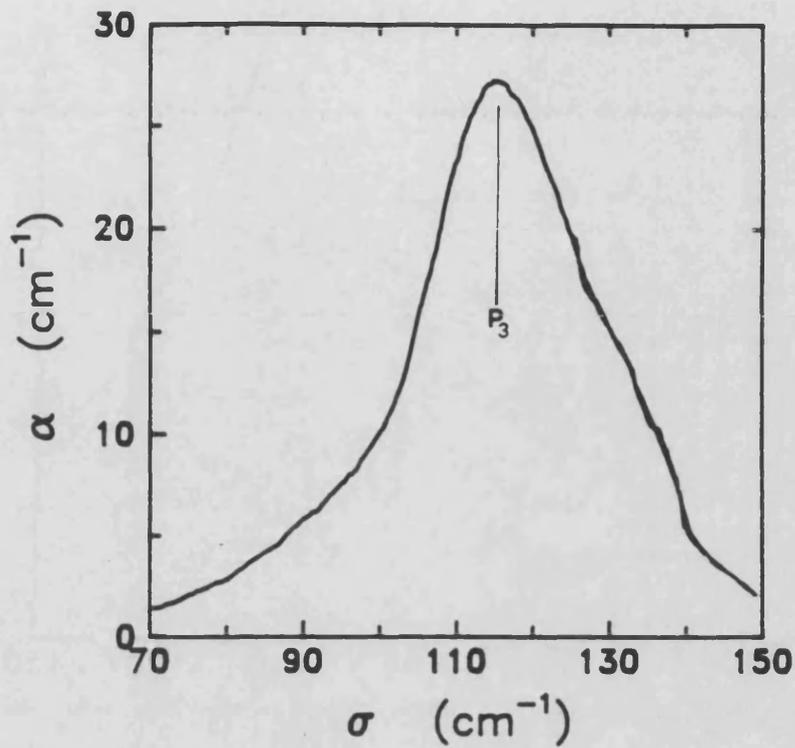


FIGURA IV.33. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 70 y 150 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con un 1 % de estaño.

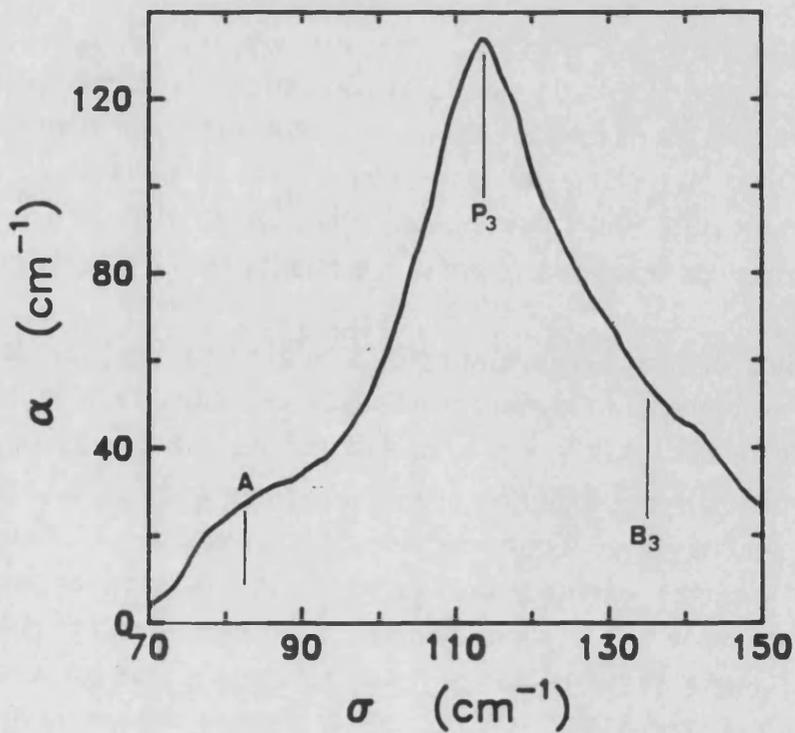


FIGURA IV.34. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 70 y 150 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con un 3 % de estaño.

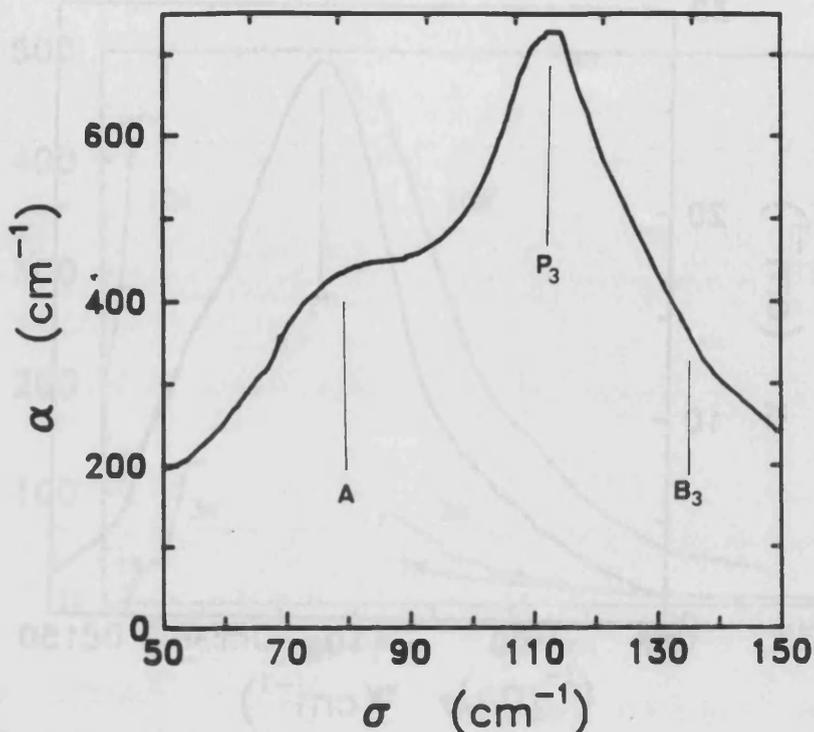


FIGURA IV.35. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 50 y 150 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con un 10 % de estaño.

De las magnitudes de esta tabla constatamos el aumento creciente de todas las líneas de absorción, siendo en torno a un factor 6 entre la muestra del 3 y la del 10% de Sn y del valor de 30 entre la de 1 y la del 10 %. También se aprecia un corrimiento hacia energías más bajas del pico P_3 al aumentar la concentración de estaño, a la par que aumenta la anchura de las líneas de absorción.

La evolución con la temperatura de la anchura, posición del máximo e intensidad integrada de la línea principal P_3 se muestra en las figuras IV.36-38. Esta evolución puede decirse que es comparable a la del pico P_3 en las muestras de bajo contenido en estaño. Hay que tener en cuenta que ahora nos quedamos a 40 K, ya que las muestras eran más delgadas que aquellas y las interferencias enmascaran la forma de la línea a partir de esta temperatura, para la cual la intensidad es casi 10 veces menor que a 5 K.

Otro hecho que debemos destacar en estas muestras es la caída más abrupta de la intensidad a partir de 35 K, también observada en la muestra del 0.1 % de Sn, en comparación a la de la muestra del 0.03 % y la 618/172.

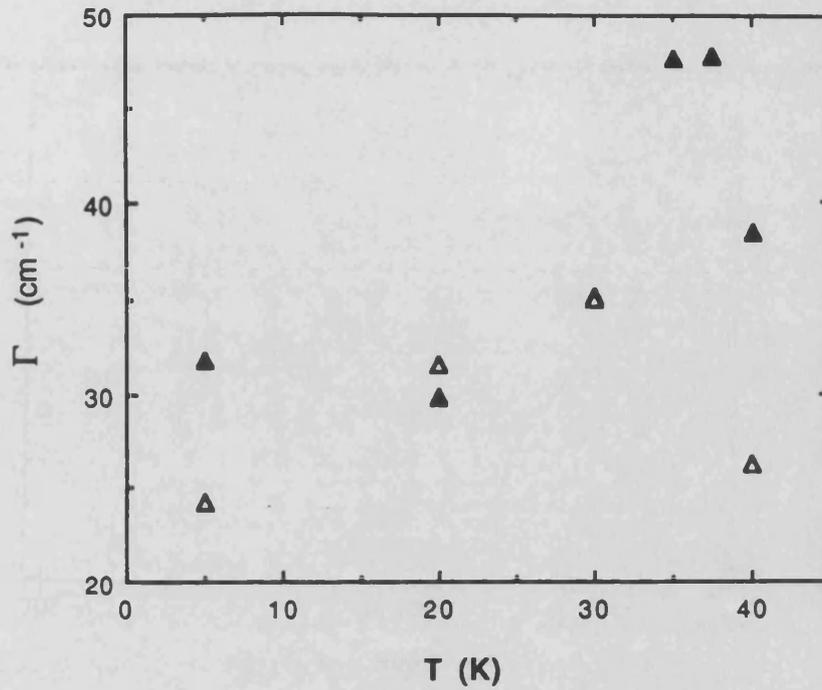


FIGURA IV.36. Variación con la temperatura de la anchura de la línea de absorción P_3 en dos muestras, una del lingote del 3 % de estaño (Δ) y otra del lingote del 10 % (\blacktriangle).

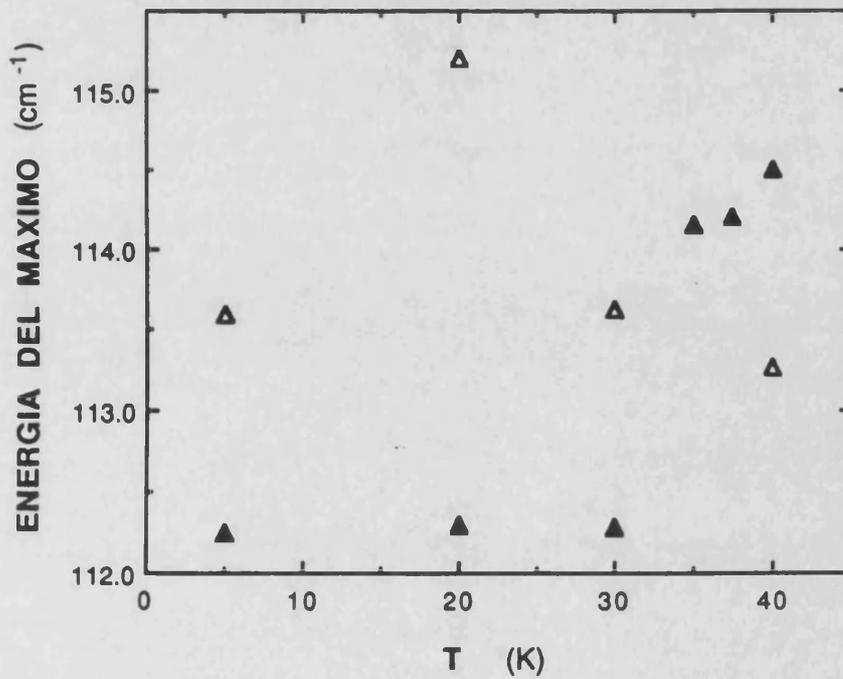


FIGURA IV.37. Variación con la temperatura de la posición del máximo de la línea de absorción P_3 en dos muestras, una del lingote del 3 % de Sn (Δ) y otra del lingote del 10 % (\blacktriangle).

IV. Absorción óptica por impurezas dadoras en el InSe de tipo n

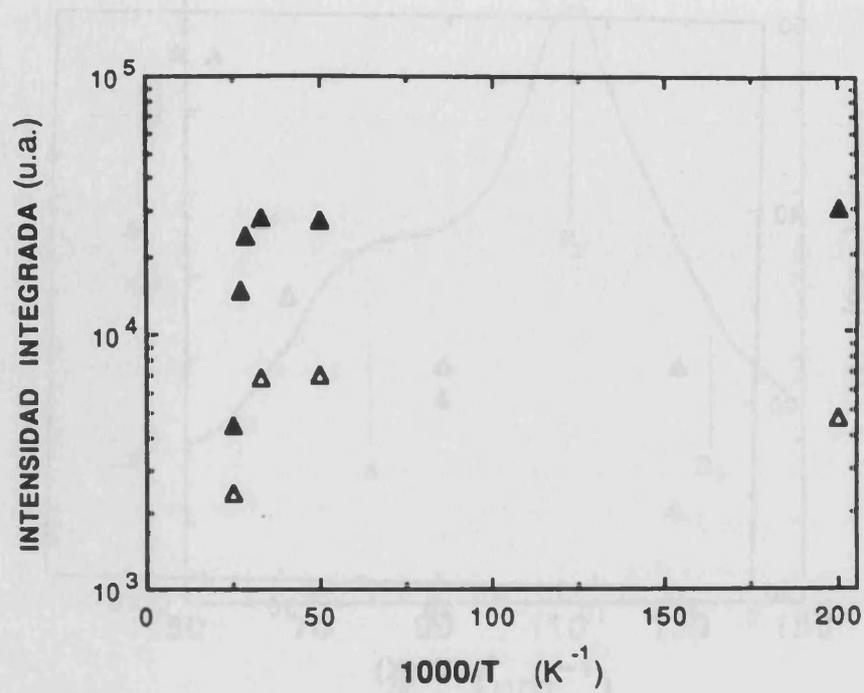


FIGURA IV.38. Variación con la temperatura de la intensidad integrada de la línea de absorción P_3 en dos muestras, una del lingote del 3 % de Sn (\triangle) y otra del lingote del 10 % (\blacktriangle).

IV.1.4. MUESTRAS DOPADAS CON SILICIO

Las muestras dopadas con 0.1 y 1 % de silicio no muestran ninguna diferencia en el espectro de absorción, salvo en la intensidad de la línea principal, que denominaremos P_4 , en la que hay una diferencia menor de un factor 2 de la muestra del 0.1 % a la del 1 % de Si. Así, hemos estudiado dos muestras de silicio del 0.1 % -una más gruesa que la otra- para visualizar y obtener información más precisa de las líneas A y B_4 , la primera muy débil en la del 0.1 %. En la figura IV.39 se representa la más delgada de las muestras de 0.1 % de Si y en la figura IV.40 dos muestras más gruesas de los lingotes dopados con 0.1 y 1 % de silicio. En esta última se aprecian con más detalle los picos de menor intensidad A y B_4 . En la tabla IV.7 se listan los parámetros del mejor ajuste de las distintas líneas

TABLA IV.7. Parámetros deducidos del mejor ajuste del espectro a 10 K de las muestras dopadas con 0.1 y 1 % de silicio.

MUESTRA	PICO	σ_{max} (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	C (cm ⁻²)
0.1 % SI	A	≈ 80*	≈ 14*	≈ *45
	P_4	105.9	9.6	1194
	B_4	129.7	16.9	300
1 % SI	A	≈ 80*	≈ 15*	≈ *108
	P_4	106*	---	-----
	B_4	129*	---	-----

*Valores estimados gráficamente.

En el caso del silicio, observamos la línea principal, P_4 , más cerca de P_1 , característica de las no dopadas, que P_2 o P_3 , líneas de absorción principales en las muestras dopadas con cloro y estaño, respectivamente, separadas de P_1 entre 10 y 14 cm⁻¹, como se vio en cada caso. También hay que destacar la débil intensidad de la línea A en las muestras dopadas con silicio, que no llega a ser, en ninguno de los dos casos, superior a un 5 % de la intensidad de la línea principal. Este hecho también pudo ser observado en la muestra del 0.1 % de Sn recocida y medida al día siguiente, así como en la del 1 % de Sn en la que ni siquiera se ve.

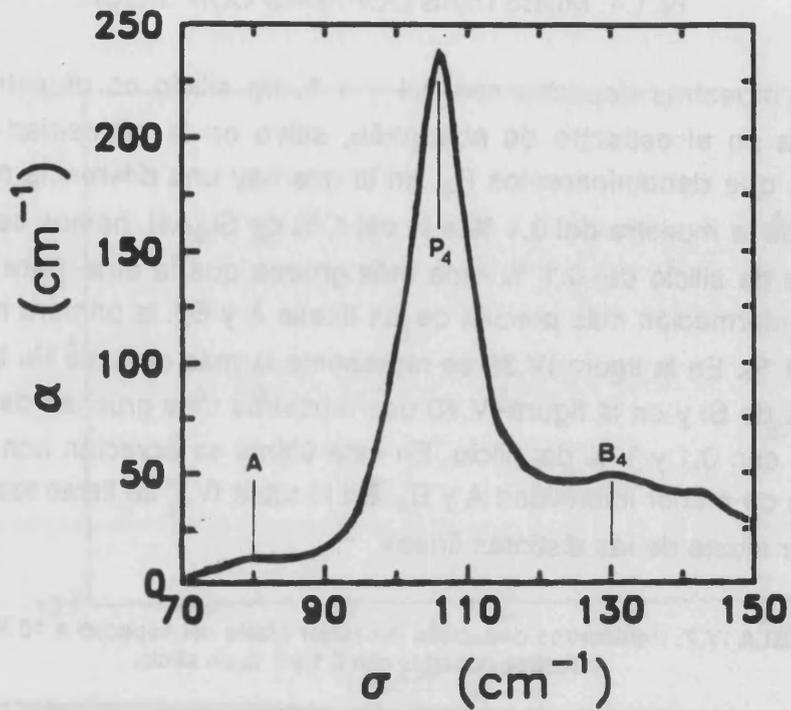


FIGURA IV.39. Coeficiente de absorción a 10 K, entre 70 y 150 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con un 0.1 % de silicio.

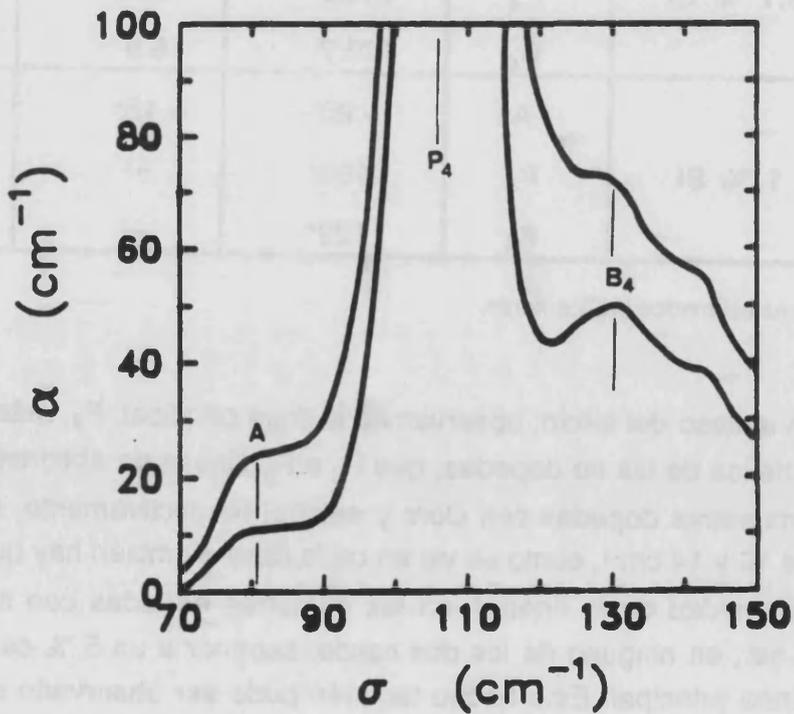


FIGURA IV.40. Coeficiente de absorción a 10 K, entre 70 y 150 cm^{-1} , de dos muestras gruesas de los lingotes dopados con un 0.1 (curva 1) y un 1 % (curva 2) de silicio.

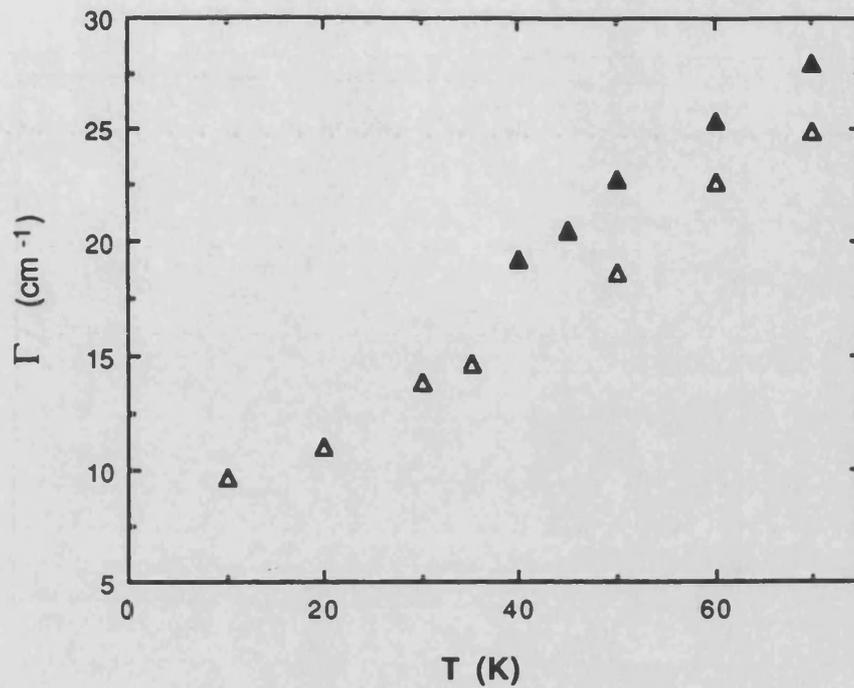


FIGURA IV.41. Variación con la temperatura de la anchura de la línea de absorción P_4 en dos muestras, una del lingote del 0.1 % de silicio (Δ) y otra del lingote del 1 % (\blacktriangle).

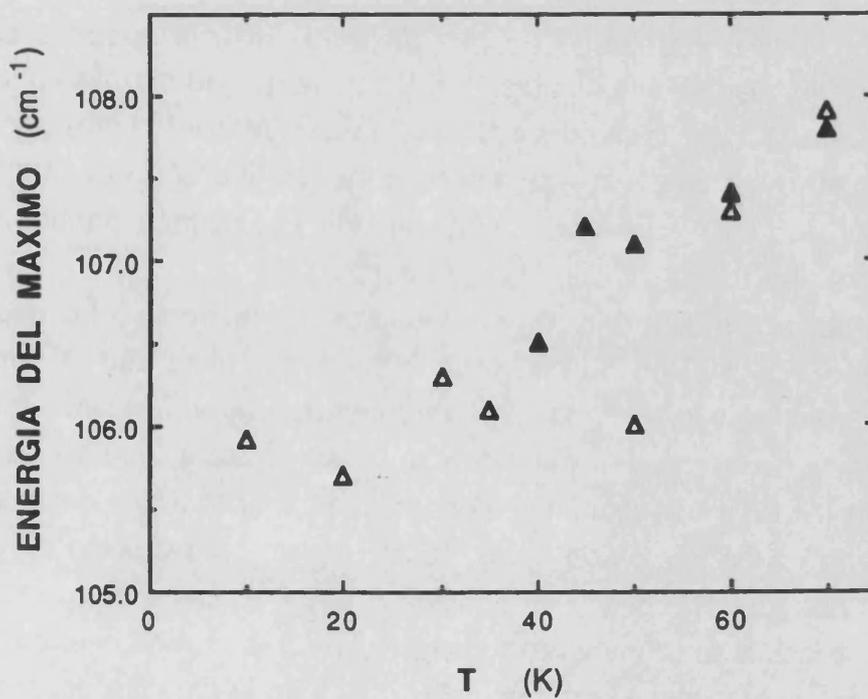


FIGURA IV.42. Variación con la temperatura de la posición del máximo de la línea de absorción P_3 en dos muestras, una del 0.1 % (Δ) y otra del 1 % (\blacktriangle) de silicio.

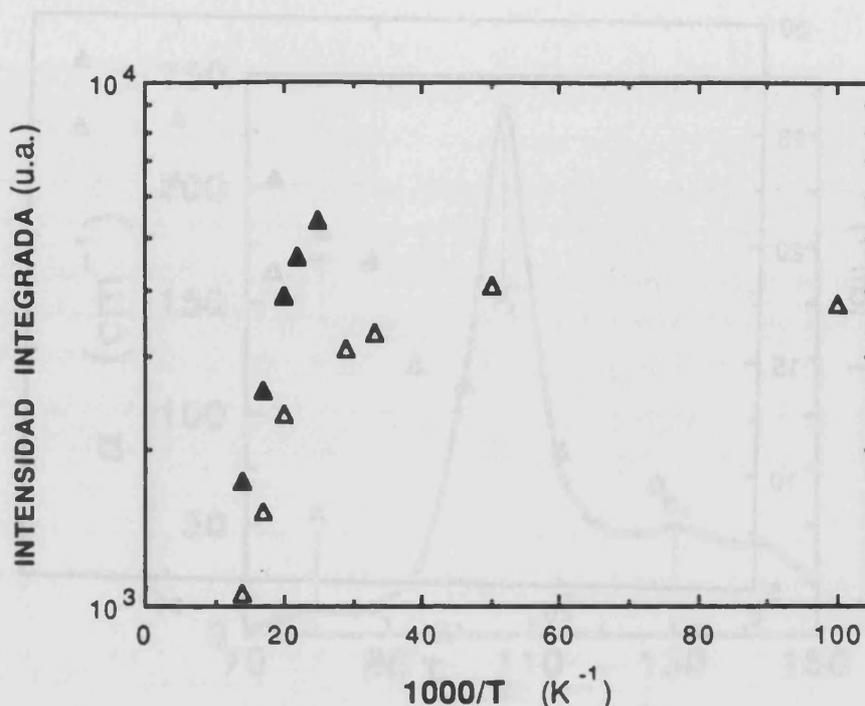


FIGURA IV.43. Variación con la temperatura de la intensidad integrada de la línea de absorción P_3 en dos muestras, una del 0.1 % (Δ) y otra del 1 % (\blacktriangle) de silicio.

Otro hecho interesante es que en las muestras dopadas con silicio podemos ver resueltas las líneas P_4 y B_4 , cosa que no ocurría en la muestra del 3 % de Sn, cuya línea principal P_3 tenía una intensidad muy parecida a la P_4 . Ello es debido a la menor anchura de las líneas de absorción de las muestras dopadas con silicio, más de dos veces más pequeña que las medidas en las muestras dopadas con estaño.

También vamos a encontrar diferencias con respecto a las dopadas con estaño en la evolución de los parámetros espectrales con la temperatura, mostrada en las figuras IV.41-43. Estas se encuentran fundamentalmente en la variación de la posición del pico con la temperatura, que en las muestras de silicio (IV.42) crece monótonamente con ésta, al contrario de lo que hemos observado en los grupos de muestras anteriores. La evolución de la anchura con la temperatura (IV.41) es análoga a la de las otras muestras, mientras que la variación de la intensidad integrada (IV.43) es más bien comparable a la que se observaba en la muestra 618/172 y en la muestra dopada con 0.03 % de Sn. Es decir, se observa una disminución rápida de la intensidad al aumentar la temperatura, por encima de 35 K, pero no tan acusada como la

observada en las muestras de los lingotes dopados con alto contenido de estaño.

Dada la variación observada de la intensidad integrada con la temperatura, podemos suponer que corresponde a un proceso activado. Así, la afirmación del párrafo anterior es lo mismo que decir que la energía de activación de la intensidad integrada, en las muestras dopadas con estaño, es mayor que la correspondiente a las no dopadas, dopadas con silicio y con poco contenido de estaño. La tabla IV.8 resume tales energías de activación, medidas de forma aproximada, pues no en todos los casos el intervalo de temperaturas es lo suficientemente grande como para encontrar un tramo recto en el diagrama de Arrhenius.

TABLA IV.8. Energías de activación asociadas a la disminución de la intensidad integrada en la mayor parte de las muestras medidas en este trabajo.

MUESTRA	PICO	E_a (meV)
618/172	P ₁	4.5
618/172*	P ₁	4.0
0.03 % Sn	P ₁	0.8
	P ₃	1.4
0.03 % Sn*	P ₁	10.5
	P ₃	6.5
0.1 % Sn	P ₁	15.5
	P ₃	14.3
0.1 % Sn*	P ₁	10.6
	P ₃	10.8
3 % Sn	P ₃	11.1
10 % Sn	P ₃	46.0
0.1 % Si	P ₄	11.4
1 % Si	P ₄	11.5

* Muestras recocidas.

IV.1.5. MUESTRAS DOPADAS CON OTRAS IMPUREZAS DEL GRUPO IV DE LA TABLA PERIODICA

Según dijimos en la sección I.3 el InSe dopado con plomo resultaba ser de tipo p [Segura *et al.*, 1987]. Efectivamente, hemos analizado una muestra de este tipo antes y después de recocerla a 300 °C, de la misma manera que hemos hecho con otras muestras, obteniendo el resultado esperado: no existe traza de absorción electrónica en la región de interés. Sólo podemos observar (figura 44) que la transmitancia en la zona de $\sigma > 400 \text{ cm}^{-1}$ es bastante menor que la de la zona de $\sigma < 200 \text{ cm}^{-1}$, lo mismo que observamos en las muestras dopadas con un 1 % de germanio (figura 45), al contrario de lo que ocurre en las muestras anteriormente analizadas (recordemos la figura IV.1). Por el contrario, las muestras del lingote dopado con un 0.1 % de Ge exhiben un espectro análogo al de la muestra 624/176, como se puede observar comparando la figura 46 con la IV.9. Después de recocerla también ocurre lo mismo que con aquella: persiste el pico P_1 con prácticamente la misma intensidad que antes de recocer. En las muestras dopadas con germanio sólo observamos, como hemos dicho, la línea P_1 -en la del 0.1 %- y, por tanto, ninguna absorción electrónica que podamos asociar a electrones ligados al Ge.

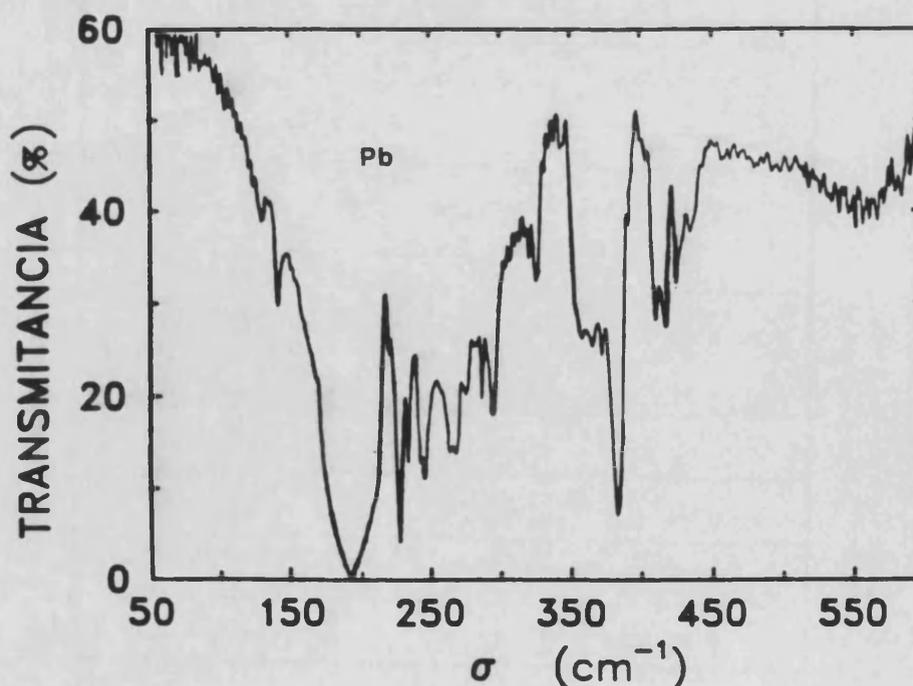


FIGURA IV.44. Espectro de transmitancia a 5 K, entre 50 y 600 cm^{-1} , de una muestra del lingote dopado con plomo.

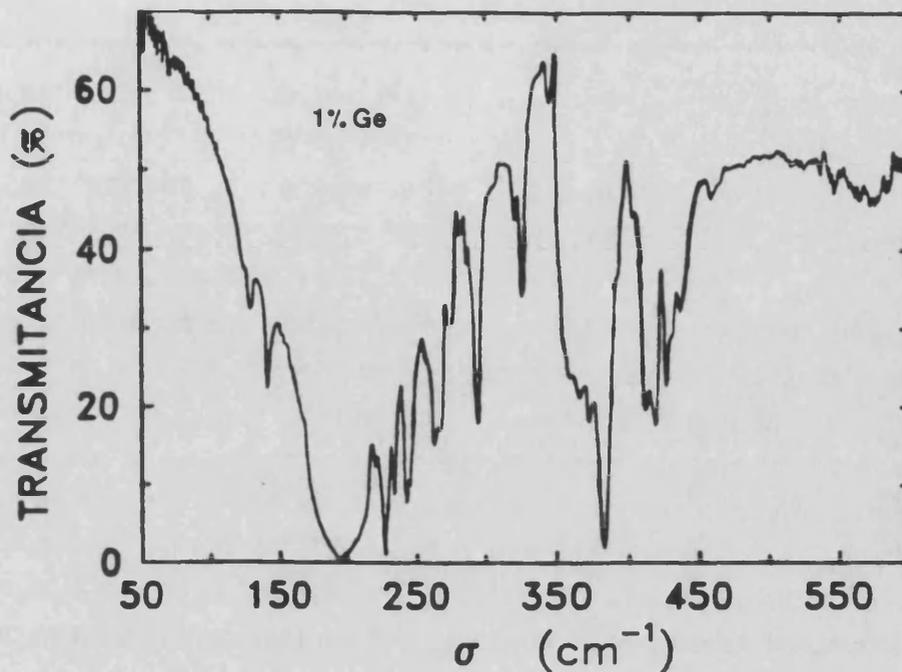


FIGURA IV.45. Espectro de transmitancia a 5 K, entre 50 y 600 cm⁻¹, de una muestra del lingote dopado con un 1 % de germanio.

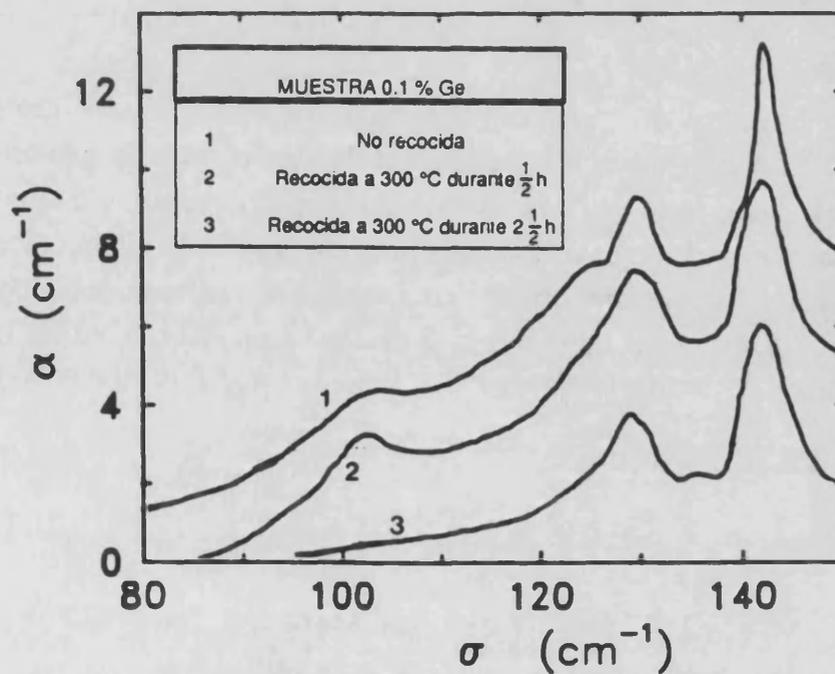


FIGURA IV.46. Coeficiente de absorción a 5 K, entre 80 y 150 cm⁻¹, de una muestra del lingote dopado con un 0.1 % de germanio.

IV.2. DISCUSION: MODELO DE IMPUREZAS HIDROGENOIDES EN EL InSe DE TIPO N

En esta sección vamos a intentar perfilar un modelo de estructura electrónica para los niveles hidrogenoides en el InSe, basándonos en los resultados, ya procesados, que expusimos en la sección precedente, obtenidos mediante espectroscopía de transformada de Fourier en el infrarrojo lejano. En primer lugar intentaremos extraer toda la información posible de las energías de las transiciones electrónicas observadas, así como de la intensidad de tales transiciones. También trataremos de explicar las estructuras de absorción, que hemos llamado líneas A, observadas por debajo de las líneas de absorción más intensas, mediante la absorción de luz por formación de pares de impurezas. Analizaremos la anchura de las líneas de absorción observadas, tanto su valor en el límite de muy baja temperatura, como su evolución con la temperatura. También estudiaremos el aumento de la anchura en función de la concentración de impurezas dadoras presentes en el semiconductor.

IV.2.1. LINEAS DE ABSORCION MAS INTENSAS OBSERVADAS EN EL InSe DE TIPO N: TRANSICIONES ELECTRONICAS DEL ESTADO FUNDAMENTAL AL PRIMER ESTADO EXCITADO

Como vimos en la sección III.2, cada línea de absorción representaba una transición electrónica entre el estado fundamental y un estado excitado del átomo hidrogenoide al que asimilábamos cada impureza dadora. De ahí que nuestro primer objetivo sea asignar una transición electrónica dada a cada línea de absorción observada. Para ello habremos de conocer el parámetro de anisotropía y el Rydberg efectivo en nuestro material, utilizando, por ejemplo, los mismos valores de m_{\perp} , m_{\parallel} , ϵ_{\perp} y $\epsilon_{0\parallel}$ que Kress-Rogers *et al.* [1983a]:

$$m_{\perp} = 0.14 m_0$$
$$m_{\perp} / m_{\parallel} = 1.75$$

$$\epsilon_{0\perp} \epsilon_{0\parallel} = (80 \pm 30) \epsilon_0^2$$
$$\epsilon_{0\perp} / \epsilon_{0\parallel} = 1.3 \pm 0.15$$

Con estos valores, el parámetro de anisotropía y el Rydberg efectivo resultan ser:

$$A = 2.3 \pm 0.3$$

$$R^* = 190 \pm 70 \text{ cm}^{-1} \\ = 24 \pm 9 \text{ meV}$$

que nos conducen a los valores calculados en la tabla IV.9. Los valores que aparecen en la misma se han obtenido utilizando las expresiones del párrafo III.1.1 y los apéndice III.A y III.B, resumen de los trabajos de Gerlach y Pollmann [1975a] y Déverin [1969], que podemos asimilar como los límites superior e inferior a las energías de cada nivel, respectivamente.

TABLA IV.9.- Energías asociadas a las primeras transiciones electrónicas en el InSe, calculadas según las dos aproximaciones reseñadas y utilizando los parámetros dados en el texto.

Gerlach & Pollmann [1975a]	
$E_{\text{ionización}} = 142.14 \text{ cm}^{-1} = 17.63 \text{ meV}$	

$E_{1s-2p_{\pm}} = 102.5 \text{ cm}^{-1}$	
	$E_{2p_{\pm}} - E_{2p_0} = 11.6 \text{ cm}^{-1}$
$E_{1s-2p_0} = 114.1 \text{ cm}^{-1}$	
	$E_{2p_{\pm}} - E_{3p_{\pm}} = 22 \text{ cm}^{-1}$
$E_{1s-3p_{\pm}} = 124.5 \text{ cm}^{-1}$	

Déverin [1969]	
$E_{\text{ionización}} = 138.2 \text{ cm}^{-1} = 17.13 \text{ meV}$	

$E_{1s-2p_{\pm}} = 99 \text{ cm}^{-1}$	
	$E_{2p_{\pm}} - E_{2p_0} = 13.9 \text{ cm}^{-1}$
$E_{1s-2p_0} = 112.9 \text{ cm}^{-1}$	
	$E_{2p_{\pm}} - E_{3p_{\pm}} = 21.8 \text{ cm}^{-1}$
$E_{1s-3p_{\pm}} = 120.8 \text{ cm}^{-1}$	

Si comparamos los valores de la tabla IV.9 con los de las líneas de absorción más intensas, que hemos denotado como P_n , lo primero que salta a la vista es la coincidencia de la posición de la línea P_1 con el valor que correspondería a la transición $1s-2p_{\pm}$, por lo que parece razonable asociar la línea P_1 a dicha transición en un nivel nativo con carácter totalmente hidrogenoide. Puesto que el Si y el Sn tienen en su capa externa un electrón más que el In, y el Cl uno más que el Si, cabe pensar que den lugar a niveles dadores, por sustitución. Si atribuimos los picos P_2 , P_3 y P_4 a la transición $1s-2p_{\pm}$, la conclusión inmediata es que se trate de niveles que siguen siendo básicamente hidrogenoides, pero con un corrimiento químico que es del orden de 3.5 cm^{-1} para el Si, 10 cm^{-1} para el Sn y 11 cm^{-1} para el Cl.

Un comportamiento puramente hidrogenoide es propio de un defecto cuya presencia introduce una distorsión mínima en la red cristalina. En este sentido, y dada la estructura cristalina del InSe, en la que existen posiciones intersticiales que pueden alojar átomos sin provocar una enorme distorsión en la red, identificar el nivel dador nativo con un átomo intersticial de In sería un modelo bastante adecuado.

El InSe, dopado o no, crece a partir de una mezcla rica en indio, que es segregado hacia los extremos del lingote durante su crecimiento. Siendo así, si queda una pequeña porción de In en exceso en el cristal, éste debe estar ocupando aquellas posiciones intersticiales más estables, como sugirieron Segura *et al.* [1984] para explicar la procedencia del nivel dador deducido de medidas de efecto Hall en muestras no dopadas, o dopadas isoelectrónicamente, como comentamos en la sección I.3. También apuntábamos en esa sección que los experimentos de aniquilación de positrones, llevados a cabo por De la Cruz *et al.* [1988] parecen confirmar esta hipótesis. Además, Kunc y Zehyer [1988] han llevado a cabo el cálculo de las energías que tendría un átomo de litio en diferentes posiciones intersticiales, utilizando el método de energía total. Tales posiciones están señaladas en la figura IV.47.a, a las que corresponden las energías dadas en la figura IV.47.b, de las que se deduce que las posiciones A_3 y A_1 , que tienen un entorno octaédrico y tetraédrico, respectivamente, son las más probables.

Evidentemente, lo mismo podría ocurrir con átomos de indio o isoelectrónicos a éste, salvando la diferencia energética. Así, un átomo con un electrón de valencia fácilmente cedible tal como el Li ($2s^1$), Ga ($4s^24p^1$), In ($5s^25p^1$), etc., en un entorno como el de la figura IV.47.a, rodeado fundamentalmente de carga negativa, puede dar lugar a un dador hidrogenoide; es decir, con aquel electrón de valencia mucho menos ligado

IV. Absorción óptica por impurezas dadoras en el InSe de tipo n

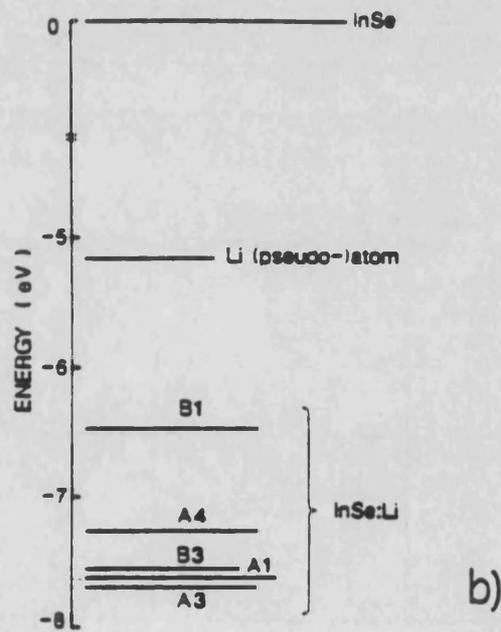
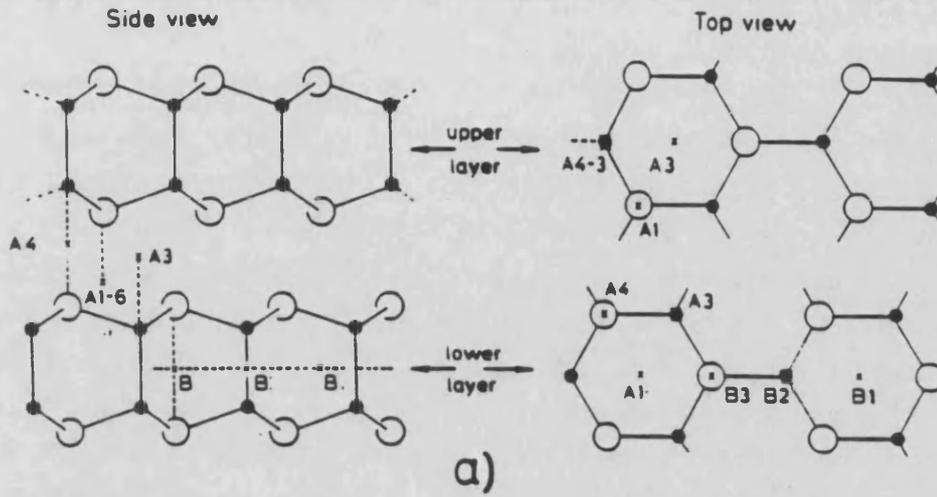


FIGURA IV.47. Posibles posiciones intersticiales en la red cristalina del InSe (a) y energías correspondientes al átomo de Li en esas posiciones (b) (según Kunc y Zehyer [1988]).

en esta nueva situación, en el sentido descrito en la sección III.1.1. La simetría esférica del ión intersticial (con electrones s en su última capa) supondría una mínima perturbación, lo que es coherente con el carácter puramente hidrogenoide del centro.

En cuanto a los niveles dadores por sustitución, los átomos de impureza pertenecientes a un mismo grupo de la tabla periódica, en nuestro caso los grupos IV o el VII, deberían dar lugar a dadores más o menos hidrogenoides en función de su electronegatividad y su tamaño.

En semiconductores tales como Si o Ge, los corrimientos observados son mayores cuanto mayor es la diferencia de tamaño entre el átomo de impureza y el átomo de la red y mayor su electronegatividad. En el caso del Ge, que ocupa un lugar central en el grupo IV, el factor dominante en el aumento del corrimiento es la electronegatividad. En el caso del Si, la mayor diferencia de tamaño entre la impureza de Bi y aquél produce el mayor corrimiento observado, según se resume en la tabla IV.10.a [Ramdas & Rodriguez, 1981].

TABLA IV.10.a. Relación de electronegatividades y tamaños de los átomos dadores del grupo V en Si y Ge. El orden en que se listan tales átomos se corresponde con el mayor corrimiento químico observado.

	DADOR	ELECTRO- NEGATIVIDAD	TAMAÑO *	ΔE (meV)
Ge	Sb	1.8	4	0.6
	Bi	1.7	5	2.9
	P	2.1	2	3.1
	As	2.2	3	4.4
SI	Sb	1.8	4	11.4
	P	2.1	2	14.3
	As	2.2	3	22.5
	Bi	1.7	5	39.7

* En esta columna se especifica el orden que ocupa cada átomo en el grupo V de la tabla periódica y no su tamaño en unidades de longitud.

La tabla IV.10.b muestra los corrimientos químicos observados en el InSe, junto a la diferencia de electronegatividad y de tamaño (radio atómico) de la impureza sustitucional, respecto al In (para las impurezas del grupo IV) o al Se (para el Cl, del grupo VII).

TABLA IV.10.b.- Corrimiento químico observado en el InSe para las diferentes impurezas del grupo IV de la tabla periódica y para el Cl (grupo VII), en función de la diferencia de electronegatividad y de tamaño, respecto al átomo de la red que sustituyen.

DADOR	ATOMO QUE SUSTITUYE	DIFERENCIA DE TAMAÑO (pm)	DIFERENCIA DE ELECTRONEGATIVIDAD	ΔE (cm ⁻¹)
Si	In	-45	+0.2	3.5
Ge		-40	+0.5	---
Sn		-22	+0.2	10
Pb		+12	+0.1	Aceptor
Cl	Se	-17	+0.3	11

De esta tabla no parece deducirse ninguna correlación significativa, aparte de que la alta electronegatividad del Ge puede ser la causa de que esta impureza no sustituya fácilmente al In, o bien que, sustituyéndolo, de lugar a un nivel profundo, por lo que no llega a observarse ninguna transición asociada a la presencia de Ge. Igualmente, el mayor tamaño del Pb puede ser la causa de que tampoco pueda sustituir individualmente al In, y tienda a sustituir a dos átomos de In, en una configuración local similar a la que existiría en los semiconductores PbSe₂ o SnSe₂ (según el esquema IV.48).

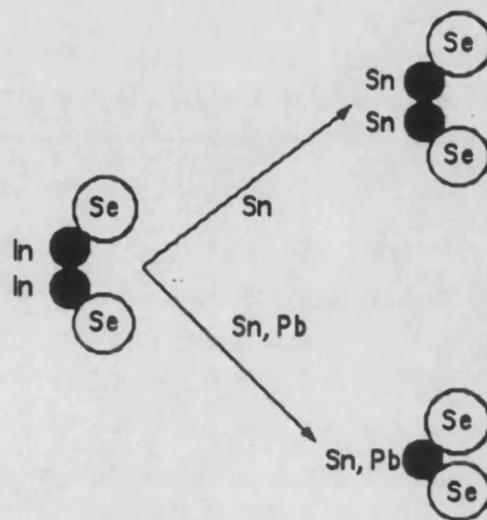


FIGURA IV.48. Posiciones sustitucionales del Sn y Pb en la red cristalina del InSe.

IV. Absorción óptica por impurezas dadoras en el InSe de tipo n

El Sn también podría existir en tal configuración, dando lugar a centros aceptores que compensen parcialmente el InSe dopado con estaño.

Los modelos de corrimiento químico han sido propuestos para los semiconductores cúbicos, y sus limitaciones explicativas en el InSe podrían estar relacionadas con la mayor complejidad de la estructura cristalina de éste, en la que las dos posiciones de In no son, además, equivalentes.

En la tabla IV.11 se listan los corrimientos observados, así como el parámetro de corrimiento ν , el radio de Bohr reducido a^* , la magnitud del potencial central que produce el corrimiento, V_0 , calculados según las expresiones del parágrafo III.1.2, y la fuerza del oscilador de la transición $1s-2p_{\pm}$ en cada uno de los casos (parágrafo III.2.2).

TABLA IV.11.- Listado del corrimiento experimental observado en las líneas de absorción P_1-P_4 (columna 1) y los parámetros deducidos de este corrimiento (columnas 2 a 4), según las expresiones del parágrafo III.1.2 y las gráficas III.1-2 mostradas en éste. Se incluye además la fuerza de oscilador calculada según la expresión III.68 del parágrafo III.2.2.

IMPUREZA	$\Delta E / E_0$	ν	$a^*_{min} (1)$	V_0 / a_B^3	$f_{1s-2p_{\pm}}$
---	0	---	1	0	0.3503
In	$\approx \leq 0.01$	$\approx \leq 0.062$	$\approx \geq 0.984$	$\approx \leq 0.78$	0.3430
Si	$\approx \leq 0.03$	$\approx \leq 0.17$	$\approx \geq 0.955$	$\approx \leq 2.14$	0.3320
Sn	$\approx \leq 0.078$	$\approx \leq 0.4$	$\approx \geq 0.888$	$\approx \leq 5.03$	0.3033
Cl	≈ 0.086	≈ 0.435	≈ 0.878	$\approx \leq 5.47$	0.3013
	1	2	3	4	5

(1) En unidades del radio de Bohr efectivo teórico.

Ahora faltaría comparar estas fuerzas de oscilador calculadas con las obtenidas experimentalmente. Atendiendo a la expresión III.64 del parágrafo III.2.1, podemos calcular el producto de la concentración de impurezas dadoras por la fuerza de oscilador, $N_D f_{1s-2p_{\pm}}$, a partir de la intensidad integrada de la línea de absorción asociada a la transición $1s-2p_{\pm}$. A Partir de ahí, el procedimiento más correcto es calcular la fuerza de oscilador a partir de la pendiente de la recta obtenida al representar la magnitud $N_D f_{1s-2p_{\pm}}$, obtenida de esa forma, en función de la concentración de impurezas dadoras,

IV. Absorción óptica por impurezas dadoras en el InSe de tipo n

perfectamente conocida en una serie de muestras preparadas para este fin y para un tipo de impureza dado.

TABLA IV.12.- Concentración de impurezas dadoras en las muestras más representativas, deducidas del producto $N_D f_{1s-2p_z}$ y de la fuerza de oscilador teórica (tabla III.11).

MUESTRA	IMPUREZA	$N_D f_{1s-2p_z}$ (cm ⁻³)	N_D (cm ⁻³)
618/172 ^a	In	5.29×10^{13}	1.54×10^{14}
618/172 ^b		3.13×10^{14}	9.13×10^{14}
624/176	In	3.83×10^{13}	1.12×10^{14}
586/147	Cl	3.61×10^{13}	1.20×10^{14}
0.03% Sn ^a	In	5.38×10^{13}	1.57×10^{14}
	Sn	4.36×10^{13}	1.44×10^{14}
0.03% Sn ^b	In	1.42×10^{15}	4.14×10^{15}
	Sn	5.73×10^{14}	1.89×10^{15}
0.1% Sn ^a	In	1.41×10^{14}	4.11×10^{14}
	Sn	2.71×10^{14}	8.94×10^{14}
0.1% Sn ^b	In	1.82×10^{14}	5.30×10^{14}
	Sn	7.63×10^{14}	2.52×10^{15}
1% Sn	Sn	3.61×10^{14}	1.19×10^{15} ^c
3% Sn	Sn	1.66×10^{15}	5.47×10^{15} ^c
10% Sn	Sn	1.06×10^{16}	3.49×10^{16} ^c
0.1% Si	Si	1.33×10^{15}	4.01×10^{15}

^a Antes de recocer.

^b Después de recocer.

^c En estas muestras la concentración corresponde a $N_D - N_A$, no a N_D .

En nuestro caso, la mayoría de muestras analizadas no cumple este último requisito, exceptuando las muestras dopadas con estaño. Sin embargo, en las muestras menos dopadas de este grupo, hemos visto que teníamos dos tipos de impurezas, intersticiales de In y sustitucionales de Sn, dando lugar a dos líneas de absorción, P_1 y P_3 , que hace imposible encontrar la concentración de cada uno mediante medidas eléctricas. Ello, junto con el hecho, extensible a todas las muestras, de la inhomogeneidad del material, que hace que haya una diferencia apreciable en la concentración de

electrones de muestra a muestra, incluso exfoliadas del mismo trozo de lingote, hace que no podamos llevar a cabo el procedimiento descrito. Por ello, no resultaría acertado calcular la fuerza de oscilador experimental para muestras de un mismo lingote, por el error que ello supondría. Mucho menos en las muestras dopadas con bajo contenido de estaño, en las que apreciamos dos líneas de absorción, o en las de alto contenido, en las que la absorción por pares es ya importante. A título estimativo, las muestras del lingote de InSe dopado con 0.1% de silicio están caracterizadas por una concentración de impurezas $\geq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, lo que nos proporciona una fuerza de oscilador (utilizando el valor de $N_{Df_{1s-2p_z}}$ de la tabla IV.12) del orden o inferior a 0.3, en acuerdo con el valor calculado (tabla IV.11).

De esta manera, en la tabla IV.12, listamos los valores experimentales de $N_{Df_{1s-2p_z}}$ y la concentración de impurezas dadoras, en cada una de las muestras medidas (las más representativas) calculada a partir de estos valores y de la fuerza de oscilador teórica (tabla IV.11). Tales valores estarán probablemente afectados de un error relativamente grande (20-30%, como ocurre an Si o Ge), pero no tanto como si obrásemos en sentido contrario, como antes se argumentaba. Es más, si observamos los valores encontrados para las muestras no dopadas o débilmente dopadas, vemos que son del orden de 10^{14} cm^{-3} , casi un orden de magnitud inferior a la concentración de electrones a temperatura ambiente (temperatura a la que las impurezas están totalmente ionizadas), que es del orden de 10^{15} cm^{-3} [Marí, 1988]. En el capítulo siguiente discutiremos ampliamente el porqué de esta diferencia entre concentración de impurezas dadoras neutras y la concentración de portadores medida por efecto Hall.

IV.2.2. TRANSICIONES ELECTRONICAS A LOS SIGUIENTES ESTADOS EXCITADOS

Pasemos a discutir la asignación de las líneas de absorción que hemos llamado B_N . Por su posición respecto a las líneas de absorción principales (tablas IV.1-7), y comparando con los valores de la tabla IV.9, podemos decir que aquéllas están asociadas a las transiciones $1s-3p_{\pm}$, de electrones ligados a los distintos tipos de impurezas dadoras que hemos venido estudiando hasta aquí. Tanto para el InSe no dopado como para las muestras dopadas de estaño, la diferencia de energía entre los estados $2p_{\pm}$ y $3p_{\pm}$ es comparable a la que obtenemos teóricamente con los parámetros listados al principio de esta sección, tal y como vemos en la tabla IV.13, especialmente para los niveles hidrogenoides nativos. Para los niveles asociados al Sn o al Si, el desplazamiento máximo respecto al valor teórico (muestra del 0.1 % de Si) es en torno al 8 %, siendo en el resto de ellas menor del 5 %. Este desplazamiento sería atribuible a un efecto residual del corrimiento químico sobre los niveles hidrogenoides excitados.

TABLA IV.13.- Comparación entre los valores teóricos y experimentales de la diferencia entre las energías de los estados $2p_{\pm}$ y $3p_{\pm}$ (columna 1), la intensidad integrada relativa de la transición $1s-3p_{\pm}$ a la $1s-2p_{\pm}$ (columna 2) y la intensidad máxima relativa de estas mismas transiciones (columna 3).

MUESTRA	IMPUREZA	$E_{3p_{\pm}} - E_{2p_{\pm}}$	$\frac{I_{1s-3p_{\pm}}}{I_{1s-2p_{\pm}}}$	$\frac{\alpha_{1s-3p_{\pm}}^{MAX}}{\alpha_{1s-2p_{\pm}}^{MAX}}$
VALOR TEORICO	In	22.0	0.177	0.177
	Sn		0.174	0.174
618/172 ^a	In	21.5	0.91	0.35
0.1 % ^a	Sn	22.5	0.52	0.23
3 % ^b	Sn	21.4	0.22	0.22
10 % ^b	Sn	23.1	0.31	0.23
0.1 %	Si	23.8	0.25	0.14
1 %	Si	≈23	---	---
		1	2	3

^a Muestras medidas después de recocer.

^b Las líneas de absorción correspondientes a las transiciones $1s-2p_{\pm}$ y $1s-3p_{\pm}$ no están resueltas experimentalmente en estas muestras.

Por otra parte, los cálculos que hicimos en el párrafo III.2.2, basados en el modelo de Gerlach & Pollmann [1975a], también dan buena cuenta de las cantidades $I_{1s-3p_{\pm}}/I_{1s-2p_{\pm}}$ obtenidas a través de los ajustes lorentzianos de los espectros experimentales (tabla IV.13), salvo en los casos de las muestras recocidas 618/172, 0.1% de Sn y 0.1% de Si, debido a la influencia de la línea de absorción del fonón de 130 cm^{-1} con la $1s-3p_{\pm}$. Esta hipótesis es compatible con el hecho de la gran diferencia existente entre los valores de $I_{1s-3p_{\pm}}/I_{1s-2p_{\pm}}$ y $\alpha_{1s-3p_{\pm}}^{\text{MAX}}/\alpha_{1s-2p_{\pm}}^{\text{MAX}}$ como observamos en la tabla IV.13. Este acuerdo también lo podemos ver en la tabla IV.14 al comparar la fuerza de oscilador calculada teóricamente, de la misma forma que hicimos para la transición $1s-2p_{\pm}$, y la calculada a partir del valor experimental del producto $N_D f_{1s-3p_{\pm}}$ y los valores de N_D de la tabla IV.12.

TABLA IV.14.- Comparación entre la fuerza de oscilador de la transición $1s-3p_{\pm}$ calculada y la experimental, deducida utilizando los valores de N_D de la tabla IV.12.

		$f_{1s-3p_{\pm}}$	
MUESTRA	IMPUREZA	TEORICA	EXPERIMENTAL
618/172 ^a	In	0.061	0.31-0.12 ^b
0.1% ^a	Sn	0.053	0.16-0.07 ^b
3%			0.066
10%			0.09-0.07 ^b
0.1%	Si	0.058	0.08-0.05 ^b
---	ideal	0.062	---

^a Muestras que han sido recocidas.

^b El primer valor corresponde al calculado mediante la intensidad integrada, mientras que el segundo está corregido por el cociente entre la columna 3 y la columna 2 de la tabla IV.13.

En el párrafo III.2.2 hicimos el cálculo de los elementos de matriz de las transiciones de electrones ligados a impurezas dadoras en un semiconductor anisótropo. Como vimos allí, cuando la polarización de la luz era perpendicular al eje c, sólo eran permitidas las transiciones $1s-np_{\pm}$. Por el contrario, cuando la luz estaba polarizada a lo largo del eje c, las únicas transiciones posibles eran las $1s-np_0$. En el caso del Si y Ge, que tienen una banda de conducción anisótropa, los estados $2p_{\pm}$ y $2p_0$ no coinciden, pero al haber varios mínimos degenerados en la banda de conducción, el campo eléctrico siempre tiene una componente paralela o perpendicular al eje de

IV. Absorción óptica por impurezas dadoras en el InSe de tipo n

alguno de los elipsoides, por lo que siempre se observan simultáneamente ambas transiciones. Si debemos observar aquéllas reglas de selección en el InSe en una experiencia en la que el haz de luz incida según la dirección de las láminas, de tal forma que podamos medir tanto con polarización paralela como perpendicular al eje c, y cuyos resultados se describieron en la sección anterior. Efectivamente, las líneas P₁ y P₃, correspondientes a las transiciones 1s-2p_±(In) y 1s-2p_±(Sn), respectivamente, desaparecían cuando la luz estaba polarizada según el eje c, apareciendo dos nuevas líneas a ambos lados del fonón A'₁ (en la del 0.03 % de Sn), que no deben ser otras que las asociadas a las transiciones 1s-2p₀(In) y 1s-2p₀(Sn) y que antes habían sido llamadas SP₁ y SP₃, respectivamente.

TABLA IV.15.- Comparación entre los valores teóricos y experimentales de la diferencia entre las energías de los estados 2p₀ y 2p_± (columna 1), la intensidad integrada relativa de la transición 1s-2p₀ a la 1s-2p_± (columna 2), así como la intensidad máxima relativa de estas mismas transiciones (columna 3).

MUESTRA	IMPUREZA	E _{2p₀} - E _{2p_±} (cm ⁻¹)	$\frac{I_{1s-2p_0}}{I_{1s-2p_{\pm}}}$	$\frac{\alpha_{MAX_{1s-2p_0}}}{\alpha_{MAX_{1s-2p_{\pm}}}}$
TEORICA	In	11.6	0.824	0.824
	Sn		0.820	0.820
0.03 %-1	In	8.3	0.74	0.88
	Sn	13.0	0.70	0.59
0.03 %-2	In	8.3	0.48	0.69
	Sn	10.4	0.55	0.57
0.03 %-2 ^a	Sn	15.5	0.45	0.58
		1	2	3

^a Muestra medida después de recocer durante dos horas y media a 300 °C.

Para comprobar que esta afirmación es plausible no tenemos más que fijarnos en la tabla III.15. En ella observamos un acuerdo satisfactorio entre

las intensidades relativas experimentales y las calculadas, mucho mejor que el que observábamos para la transición $1s-3p_{\pm}$, debido a que antes teníamos la confusión de esta transición con la multifonónica a 130 cm^{-1} , como antes comentábamos. Ahora, la absorción fonónica a 117 cm^{-1} es, en algunas muestras, bastante más intensa y estrecha que la absorción electrónica y la bondad del ajuste es mayor.

Sin embargo, no podemos decir lo mismo de la diferencia de energía entre los estados $2p_0$ y $2p_{\pm}$. En el caso de electrones ligados al indio intersticial esta diferencia es más de un 30 % menor que la calculada, mientras que, en el caso de electrones ligados al estaño sustitucional, esta diferencia oscila entre un 11 y un 30 % mayor que la teórica, salvo en la muestra 0.03 %-2 sin recocer, que resulta ser ligeramente inferior. Hay que señalar que en esta última muestra la intensidad de las líneas de absorción era la mitad que en la primera muestra, así como más ancho el pico fonónico, por lo que la influencia de éste es mayor y peor el ajuste conseguido.

Este hecho resulta particularmente curioso, puesto que cualquier error sistemático o accidental debería afectar de la misma forma a ambas líneas de absorción, además de a la línea fonónica, la cual aparece invariablemente alrededor de 117 cm^{-1} con un error menor del 0.5 %. Por ello, hemos de buscarle una explicación ante la posibilidad de que provenga de un fenómeno físico particular. Lo primero que se nos puede ocurrir es que el fonón óptico homopolar A'_1 , cuya absorción es observable entre las reseñadas transiciones electrónicas, cuando la polarización es paralela al eje c, pueda tener algo que ver en ello. Es decir, existiera la posibilidad de una interacción resonante entre los electrones ligados a impurezas dadoras y tal fonón, dando lugar al efecto observado de una cierta repulsión de las líneas de absorción electrónicas, respecto al centro de gravedad que supone la absorción fonónica, mucho más intensa. Afortunadamente, existen precedentes en la literatura del silicio de este tipo de interacción resonante [Aggarwal & Ramdas, 1965; Onton *et al.*, 1967; Dickey & Larsen, 1968; Summers *et al.*, 1968], aunque sin presentar esta peculiar y compleja estructura de absorción. Por ejemplo, en el silicio dopado con bismuto se observa que la línea $1s-2p_0$ es anómalamente más ancha que el resto de las líneas, atribuido a la interacción de los electrones con una rama de fonones ópticos cuya energía difiere alrededor de un 1 % de la energía de la transición electrónica reseñada.

También podemos encontrar en la literatura un trabajos teórico [Rodríguez & Schultz, 1969] que explica cuantitativamente el ensanchamiento

anómalo de estas líneas de absorción. Rodriguez & Schultz [1969], predicen, además, estructuras más complejas de absorción, dependiendo de tres parámetros ajustables. Entre estos parámetros está la energía de separación entre la línea de absorción electrónica si no existiera fonón y la energía de éste, como determinante de la estructura de absorción. A medida que la separación es mayor, la línea de absorción electrónica es cada vez menos ancha por irse alejando de la condición de resonancia. Otra peculiaridad importante es que el máximo de la línea de absorción electrónica, observada en condiciones de resonancia, está corrido respecto a la posición que ocuparía en ausencia de resonancia. El sentido de este corrimiento es el que marca la posición de la línea de absorción electrónica con respecto a la del fonón. Si aquella está a la derecha de éste, la interacción electrón fonón resonante hace que la línea de absorción electrónica se desplace más hacia la derecha o viceversa.

En el caso que estamos analizando tenemos una o dos líneas de absorción electrónicas que están separadas de la absorción fonónica a 117 cm^{-1} alrededor de un 5 % por la izquierda y la derecha, según se trate de la línea asociada al In o al Sn, respectivamente. Por tanto, dentro del límite que supone el breve resumen cualitativo que hemos hecho en el párrafo anterior de la teoría de Rodriguez y Shultz, tendremos explicado el hecho de que la diferencia energética $E_{2p_0} - E_{2p_{\pm}}$ asociada a los intersticiales de In sea menor que la calculada teóricamente y ésta, a su vez, menor que la asociada a sustitucionales de Sn. Una interpretación cuantitativa de este efecto requeriría, por una parte, una reformulación de la teoría de Rodriguez & Shultz para el InSe y, por otra, medidas más precisas con muestras más delgadas y con mayor concentración de impurezas dadoras de un único tipo, con el objeto de disponer de mayor cantidad de luz transmitida y líneas de absorción electrónicas más intensas que dominen sobre la del fonón A'_1 .

Por otra parte, la fuerza de oscilador experimental de la transición $1s-2p_0$ tampoco difiere mucho de la calculada a partir de la expresión III.67 y por el mismo procedimiento que se siguió con el análisis de la transición $1s-3p_{\pm}$, como se puede comprobar de los valores listados en la tabla IV.16.

Para resumir, la figura IV.49 nos muestra la variación de las fuerzas de oscilador asociadas a las tres transiciones observadas con la energía de ionización correspondiente a cada impureza, tanto las calculadas experimental como teóricamente en la forma descrita, salvo en el caso de $f_{1s-2p_{\pm}}$ que solo se presenta la curva teórica, por lo que antes comentábamos. Puesto que los comentarios acerca de estas magnitudes ya han sido hechos

en el texto, sólo cabe insistir en el buen acuerdo de los valores obtenidos con la muestra 0.03 %-1 con la curva teórica de f_{1s-2p_0} , debido a que la intensidad de la absorción electrónica medida era casi el doble que con la muestra 0.03%-2.

TABLA IV.16.- Comparación entre la fuerza de oscilador de la transición $1s-2p_0$ calculada y la experimental, deducida utilizando los valores de N_D , que han sido calculados como en la tabla IV.12, en base a la intensidad de la transición $1s-2p_{\pm}$.

MUESTRA	IMPUREZA	$N_D f_{1s-2p_{\pm}}$ (cm^{-3})	N_D (cm^{-3})	f_{1s-2p_0}	
				TEORICA	EXPERI-MENTAL
0.03 %-1	In	6.79×10^{13}	1.98×10^{14}	0.283	0.25-0.30 ^b
	Sn	1.26×10^{14}	4.15×10^{14}	0.249	0.21-0.18 ^b
0.03 %-2	In	3.00×10^{13}	8.76×10^{13}	0.283	0.17-24 ^b
	Sn	8.24×10^{13}	2.73×10^{14}	0.249	≈ 0.17
0.03 %-2 ^a	Sn	5.90×10^{13}	1.94×10^{14}	0.249	0.14-0.18 ^b

^a Muestra recocida durante dos horas y media a 300 °C.

^b El primer valor corresponde al calculado mediante la intensidad integrada, mientras que el segundo está corregido por el cociente entre la columna 3 y la columna 2 de la tabla IV.15.

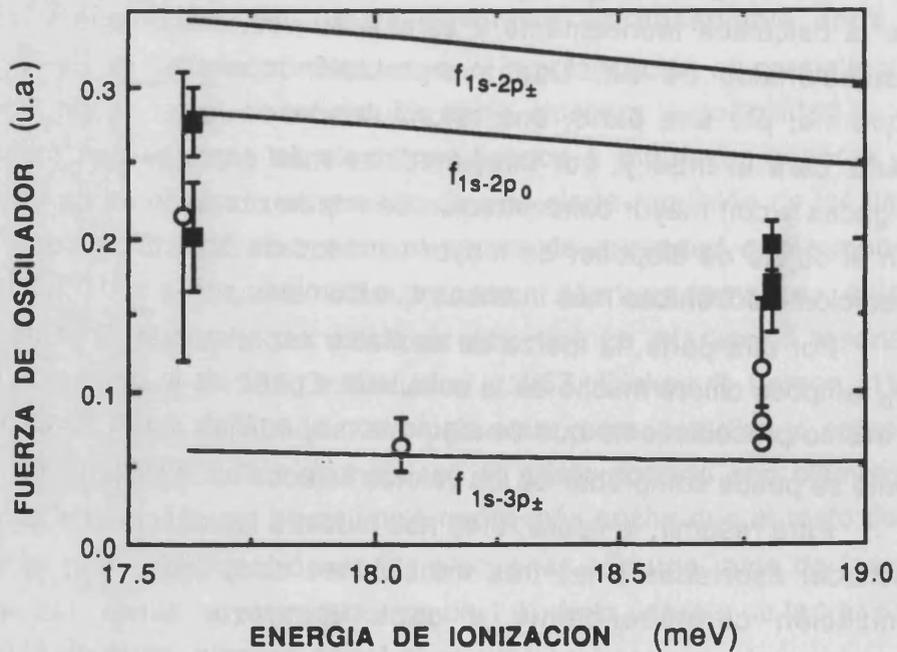


FIGURA IV.49. Representación de las fuerzas de oscilador teóricas de las tres transiciones observadas en el InSe, así como las fuerzas de oscilador experimentales de las transiciones $1s-3p_{\pm}$ (○) y $1s-2p_0$ (■), en función de la energía de ionización teórica asociada a cada tipo de impureza

Hasta aquí hemos discutido la naturaleza de las líneas de absorción observadas en el InSe, asociadas a impurezas dadoras, indentificando tres transiciones electrónicas: la $1s-2p_{\pm}$ (picos P_n), la $1s-3p_{\pm}$ (picos B_n) y la $1s-2p_0$ (picos SP_n), a partir de una estimación previa del parámetro de anisotropía [Kress-Rogers *et al.*, 1983a] al que asignábamos un error de más del 40 %. Si la citada asignación es correcta, como parece indicar la discusión sobre las fuerzas de oscilador, podemos proceder a la inversa y determinar, a partir de nuestras medidas, el parámetro de anisotropía. Para ello, en la figura IV.50 hemos representado la variación de las diferentes transiciones en función de dicho parámetro. Dado que la transición $1s-2p_0$ puede estar desplazada por la interacción resonante con el fonón de 117 cm^{-1} , si utilizamos el valor medido para las transiciones $1s-2p_{\pm}$ y $1s-3p_{\pm}$ en el nivel hidrogenoide nativo, obtenemos $A = 2.28 \pm 0.02$ y $R^* = 191.8 \pm 1.3 \text{ cm}^{-1}$.

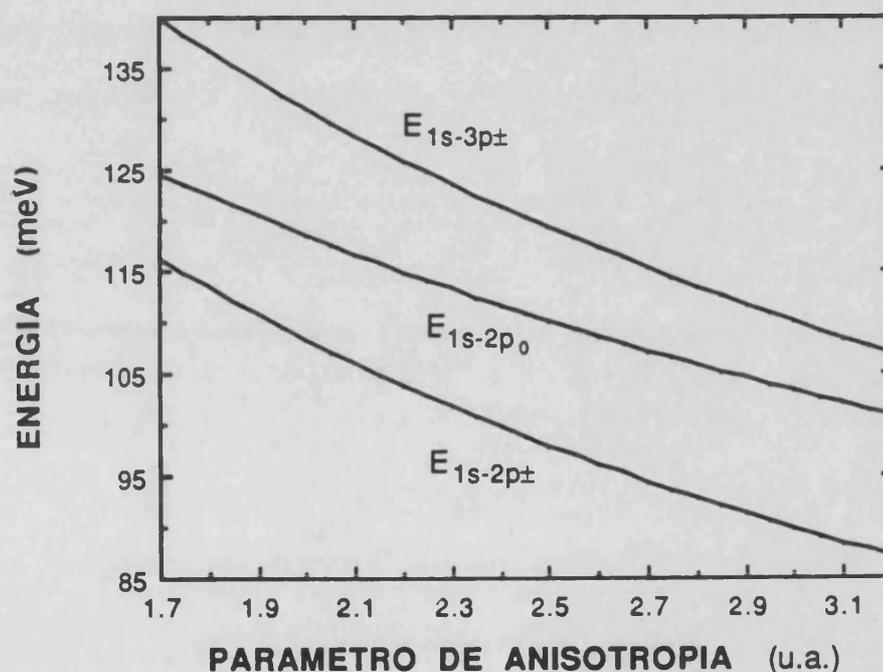


FIGURA IV.50. Representación de las energías de las tres transiciones observadas en el InSe, calculadas en la aproximación de Guerlach y Pollamann [1975] en función del parámetro de anisotropía .

Con estos valores de la constante de anisotropía y del Rydberg efectivo, y usando los valores de las masas efectivas paralela y perpendicular al eje c con su error, esto es, $m^*_{\perp} = (0.141 \pm 0.002)m_0$ y $m^*_{\parallel} = (0.081 \pm 0.009)m_0$, deducidas por Kress-Rogers *et al.* [1982], deducimos que los valores de las constantes dieléctricas paralela y perpendicular al eje c son:

IV. Absorción óptica por impurezas dadoras en el InSe de tipo n

$$\epsilon_{\parallel} = (7.85 \pm 0.10)\epsilon_0$$

$$\epsilon_{\perp} = (10.3 \pm 0.8)\epsilon_0$$

cuyos errores son menores que los determinados por otro tipo de experiencias, y que la dispersión de valores encontrada en la bibliografía (ver sección I.2).

La energía de ionización correspondiente al nivel hidrogenoide nativo sería de 17.4 meV. Para el nivel asociado al silicio sería de 18.1 meV y para el nivel asociado al estaño sería de 18.8 meV, si suponemos que el corrimiento químico afecta únicamente al nivel 1s. Estos valores son inferiores a los medidos por efecto Hall (18.5 meV para el nivel nativo y 22 meV para el nivel asociado al estaño, como dijimos en la sección I.3). Esta discrepancia corresponde a la diferente naturaleza termodinámica de las magnitudes que se obtienen de cada tipo de medidas: energía libre en el caso de medidas ópticas a temperatura fija, y entalpía en el caso de medidas de transporte a temperatura variable. La relación entre ambas es:

$$\Delta G \left(\begin{array}{c} \text{medidas} \\ \text{ópticas} \end{array} \right) = \Delta H \left(\begin{array}{c} \text{medidas de} \\ \text{transporte} \end{array} \right) - T\Delta S$$

La diferencia entre ambas corresponde al aumento de entropía ligado al proceso electrónico en cuestión, en este caso, ionización de un dador.

IV.2.3. ABSORCION POR PARES DE ATOMOS DADORES EN EL InSe CON ALTO CONTENIDO DE IMPUREZAS

Hasta ahora, hemos asociado a las líneas de absorción estudiadas la transición de un electrón en el estado fundamental de un único átomo de impureza hidrogenoide a un cierto estado excitado, de tal forma que la intensidad de la línea depende de la suma de tales procesos aislados. En la sección anterior vimos cómo la interacción entre electrones en tales estados excitados y fonones, átomos de impureza vecinos (interacción dipolar o solapamiento de funciones de onda) o campos eléctricos internos, podían dar lugar a un ensanchamiento y corrimiento de la línea de absorción, efectos de los que nos ocuparemos posteriormente. En el segundo caso, comprobamos que si dos átomos de impureza estaban suficientemente próximos los estados electrónicos se alteraban fuertemente, dando lugar a un sistema mucho más estable, la molécula D_2 , para aquellos pares de dadores hidrogenoides cuya distancia de separación era del orden de la de enlace (parágrafo III.3.2).

Allí dábamos unas expresiones aproximadas (III.106), que servían de factor de escala para la energía de cada uno de los tres estados de más baja energía en un semiconductor anisótropo, utilizadando la teoría de Guerlach y Pollmann [1975a] y que ahora se representan en las figuras IV.51-52, utilizando los parámetros correspondientes al InSe. También vimos que cuando la concentración de impurezas era lo suficientemente elevada tendríamos que observar, además de la línea de absorción debida a dadores aislados, otra línea de intensidad mucho menor por la izquierda de aquella, correspondiente a la transición entre el estado fundamental de la molécula D_2 y el estado en el cual un electrón permanece en el estado fundamental de uno de los átomos y otro en el estado excitado del otro átomo, estado éste responsable de la línea aislada. Esto sería así en el caso de las primeras líneas de absorción, $1s-2p_{\pm}$ y $1s-2p_0$, puesto que la molécula D_2 es un sistema más complejo y tendremos un mayor número de estados excitados que en un átomo simple, de ahí que el espectro de absorción esté cada vez menos resuelto a medida que aumenta la concentración de átomos de impureza.

De los tres primeros estados del sistema D_2 mostrados en la figura IV.51, ya escalados para el InSe, podemos también deducir las energías de transición entre el estado fundamental y los dos excitados, en función de la distancia de separación entre los dos átomos del sistema, curvas que se muestran en la figura IV.52. Así, si nos centramos en la línea de absorción de más baja energía observada en el InSe, correspondiente a la transición

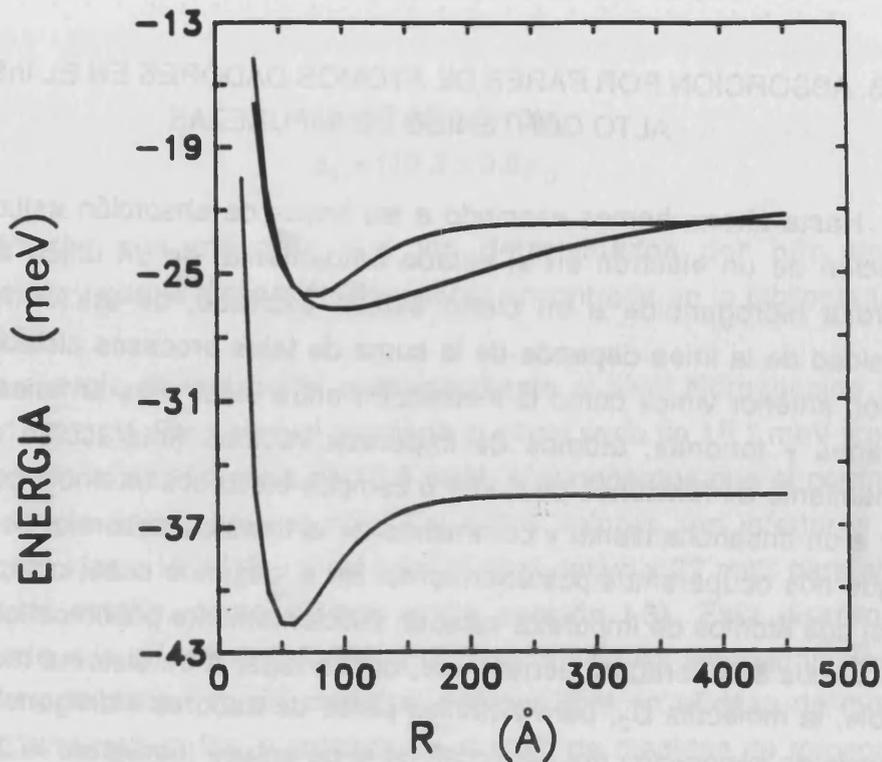


FIGURA IV.51. Representación de las energías del estado fundamental y los dos primeros estados excitados de un electrón ligado a dos átomos de impureza dadores, en función de la distancia de separación de éstos, en el InSe.

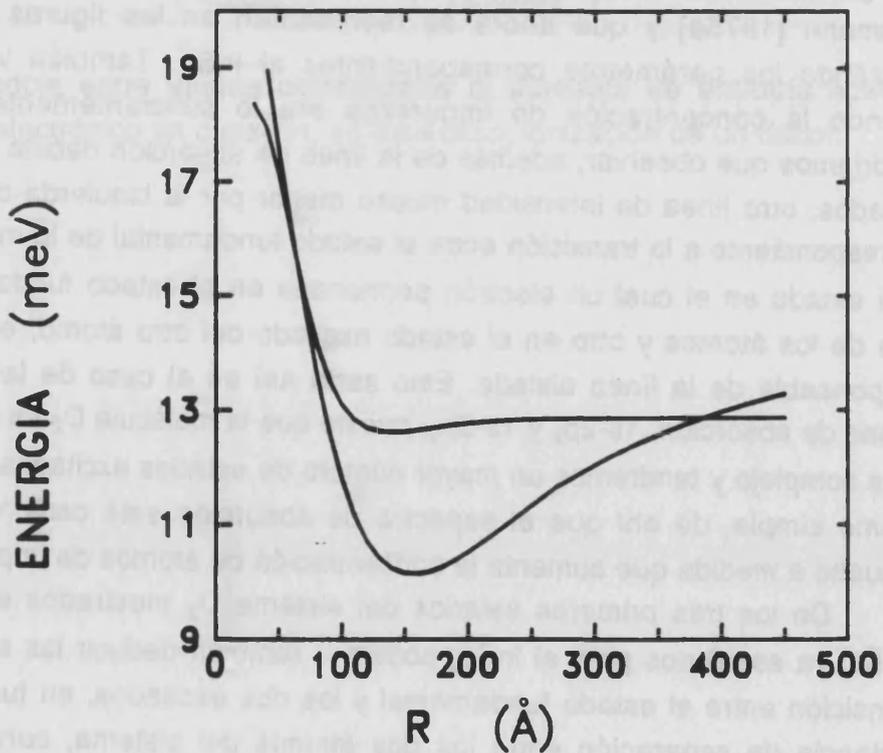


FIGURA IV.52. Representación de las energías de transición del estado fundamental a los dos primeros estados excitados de un electrón ligado a dos átomos de impureza dadores, en función de la distancia de separación de éstos, en el InSe.

$1s-2p_{\pm}$, deberíamos observar un progresivo ensanchamiento asimétrico, al aumentar la concentración de dadores, debido a la transición del estado fundamental $^1\Sigma_g^+$ al estado $^1\Pi_u^+$. Por debajo de esta primera línea de absorción por pares de dadores también deberíamos observar la correspondiente a la transición $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$, que es la de menor energía en el par de dadores.

Las energías mínimas de estas dos transiciones resultan ser del orden de $0.01R^*$ por encima y $0.095R^*$ por debajo de la transición aislada $1s-2p_{\pm}$ teórica, respectivamente. La segunda energía es bastante menor, justo la mitad, que en el caso del silicio, que dijimos era de $0.19R^*$ [Thomas *et al.*, 1981]. Tales energías mínimas estaban referidas a una distancia entre dadores del orden de $4a^*$ en el caso isótropo. Ahora esta distancia variará ligeramente de una a otra transición, siendo mayor en ambos casos: del orden de $4.08a^*$ para la transición $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u^+$ y $4.62a^*$ para la $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$, debido al factor de apantallamiento $Z_{lm}(\alpha)$ introducido por la anisotropía del material. Por tanto deberíamos esperar una línea de absorción alrededor de 84 cm^{-1} , claramente definida por estar alejada de la línea aislada, cuando la concentración de impurezas sea lo suficientemente importante. Ello no ocurrirá para la primera transición por estar tan cercana a la línea aislada, mucho más intensa y suficientemente ancha como para que resulte apreciable en el espectro total. Cabe señalar que estas energías no van a depender apenas del tipo de impureza, puesto que el corrimiento químico es apenas significativo en el estado fundamental de la molécula D_2 , análogamente a como ocurre en los estados excitados de un átomo aislado, ya que los electrones están más alejados de los núcleos y sienten una menor influencia de éstos.

En varias de las muestras analizadas (sección IV.1) nos encontrábamos con lo que podía ser una línea de absorción electrónica entre $77-80 \text{ cm}^{-1}$, que habíamos llamado línea A en todos los casos, por ser casi invariable su posición con el tipo de impureza. Está claro, pues, que dicha línea no puede corresponder más que a la transición $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$, cuya energía acabamos de predecir en el párrafo anterior. De esta buena concordancia, utilizando la más simple aproximación que podemos hacer sin llegar a tener que resolver el sistema D_2 en un medio anisótropo, volvemos a ver la gran utilidad y sencillez del modelo de Guerlach y Pollmann [1975a], siendo además una prueba adicional de su consistencia. Sin embargo, como también dijimos, sí resultaría complicado y tedioso el calcular la intensidad de esta línea de absorción en función de la concentración de dadores, que sería

IV. Absorción óptica por impurezas dadoras en el InSe de tipo n

la segunda prueba de corroborar nuestra hipótesis. Como ahora veremos, esta intensidad va a depender también de la posición de la impureza en la red receptora, lo cual complica aún más cualquier análisis cuantitativo.

TABLA III.17.- Intensidades relativas de la transición $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ a la $1s-2p_z$, comparadas según el tipo de impureza y en función de la concentración estimada en éstas (ver tabla IV.12). También se da la extensión del estado D^+D^- , calculada a partir de la expresión III.110 y la fuerza de oscilador estimada de la transición a este estado.

		N_D (cm^{-3})	$\frac{I_{D^+D^-}}{I_{1s-2p_z}}$	$R_{D^+D^-}$ (Å)	$f_{D^+D^-}$
IMPUREZAS INTERSTICIALES	In	9.13×10^{14}	0.31	433	0.106
		4.14×10^{15}	0.24	240	0.082
IMPUREZAS SUSTITUCIONALES	Sn	2.52×10^{15}	< 0.04	< 156	0.012
	Sn	5.47×10^{15}	0.067	143	0.020
	Sn	3.49×10^{16}	0.55	155	0.167
	Si	4.01×10^{15}	0.038	130	0.013
	Si	$\geq 5 \times 10^{15}$	≤ 0.05	134	0.017
		1	2	3	4

Para entender el porqué de haber separado en esta tabla las impurezas intersticiales de las sustitucionales, veamos de representar estos datos en una gráfica tal como la IV.53, correspondiente a la intensidad absoluta de la línea A (entresacada de las tablas de la sección anterior) en función de la concentración de impurezas (de la tabla IV.12). De estas gráficas apreciamos claramente la diferencia entre ambos tipos de impurezas. Para una misma concentración de éstas la intensidad de la línea de absorción por pares de impurezas es mucho mayor cuando la transición electrónica está asociada a las impurezas intersticiales que a las sustitucionales. Ello puede ser debido a una mayor movilidad de las primeras en tales posiciones y al distinto entorno (figura III.47.a) de éstas que en el caso de las impurezas sustitucionales, las cuales son tan fijas como los átomos de la red. El querer

explicarlo cuantitativamente habría de pasar por hacer una hipótesis acerca de éste movimiento de difusión dependiente del tiempo, en el que habría que tener en cuenta también el campo eléctrico presente en esta zona, para posteriormente realizar un promedio temporal a la hora de calcular la distancia media efectiva entre impurezas.

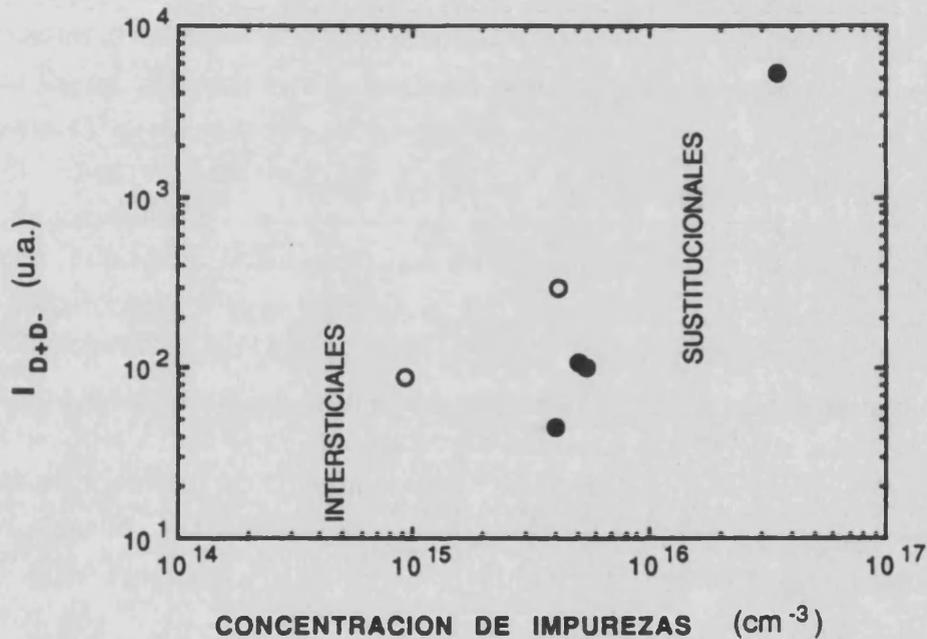


FIGURA IV.53. Intensidad absoluta de la línea A en función de la concentración de impurezas (según los valores de la tabla IV.12 y los resultados de la sección IV.1).

Esta diferencia entre impurezas intersticiales y sustitucionales es todavía mucho más clara si comparamos los números de la columna 3 de la tabla IV.17, que nos da la extensión del estado D^+D^- y que, en principio, es independiente de la concentración, siempre que estemos en el rango de concentraciones en el que la absorción por pares es importante. Efectivamente, para las impurezas sustitucionales, esta distancia es del orden de 140 \AA y varía muy poco de una muestra a otra. Sin embargo, la extensión encontrada cuando las impurezas son intersticiales es hasta dos o tres veces mayor. Posiblemente estas distancias también podrían variar de muestra a muestra de un mismo tipo de impureza intersticial por el carácter inhomogéneo del dopado en estas muestras, como ya comentábamos en los primeros párrafos de este parágrafo.

También hay que señalar, para terminar con la discusión acerca de la absorción por pares de impurezas, que en aquellas muestras con una

intensidad de absorción por pares apreciablemente elevada ($>10\%$, respecto a la transición $1s-2p_{\pm}$ aislada), vamos a determinar ciertos parámetros y datos con un error tanto mayor cuanto mayor es esta intensidad de absorción. Ello va a ocurrir en primer lugar con la concentración de dadores estimada de la intensidad integrada de la línea de absorción asociada a la transición $1s-2p_{\pm}$ y, como consecuencia, en el cálculo de la fuerza de oscilador de la transición $1s-3p_{\pm}$ por doble partida, ya que el origen de todo ello es la reducción de todas las fuerzas de oscilador de dadores aislados para que se conserve la regla de la suma de éstas, que debe ser igual a la unidad. Ello es así puesto que al aumentar la concentración de impurezas disminuye la distancia de separación entre impurezas más probable y se observará (parágrafo III.3.2), simultáneamente, tanto un reajuste de las energías de las transiciones en el sistema D_2 , como de los elementos de matriz de éstas. Por tanto, estamos subestimando las concentraciones de impurezas dadoras calculadas en la tabla IV.12 y sobreestimando las fuerzas de oscilador de la transición $1s-3p_{\pm}$ experimentales de la tabla IV.14. Si suponemos, en primera aproximación, que podemos escribir la intensidad de absorción $I_{D^+D^-}$ como proporcional a $N_D f_{D^+D^-}$, como en la expresión III.62 para las fuerzas de oscilador en átomos aislados, podemos hacer una estimación de f (columna 4 de la tabla IV.17), valor que habríamos de restar fundamentalmente a $f_{1s-2p_{\pm}}$, que sería la más afectada. Sin embargo, si nos fijamos en las expresiones III.104-105 está claro que no podremos escribir $I_{D^+D^-}$ según una expresión del tipo de la III.62. Además, dijimos que la transición $D_{1s}D_{1s} \rightarrow D_{1s}D_{2p_{\pm}}$ se nos mezclaba con la transición aislada, lo que nos está generando un error todavía mayor en las muestras de mayor concentración de impurezas (10 % Sn). Por tanto, el error cometido en $f_{1s-3p_{\pm}}$ y N_D será con mínimo el de la proporción $I_{D^+D^-}/I_{1s-2p_{\pm}}$, que es lo mismo que tener en cuenta las fuerzas de oscilador $f_{D^+D^-}$ de la tabla IV.17.

IV.2.4. VARIACION DE LOS PARAMETROS ESPECTRALES ASOCIADOS A LAS LINEAS DE ABSORCION ELECTRONICAS CON LA CONCENTRACION DE IMPUREZAS Y CON LA TEMPERATURA

Como vimos en la sección III.3, los dos mecanismos que más influyen en la posición del máximo de la línea y en la anchura de ésta son las interacciones de los electrones ligados a las impurezas con fonones acústicos, por una parte, y con campos eléctricos internos, por otra. Tales campos eléctricos pueden deberse a la existencia de un cierto grado de compensación en la muestra.

También hemos visto en el párrafo anterior que la transición del estado fundamental del sistema D_2 al estado de transferencia de carga D^+D^- influía en el aumento de la asimetría del pico principal, para energías inferiores a la de su máximo. Esta contribución se ha tenido en cuenta en la determinación de la anchura de la línea principal $1s-2p_{\pm}$ incluyendo una función lorentziana adicional, para la línea A, en el ajuste del espectro total. Por otra parte, también hemos dicho que la energía más probable de las transiciones $D_{1s1s} \rightarrow D_{1s2p_{\pm}}$ era del orden de la de la transición principal $1s-2p_{\pm}$, por lo que darán una cierta contribución a la intensidad y a la forma de la línea de absorción asociada a esta transición. Esta contribución, por tanto, no puede tenerse en cuenta de la misma forma que la de la línea A, lo que supondrá un cierto error, que cabe pensar sea despreciable en las muestras de baja concentración, en las que no es observable ningún efecto de apareamiento.

Contribución de los fonones acústicos a la anchura de los picos de absorción

De todas las anchuras medidas, la más baja es la correspondiente a la transición $1s-2p_{\pm}$ en las muestras 618/172 ($\Gamma \approx 6.6 \text{ cm}^{-1}$). En dicha muestra, la concentración de impurezas (estimada a partir de la intensidad integrada) será del orden de 10^{14} cm^{-3} , lo que supone una distancia media entre ellas superior a 2000 Å. Cabe pensar que la interacción entre impurezas es despreciable como indica el hecho de que no se observe absorción debida a pares de impurezas. Como tampoco hay indicios de compensación importante, los campos eléctricos internos deben ser despreciables, lo que nos llevaría a considerar la anchura de dichas líneas como representativas de los mecanismos intrínsecos presentes en el semiconductor que estudiamos.

Por otra parte, como vimos en el parágrafo III.3.3, la función característica de la forma de la línea de absorción era una lorentziana, siempre que la interacción del electrón ligado a la impureza con los fonones acústicos sea lo suficientemente débil, como para hacer las aproximaciones que comentábamos en ese parágrafo. En los espectros que hemos visto a lo largo de la sección anterior, podemos constatar que esta función de forma es la que caracteriza las líneas de absorción por impurezas en el InSe (ver, por ejemplo, la figura IV.4). También sabemos que la interacción con campos eléctricos o formación de pares de dadores producen una asimetría en la línea de absorción principal. Ello nos lleva a suponer, entonces, que la interacción responsable de esa forma particular de la línea de absorción debermos atribuirle, de alguna forma, a los fonones acústicos en el InSe.

Según la teoría de Nishikawa y Barrie [1963], la anchura natural de la línea de absorción, asociada a las transiciones desde el estado fundamental a los excitados, es debida al acoplamiento entre el estado final y los otros estados excitados próximos a él, originado por la interacción electrón-fonón. En el caso del InSe, para la transición $1s-2p_{\pm}$, los estados excitados más próximos al $2p_{\pm}$ serían el $2s$, el $2p_0$ y el $3p_{\pm}$. Utilizando la fórmula III.95 y las expresiones de $\theta_{\beta\lambda}$ dadas en su artículo posterior [Barrie & Nishikawa, 1963], para un caso hidrogenoide isótropo, y con los siguientes parámetros:

$$\rho = 5.55 \text{ gr/cm}^3$$

$$v_s = 2700 \text{ m/s}$$

$$\Xi = 5 \text{ eV}$$

y las diferencias energéticas entre estados, dadas al principio de esta sección, obtendríamos una anchura máxima de $2 \mu\text{eV}$ (debida fundamentalmente al acoplamiento entre el estado $2p_{\pm}$ y el $2s$). Aunque hemos utilizado las expresiones de $\theta_{\beta\lambda}$ para el caso isótropo, es obvio, por la modificación que origina la anisotropía en las funciones de onda, que el cálculo exacto no puede en modo alguno cambiar el orden de magnitud de dicha anchura, que resulta ser casi tres órdenes de magnitud inferior a la observada experimentalmente. Para justificar dicha anchura, en el marco de la teoría de Nishikawa y Barrie, haría falta un potencial de deformación superior a 100 eV , lo que es totalmente irrealista.

Debemos, pues, preguntarnos, dado que la forma de la línea y la dependencia en temperatura de su anchura parecen indicar un mecanismo fonónico, la existencia de algún fenómeno particular del InSe o de los

semiconductores laminares, capaz de acoplar con más intensidad que el potencial de deformación, los niveles hidrogenoides a los fonones acústicos. En este sentido, Gauthier *et al.* [1989], para el el GaSe, y Gofñi *et al.* [1989], para el InSe, han observado que el Rydberg excitónico disminuye al aumentar la presión hidrostática (llegando a casi un 25 % de disminución en el GaSe y un 18 % en el InSe al pasar de 0 a 2 GPa).

Gauthier *et al.* [1989] proponen un modelo en el que dicha disminución es debida al incremento de la constante dieléctrica estática $\epsilon_{||}$ con la presión, por un efecto de transferencia de carga del enlace intracapa catión-catión a los espacios intercapa. Bajo altas presiones los laminares adquieren un comportamiento más tridimensional, desapareciendo la anisotropía de la constante dieléctrica.

Dado que este fenómeno proviene, fundamentalmente, de la rápida disminución con la presión de la distancia entre las capas, la consecuencia inmediata es que los fonones acústicos longitudinales, polarizados paralelamente al eje c, llevarían asociada una onda de constante dieléctrica $\epsilon_{||}$, que originaría, a su paso, una modulación del Rydberg de las impurezas hidrogenoides y, por tanto, de la distancia relativa entre los diferentes estados.

Si determinamos la amplitud de las ondas de presión, y dada la similitud entre impurezas hidrogenoides y excitones, podemos estimar la anchura de la citada modulación. Como es sabido, un fonón acústico longitudinal, polarizado paralelamente al eje c, lleva asociada una onda de presión

$$|\Delta P| = C_{33} \vec{q} \cdot \vec{A}_q \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (IV.8)$$

siendo C_{33} el módulo elástico en la dirección del eje c y \vec{A}_q la amplitud del modo. Luego la amplitud de las ondas de presión a cierta temperatura sería:

$$P_0 = C_{33} q A_q = C_{33} q \left[\frac{(N_q + 1/2) \hbar}{2M\omega} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV.9)$$

$$N_q = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$$

Para $T \rightarrow 0$ tendríamos:

$$P_0 = C_{33} \left[\frac{\hbar q}{4Mv_s} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.10})$$

El valor máximo de q viene fijado por el hecho de que sólo aquellos fonones con longitud de onda superior al doble del radio de Bohr efectivo pueden dar lugar a variaciones de presión, en todo el espacio ocupado por la impureza hidrogenoide, lo que define una energía característica

$$\hbar\omega = \hbar v_s \frac{\pi}{a^*} \quad (\text{IV.11})$$

y una temperatura característica

$$\theta = \frac{\pi \hbar v_s}{K a^*} \quad (\text{IV.12})$$

a la que estarían excitados todos los fonones que contribuyen.

La amplitud máxima de las ondas de presión efectivas sería, pues,

$$P_0 = C_{33} \left[\frac{\pi \hbar}{4Mv_s a^*} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\pi \hbar C_{33} v_s}{4\Omega a^*} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.13})$$

donde es Ω el volumen de la celdilla unidad. Para $a^* = 38 \text{ \AA}$ (radio de Bohr efectivo del estado 1s) P_0 vale 0.26 GPa. Dado que entre 0 y 2 GPa la variación del Rydberg es prácticamente lineal, ello daría lugar a una modulación en torno a 2.2 % en la energía del nivel fundamental, lo que supondría una anchura de unos 4.5 cm^{-1} , comparable a los 6.6 que se observan.

Dependencia de la anchura de la línea y de la energía de su máximo con la temperatura

Si nos fijamos en los resultados expuestos en la sección anterior, observaremos que la anchura de la línea de absorción, que tiende a ser constante a bajas temperaturas, aumenta linealmente con la temperatura, en las muestras más representativas (vease, por ejemplo las muestras dopadas con silicio), a partir de unos 30 K. La posición del máximo también aumenta linealmente con la temperatura desde 5 K hasta una temperatura que varía de

una muestra a otra. De hecho, en las muestras dopadas con silicio aumenta en todo el rango de temperaturas explorado. En el resto de muestras la posición del máximo disminuye a partir de una cierta temperatura.

Este comportamiento corresponde cualitativamente a lo previsto por la teoría de Nishikawa y Barrie [1963], en la que la anchura aumenta con la temperatura, vía interacción de los electrones con el potencial de deformación, según una ley empírica:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_0}{1 - e^{-T_c/T}} \quad (\text{IV.14})$$

que da una variación lineal por encima de la temperatura característica T_c , constante que depende de la magnitud de la interacción electrón-fonón en un semiconductor dado. En nuestro caso, dada la similitud formal del problema, se podrá definir, con el mismo significado, dicha constante, aunque las magnitudes que contribuyen a ella sean distintas, por la diferencia conceptual en el planteamiento del problema.

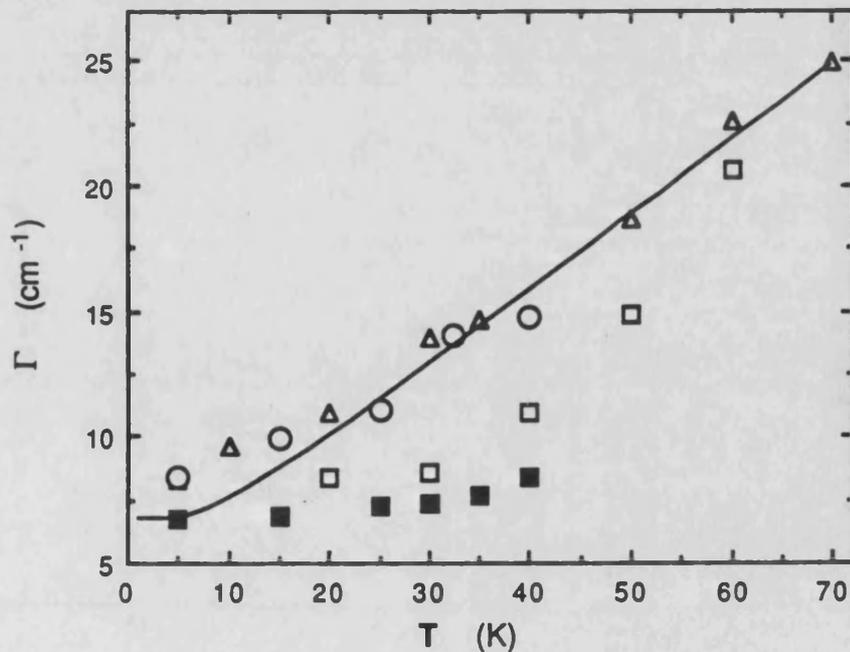


FIGURA IV.54. Comparación de la variación de la anchura con la temperatura medida en las muestras más representativas: (■) 618/172 no recocida, (□) 618/172 recocida, (○) pico A_1 de la muestra del 0.03 % de Sn y (▲) 0.1 % de Si, con la calculada a través de la expresión IV.14.

En la figura IV.54 se compara la evolución con la temperatura de la anchura observada con la que daría la expresión IV.14, si se ajusta Γ_0 a los valores más bajos observados y se asigna un valor de T_c que ajuste los valores medidos a temperaturas más altas. De esta forma, el ajuste mostrado en dicha figura corresponde a un $\Gamma_0 = 6.7 \text{ cm}^{-1}$ y $T_c = 22 \text{ K}$. Si identificamos el valor de esta temperatura T_c con la temperatura característica θ , definida en la expresión IV.12, obtendríamos un valor de a^* de unos 30 \AA , coherente con el valor del radio de Bohr en el InSe, que según la expresión III.28 es de unos 34 \AA .

En cuanto a la variación de la energía de las transiciones electrónicas, también se prevé un aumento con la temperatura (Barrie & Nishikawa, 1963; Cheung & Barrie, 1967], cuyo orden de magnitud viene dado por una corrección en segundo orden de teoría de perturbaciones, vía potencial de deformación, tal y como expresaba la ecuación III.91 en el párrafo II.3.1, en contraste a la anchura de la línea que dependía del tiempo de vida del electrón en el estado excitado, determinado por la misma interacción (la ecuación III.95 no es más que la regla de oro de Fermi). Es de esperar, pues, que la variación de la anchura con la temperatura sea más rápida que la de la energía de una transición electrónica dada, pues esta última proviene casi totalmente de la variación del estado fundamental (según la desigualdad III.93).

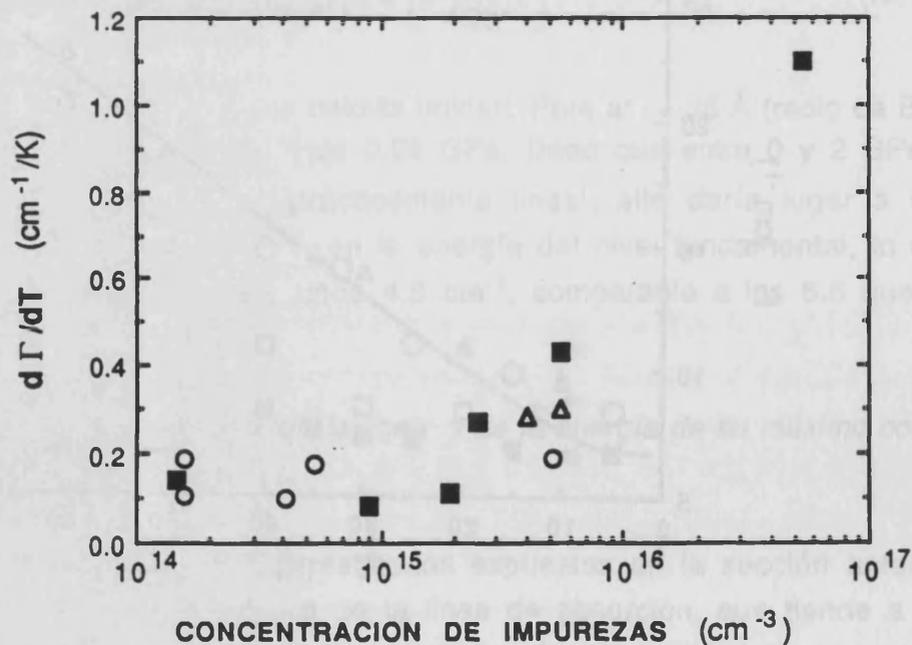


FIGURA IV.55. Pendiente de la variación de la anchura de la línea de absorción 1s-2p_z con la temperatura, en función de la concentración de impurezas dadoras. (○) nivel nativo de In, (■) nivel de Sn y (△) nivel de Si.

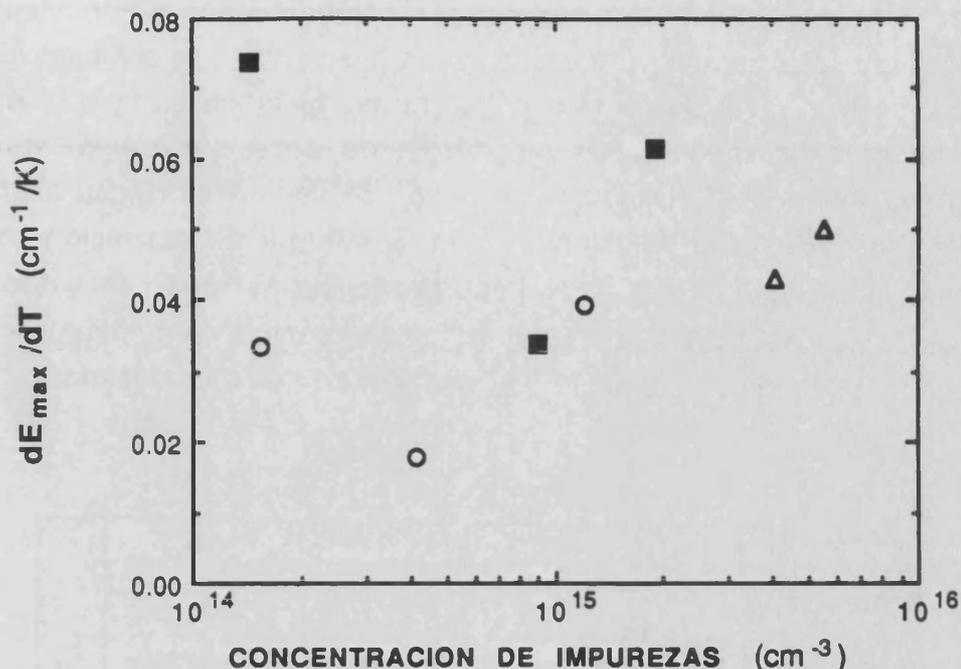


FIGURA IV.56. Pendiente de la variación de la energía de transición $1s-2p_{\pm}$ con la temperatura, en función de la concentración de impurezas dadoras. (○) nivel nativo de In, (■) nivel de Sn y (△) nivel de Si.

Como observamos en las figuras IV.55-56, en el límite de baja concentración, la pendiente de la variación de la anchura con la temperatura es del orden de 4 veces mayor que la de la variación de la energía de la transición $1s-2p_{\pm}$, tal y como hemos dicho en el párrafo anterior. Así, el valor de esta última es del orden de $0.03 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, mientras que el de la pendiente de la variación de la anchura es del orden de $0.12 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

Efecto de los campos internos

En las dos gráficas citadas (IV.55-IV.56) observamos que estas pendientes son prácticamente constantes hasta concentraciones de impurezas del orden de $3-4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. A partir de esta concentración, la pendiente de la variación de la anchura comienza a aumentar potencialmente, de tal forma que es casi diez veces mayor para la muestra del 10 % Sn. Este hecho es coherente con la mayor importancia de la interacción entre impurezas y de la interacción de los electrones ligados con campos eléctricos internos. Esta última interacción, por otra parte, debe ser mucho más acusada en las muestras dopadas con Sn, ya que ha quedado demostrada la existencia de una fuerte compensación en éstas [Marí, 1988].

Por tanto, es de esperar, que en las muestras de alto contenido de estaño, la mayor contribución a la anchura provenga de la compensación en tales muestras. Este hecho también se puede observar en la gráfica IV.57, que muestra la variación de la energía de activación de la intensidad integrada (tabla IV.8) con la concentración de impurezas. Dicha energía de activación debe estar relacionada con la energía de activación con que disminuye la concentración de impurezas neutras, que, en virtud de la estadística de electrones en un semiconductor compensado, debe ser mayor cuanto más grande sea el grado de compensación en una muestra.

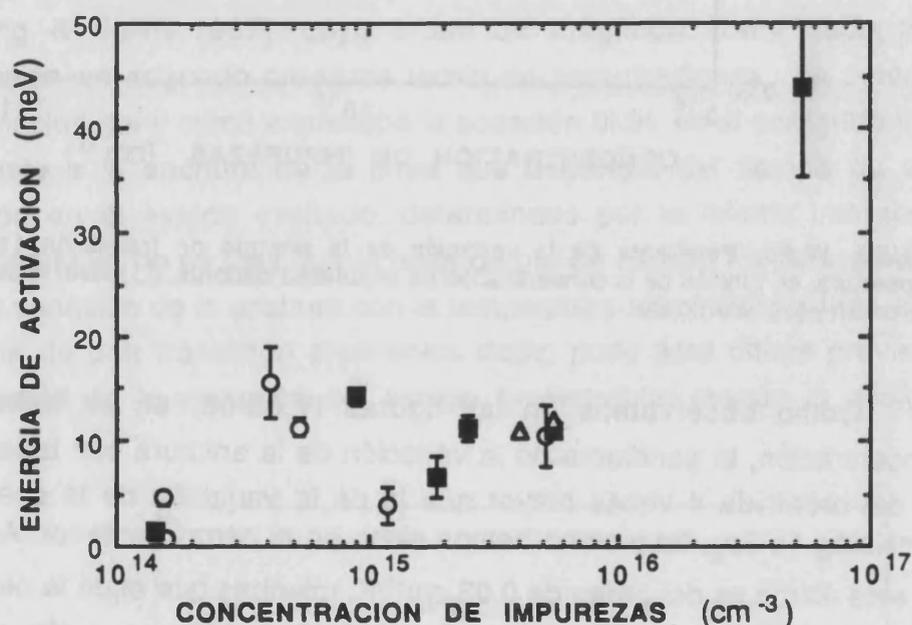


FIGURA IV.57. Variación de la intensidad integrada de la línea de absorción $1s-2p_z$ con la concentración de impurezas neutras (esto es, $N_D - N_A$, ya que puede existir una fuerte compensación en algunas muestras). (○) nivel nativo de In, (■) nivel de Sn y (△) nivel de Si.

El efecto de campos eléctricos internos sobre las líneas de absorción lo tratamos en el parágrafo III.3.3, en el que obtuvimos, por una parte, el corrimiento por efecto Stark de los primeros niveles electrónicos en un semiconductor anisótropo (expresiones III.132-133), en la aproximación de Gerlach y Pollmann [1975b]. Por otra parte, también vimos cómo calcular la forma de la línea (expresiones III.121-122 y III.127) en virtud de la función de distribución del campo eléctrico interno, según existiera o no correlación en la configuración de las impurezas neutras y cargadas. Es decir, según la función

de distribución de Holtzmark (expresiones III.123-124) o de Kogan [Kogan *et al.*, 1980] (expresiones III.125-126).

La diferencia fundamental entre ambas funciones de distribución del campo eléctrico es su valor más probable, determinado por la concentración de impurezas dadoras y aceptoras que hay presentes en el semiconductor, tal y como se puede observar en la figura IV.58, en la que se han calculado estos valores más probables para ambas funciones de distribución con un grado de compensación del 10 %.

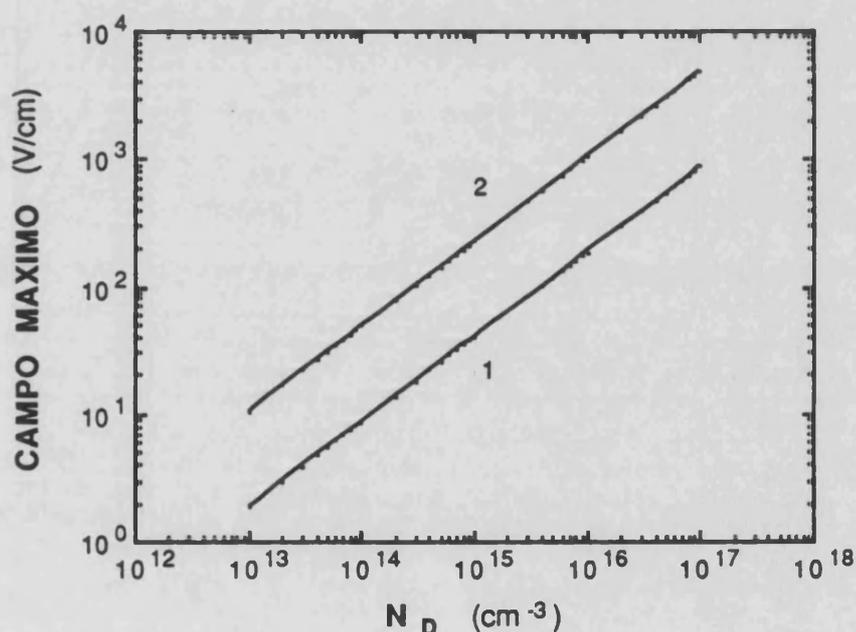


FIGURA IV.58. Campo eléctrico más probable en las funciones de distribución correlacionada de Kogan (curva 1) y no correlacionada de Holtzmark (curva 2), en función de la concentración de impurezas dadoras con un factor de compensación del 10 %.

Con estos valores más probables hemos calculado el corrimiento por efecto Stark aplicando las expresiones III.132-133 [Gerlach & Pollmann, 1975b] con los parámetros del InSe, y resulta una variación con la concentración de impurezas dadoras que está representada en la figura IV.59. Según esta gráfica, el valor más probable del campo eléctrico de la función de distribución correlacionada de Kogan *et al.* [1980], para una concentración de impurezas del orden de 10^{16} cm^{-3} , no da lugar a corrimiento alguno observable en la energía de la transición electrónica más intensa en el InSe. Sin embargo, para esta misma concentración, el valor más probable del campo eléctrico, en la distribución no correlacionada de Holtzmark [Kogan &

Lifshits, 1977], da lugar a un corrimiento de 5 cm^{-1} en dicha línea de absorción. Por supuesto, este corrimiento es más acusado al aumentar la compensación en el semiconductor.

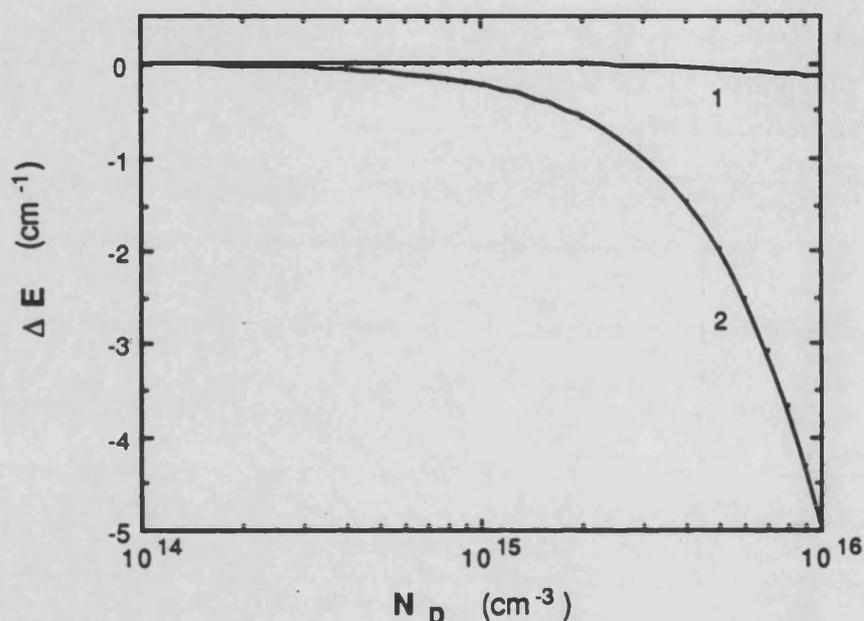


FIGURA IV.59. Corrimiento calculado en la energía de la transición $1s-2p_{\pm}$ según las expresiones III.132-133, con un valor del campo eléctrico igual al valor más probable en las funciones de distribución correlacionada de Kogan (curva 1) y no correlacionada de Holtzmark (curva 2), en función de la concentración de impurezas dadoras con un factor de compensación del 10 %.

Si ahora contrastamos este resultado con los resultados experimentales, representados en las figuras IV.60-61, no podemos llegar a ninguna conclusión, ya que para concentraciones de impurezas elevadas encontramos valores del mismo orden que para concentraciones menores.

No ocurre lo mismo con la variación de la anchura con la concentración, que se puede explicar satisfactoriamente en casi todo el rango de concentraciones mediante los valores obtenidos con la distribución no correlacionada de Holtzmark. Ello es explicable por el hecho de que las anchuras de las gráficas IV.62-63 corresponden a espectros realizados a temperaturas entre 5 y 10 K, que no verifican la condición que dimos en el párrafo III.3.3, esto es, $KT \ll e^2 N_D^{1/3} / 4\pi\epsilon$ para concentraciones inferiores a 10^{16} cm^{-3} , tal y como podemos observar en la figura IV.64, que nos muestra la intersección de la recta KT con las energías de Coulomb para varias concentraciones.

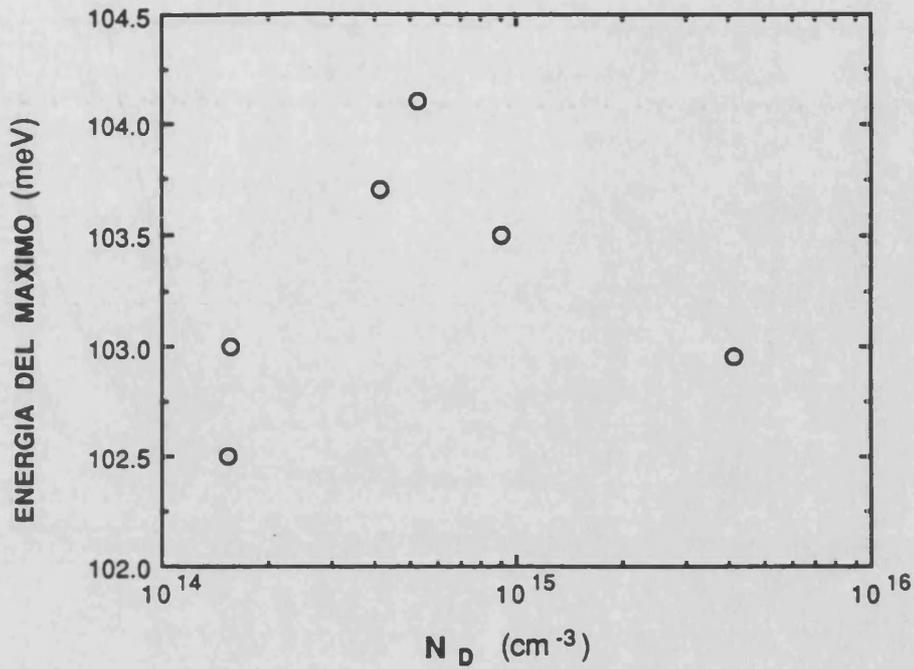


FIGURA IV.60. Energía de la transición 1s-2p± asociada a impurezas intersticiales de In en función de la concentración de impurezas dadoras (según los valores de la tabla IV.12 y los resultados experimentales de la sección IV.2).

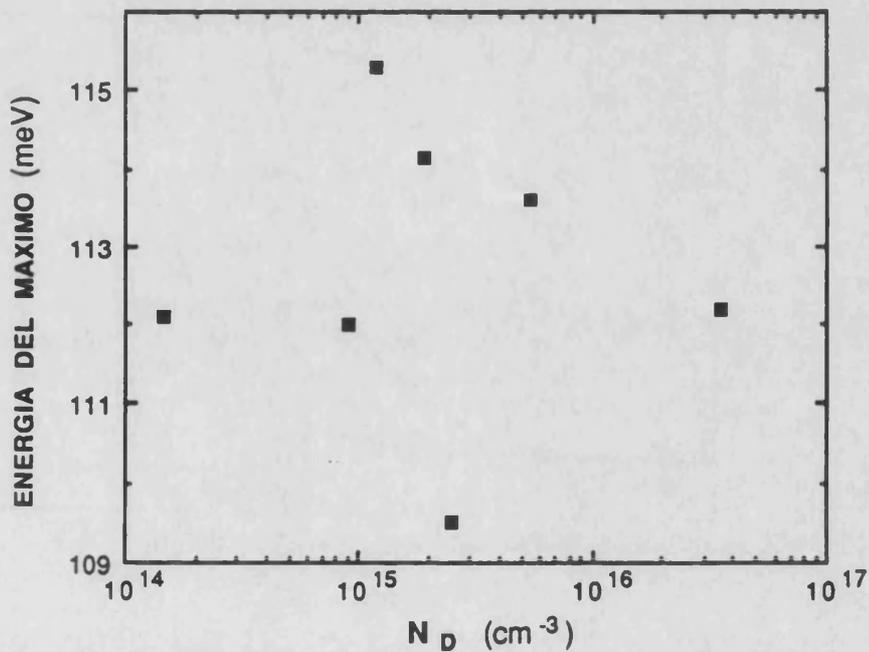


FIGURA IV.61. Energía de la transición 1s-2p± asociada a impurezas sustitucionales de Sn en función de la concentración de impurezas dadoras (según los valores de la tabla IV.12 y los resultados experimentales de la sección IV.2).

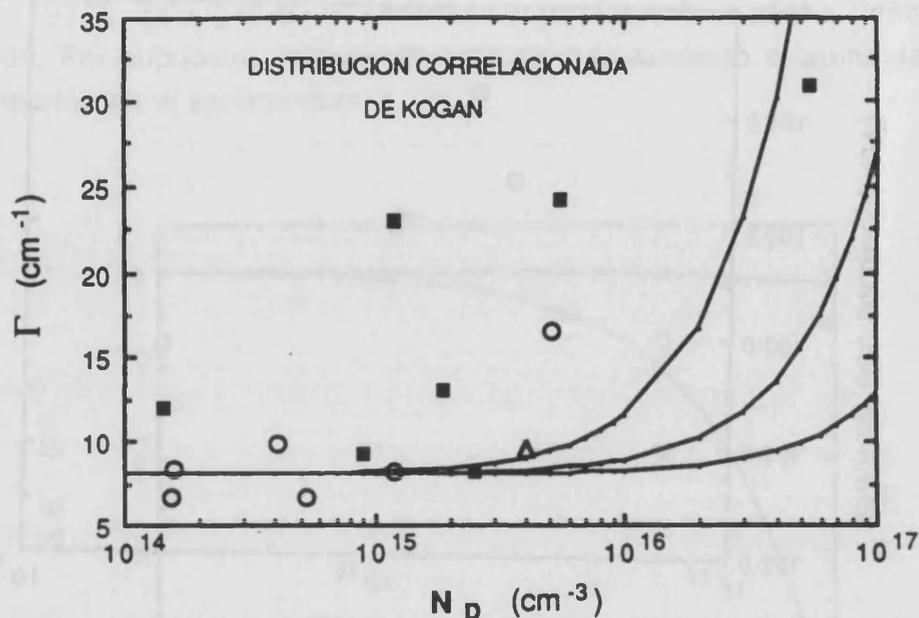


FIGURA IV.62. Anchura de la línea de absorción $1s-2p_{\pm}$ en función de la concentración de impurezas dadoras (según los valores de la tabla IV.12 y los resultados experimentales de la sección IV.2). Las líneas continuas corresponden al cálculo mediante la función de distribución correlacionada de Kogan *et al.* [1980] con un 5 % de compensación (curva 1), un 10 % (2) y un 20 % (3). (○) nivel nativo de In, (■) nivel asociado al Sn y (Δ) nivel del Si.

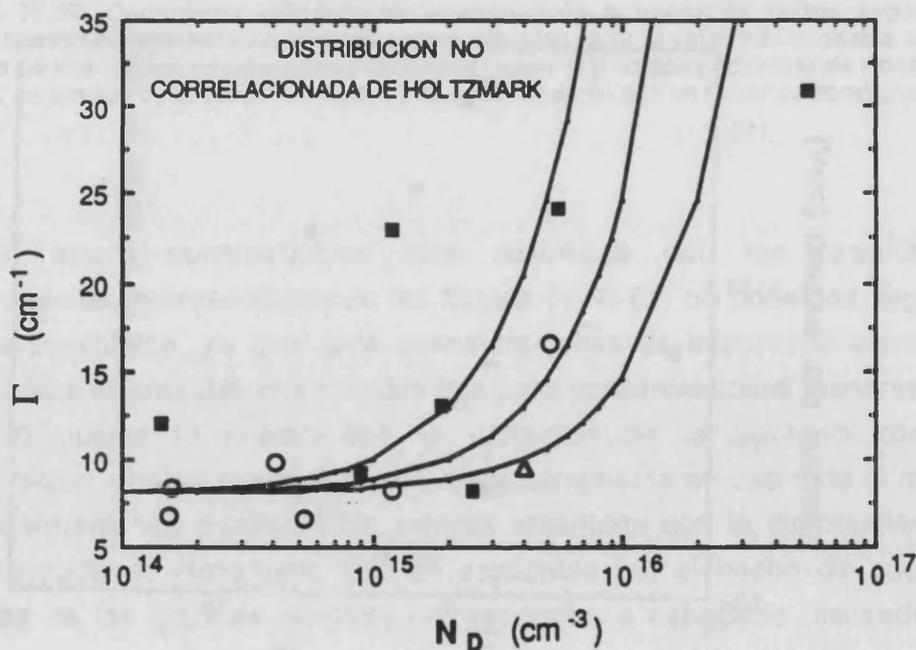


FIGURA IV.63. Anchura de la línea de absorción $1s-2p_{\pm}$ en función de la concentración de impurezas dadoras (según los valores de la tabla IV.12 y los resultados experimentales de la sección IV.2). Las líneas continuas corresponden al cálculo mediante la función de distribución no correlacionada de Holtzmark [Kogan & Lifshits, 1977] con un 5 % de compensación (curva 1), un 10 % (2) y un 20 % (3). (○) nivel nativo de In, (■) nivel asociado al Sn y (Δ) nivel del Si.

Por otra parte, sí parece que la anchura medida en la muestra del 10 % de Sn quede fuera de las predichas mediante la función de distribución no correlacionada, mientras que podría explicarse con la función correlacionada para una compensación del orden del 20 %, del mismo orden que las medidas en la muestras de alto contenido de Sn [Marí, 1988]. Ello no es una afirmación categórica, puesto que no tenemos anchuras de líneas correspondientes a concentraciones intermedias entre 7×10^{15} y 10^{17} cm^{-3} .

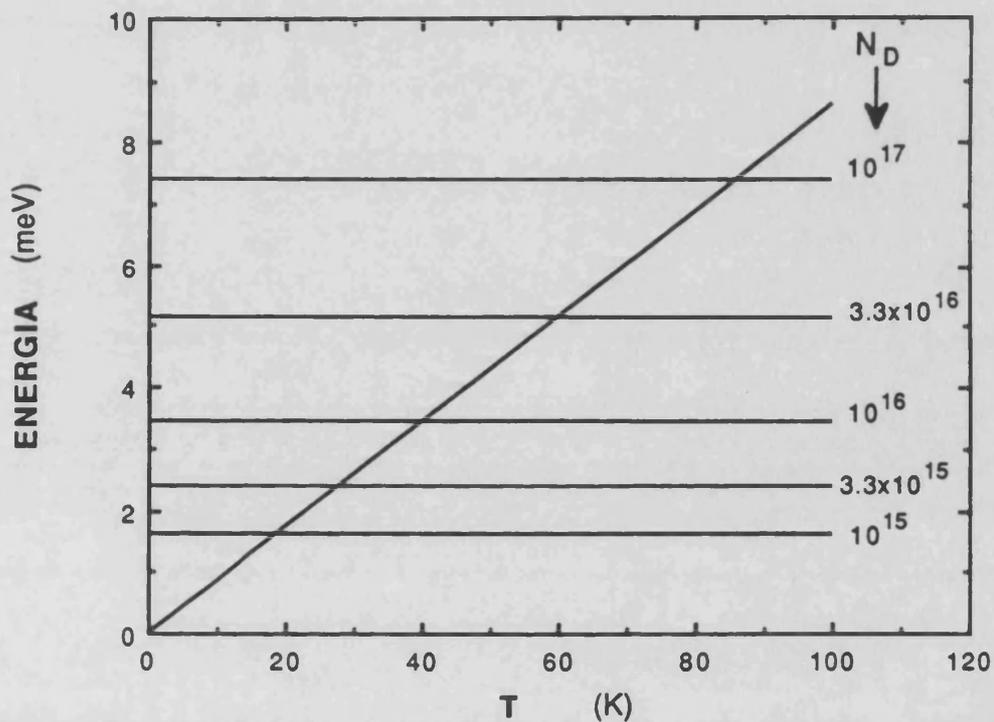


FIGURA IV.63. Intersección de la recta $ENERGIA = KT$ con las energías de Coulomb correspondientes a varias concentraciones de impurezas, según la expresión dada en el texto.

CAPITULO V

ELECTRONES TRIDIMENSIONALES Y BIDIMENSIONALES. MECANISMOS DE DISPERSION

V.1. ECUACION DE BOLTZMANN

V.2. ELECTRONES TRIDIMENSIONALES: DISPERSION

V.2.1. PROBABILIDAD DE DISPERSION

V.2.2. MECANISMOS DE DISPERSION

V.3. ELECTRONES BIDIMENSIONALES

V.3.1. PROPIEDADES PARTICULARES DEL GAS BIDIMENSIONAL

V.3.2. SUBBANDAS DE ENERGIA BIDIMENSIONALES

V.3.3. MECANISMOS DE DISPERSION

V.1. ECUACION DE BOLTZMANN

La ecuación de Boltzmann ha sido utilizada con gran éxito para describir las propiedades de transporte de los semiconductores. Supondremos que los portadores de carga mayoritarios en el semiconductor son electrones y que la estructura de bandas es isótropa.

El problema del transporte de electrones se reduce, en la teoría de Boltzmann, a la determinación de distribución de probabilidad de una partícula $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ en presencia de campos externos aplicados, ya que es imposible resolver el problema de la evolución temporal del sistema, a través de la ecuación de Liouville. Se supone, pues, que esta función es representativa de la distribución del resto de partículas, y da la probabilidad de que el estado correspondiente al vector de ondas de Bloch \vec{k} y en un punto del cristal dado por el vector de posición \vec{r} , esté ocupado por un portador en el tiempo t . Si nos restringimos a estudiar el caso estacionario en un semiconductor homogéneo sometido a un campo eléctrico \vec{E} uniforme, f solo va a depender del vector de onda \vec{k} . La ecuación de Boltzmann queda entonces como

$$\frac{e\vec{E}}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} \quad (\text{V.1})$$

donde $\vec{\nabla}_{\vec{k}}$ es el gradiente en el espacio \vec{k} y $(\partial f / \partial t)_{\text{col}}$ es la velocidad de cambio de f debido a colisiones. El campo eléctrico va a imponer un cierto orden en el movimiento de los electrones, que de otra forma sería caótico, acelerando los electrones en la dirección opuesta a aquél, siempre que la masa efectiva sea isótropa. Por otra parte, el cambio en la función de distribución va a depender de la energía y la dirección del vector de onda del electrón, ya que así lo hace su velocidad real. Además, la perturbación en la función de distribución si debe estar polarizada en la dirección del campo, es decir, habrá simetría cilíndrica en torno a la dirección que determina el campo eléctrico. \vec{E} Con estas consideraciones, podremos expresar la función de distribución mediante una serie de armónicos esféricos, de la que nos podríamos quedar con los dos primeros términos para campos eléctricos débiles, para los cuales la velocidad de arrastre sea mucho más pequeña que la térmica:

$$f(\vec{k}) = f_0(E) - \frac{e\hbar\epsilon}{m^*} k \Phi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \cos \theta \quad (V.2)$$

donde E es la energía para el vector de ondas \vec{k} , m^* la masa efectiva, f_0 la función de distribución de Fermi-Dirac en el equilibrio y $\Phi(E)$ es la función que nos cuantifica la perturbación sufrida por aquella y que habremos de hallar a través de la ecuación V.1, para lo que necesitamos conocer el término de colisiones.

Si $T_{\vec{k}\vec{k}'}$ es la probabilidad de de un electrón pase del estado \vec{k} al \vec{k}' por unidad de tiempo, podremos escribir:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int [T_{\vec{k}'\vec{k}} f(\vec{k}') [1-f(\vec{k})] - T_{\vec{k}\vec{k}'} f(\vec{k}) [1-f(\vec{k}')]] d\vec{k}' \quad (V.3)$$

donde Ω es el volumen del cristal. Para un semiconductor no degenerado podemos suponer que $[1-f(\vec{k})]$ y $[1-f(\vec{k}')]$ son prácticamente iguales a la unidad, ya que $f \ll 1$. Sin embargo, resulta más práctico utilizar el principio del balance detallado para la función de equilibrio f_0 , deducido de consideraciones puramente estadísticas:

$$T_{\vec{k}\vec{k}'} f_0(E) [1-f_0(E')] = T_{\vec{k}'\vec{k}} f_0(E') [1-f_0(E)] \quad (V.4)$$

donde E' es la energía correspondiente al vector de onda \vec{k}' . Sustituyendo la ecuación V.2 en la V.3, usando la V.4 y conservando términos hasta primer orden en ϵ , obtenemos

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{e\hbar\epsilon}{m^*KT} \int T_{\vec{k}\vec{k}'} f_0(E) \times \\ \times [1-f_0(E')] [\Phi(E') k' \cos\theta' - \Phi(E) k \cos\theta] d\vec{k}' \quad (V.5)$$

donde hemos usado la identidad

$$f_0(E) [1-f_0(E)] = -KT \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (V.6)$$

Introduzcamos ahora un sistema de coordenadas esférico con la dirección \vec{k} como eje polar y en el que \vec{k}' tenga de coordenadas (k', β, ϕ) , según la figura V.1. En tal sistema, tendremos

$$k' \cos\theta' = k' \cos\beta \cos\theta + k' \sin\beta \cos\phi \sin\theta \quad (V.7)$$

y

$$d\vec{k}' = k'^2 \sin\beta dk' d\beta d\phi \quad (V.8)$$

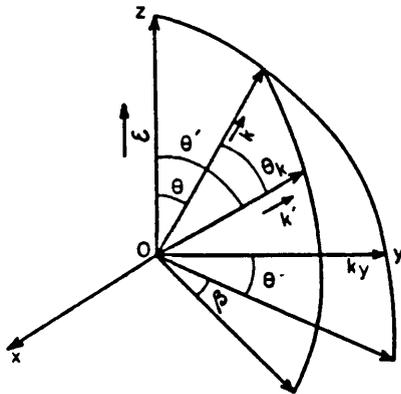


FIGURA V.1. Vectores \vec{k} , \vec{k}' y $\vec{\epsilon}$, respecto al sistema de referencia utilizado.

La ecuación integral V.5 es válida, dentro de las hipótesis manejadas, tanto para procesos elásticos como inelásticos, aunque en el primer caso se puede llegar a una forma más sencilla, como veremos a continuación.

i) Procesos elásticos

En procesos elásticos, tales como dispersión por fonones acústicos, por impurezas ionizadas o neutras, etc., no se altera la energía del electrón después de la colisión, $E = E'$, y la ecuación V.5 se puede simplificar a

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = -\frac{e\hbar\epsilon}{m^*KT} k \cos\theta f_0(E) [1-f_0(E)] S(out+in;k) \Phi(E) \quad (V.9)$$

donde

$$S(out+in;k) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{-1}^{+1} T_{\vec{k}\vec{k}'} [1-x] d\vec{k}' \quad (V.10)$$

$$x = \cos\beta$$

es una probabilidad de dispersión que incluye tanto el efecto de la dispersión de electrones con vector de onda entre \vec{k} y $\vec{k} + d\vec{k}$, antes de la colisión, fuera

del elemento de volumen $d\vec{k}$ ("out"), como el de la dispersión de aquellos otros electrones que después de la colisión tienen su vector de onda dentro de este elemento de volumen ("in"). También se puede aplicar esta simplificación en aquellos mecanismos en los cuales la probabilidad de transición no depende de \vec{k} , como ocurre con la dispersión por fonones ópticos no polares.

ii) Procesos inelásticos

Los mecanismos de dispersión inelásticos por excelencia son los debidos a fonones ópticos, tanto polares como no polares, y dispersión "intervalley". En éstos la energía ganada o perdida por los electrones en la colisión es comparable con su propia energía a temperaturas ordinarias, ya que, en la mayoría de los casos, la temperatura del fonón es del orden de la ambiente. Con esta situación no es posible hacer la simplificación anterior y tendremos una expresión que contiene tanto la probabilidad de dispersión "in" como la "out" y que ya daremos en la sección siguiente.

Utilizando los resultados expuestos hasta aquí, la ecuación de Boltzmann podemos escribirla de forma tan sencilla como

$$L_c \Phi = 1 \tag{V.11}$$

donde

$$L_c \Phi = S_0(E) \Phi(E) - \sum_j \sum_{+,-} S_{j\pm}(k) \Phi(E \pm \hbar\omega_j) \tag{V.12}$$

siendo $S_0(E)$ la suma de las contribuciones "in" y "out" de todos los procesos de dispersión elásticos y las contribuciones "out" de los inelásticos. El segundo término representa la contribución "in" de todos los procesos inelásticos presentes.

En el caso de que no se considere ningún proceso inelástico la solución de esta ecuación resulta ser sencillamente:

$$\Phi(E) = [S_0(E)]^{-1} \tag{V.13}$$

y la función de distribución completa como

$$f(\vec{k}) = f_0(E) - \frac{e\hbar\epsilon}{m^*} k \cos \theta \frac{\partial f_0}{\partial E} [S_0(E)]^{-1} \tag{V.14}$$

Esta solución se conoce normalmente como aproximación del tiempo de relajación, en la cual el término de colisión se puede escribir como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\frac{f - f_0}{\tau(E)} \quad (\text{V.15})$$

donde $\tau(E) = \Phi(E)$ y que implica que la función de distribución tenderá a la de equilibrio (se relaja), después que desaparezca la perturbación, con un tiempo constante $\tau(E)$ determinado por los procesos de colisión.

Sin embargo, si en problema estudiado interviene algún mecanismo de dispersión inelástico hay que emplear métodos numéricos para resolver la ecuación V.11-12. Los métodos más conocidos son el método variacional, el método de la matriz, el método iterativo y el método de Monte Carlo. En este trabajo se ha utilizado el método iterativo para calcular la movilidad de arrastre en el InSe, vista la necesidad de tener en cuenta la dispersión por fonones ópticos polares, como veremos en el capítulo siguiente, en el que se exponen y discuten los resultados. La exposición de este método, así como el programa desarrollado para calcular la movilidad, aparece como apéndice del capítulo siguiente.

Por último solo nos queda dar una expresión para la movilidad de deriva o arrastre, μ_d , que es el parámetro cinético de expresión más sencilla. Ya que la densidad de corriente en un semiconductor está relacionada con este parámetro cinético a través de la relación:

$$\vec{J} = en \mu_d \epsilon \quad (\text{V.16})$$

tendremos que la expresión de la movilidad será:

$$\mu_d = -\frac{2e}{3m^*} \frac{\int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} \Phi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE}{\int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} f_0 dE} \quad (\text{V.17})$$

que no es más que el valor promedio de la función $\Phi(E)$, función que en el caso general hemos de calcular por métodos numéricos, salvo en la

aproximación del tiempo de relajación en que dicha función no es más que dicho tiempo.

Para cualquier ulterior aclaración o ampliación de esta sección se puede consultar los libros de Nag [1980], Seeger [1982] o Kiréev [1975]

V.2. ELECTRONES TRIDIMENSIONALES: DISPERSION

V.2.1. PROBABILIDADES DE DISPERSION

En esta sección se ha seguido el desarrollo y notación del libro sobre transporte en semiconductores compuestos de Nag [1980], al cual nos remitimos en caso de cualquier aclaración o ampliación del resumen que ahora detallamos.

Cuánticamente entendemos por probabilidad de dispersión de una partícula por un centro dispersor dado como la probabilidad de transición por unidad de tiempo del estado inicial $(E_{\vec{k}}, \vec{k})$ de esa partícula, al estado final $(E_{\vec{k}'}, \vec{k}')$, cuya expresión matemática es la conocida regla de oro de Fermi:

$$T_{\vec{k}, \vec{k}'} = \frac{2\pi}{h} |M(\vec{k}, \vec{k}')|^2 \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}) \quad (\text{V.18})$$

donde

$$M(\vec{k}, \vec{k}') = \langle \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) | \Delta V | \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \quad (\text{V.19})$$

siendo ΔV el potencial dispersor. Para fonones el argumento de la delta de Dirac debe contener además la energía del modo fonónico absorbido o emitido, es decir, incluir el término $\pm \hbar \omega_{\vec{q}}$.

Expresada de esta forma, resulta inabordable su cálculo, a menos que empecemos a desmenuzarla. En primer lugar, el potencial lo podemos siempre escribir como una expansión en términos de Fourier

$$\Delta V = \int A(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{q} = \sum_{\vec{q}} A(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (\text{V.20})$$

lo que hace que podamos escribir los elementos de matriz como

$$M(\vec{k}, \vec{k}') = A(|\vec{k}' - \vec{k}|) I(\vec{k}, \vec{k}') \quad (\text{V.21})$$

donde

$$I(\vec{k}, \vec{k}') = \int_{\Omega} U_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) U_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{V.22})$$

ya que las funciones de onda electrónicas, $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r})$, son funciones de Bloch.

Para la interacción electrón-fonón, como el potencial tenemos que escribirlo como

$$\Delta V = \sum_{\mathbf{q}} A(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} - a_{\mathbf{q}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \right] \quad (\text{V.23})$$

para tener en cuenta la absorción o emisión de fonones, y la función de ondas del sistema ahora es el producto de la función de Bloch por la función de ondas del fonón, tendremos que el elemento de matriz se expresará como

$$M(\vec{k}, \vec{k}') = A(|\vec{k}' - \vec{k}|) \left(n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right)^{1/2} I(\vec{k}, \vec{k}') \quad (\text{V.24})$$

siempre que las funciones de onda de fonón $\phi_{n, \vec{q}}$ sean ortonormales.

Siendo así, tenemos el problema separado en dos: hallar la transformada de Fourier del potencial $A(\vec{q})$ y calcular la integral de solapamiento I. Sin embargo, si las bandas de energía son parabólicas, podemos suponer que $U_{\vec{k}} = U_{\vec{k}'}$, y, como estas funciones están normalizadas sobre la celdilla unidad, la integral queda reducida a 1.

La probabilidad de dispersión se puede hallar como la integral en \vec{k}' de la probabilidad de transición (expresión 1), ya que hemos de sumar para todos los posibles estados a los que puede ser dispersado el electrón, que inicialmente estaba en el estado \vec{k} :

$$S(\vec{k}) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \frac{2\pi}{h} |M(\vec{k}, \vec{k}')|^2 \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}) d\vec{k}' \quad (\text{V.25})$$

Además, el elemento de matriz de la transición se reducirá a

$$|M(\vec{k}, \vec{k}')|^2 = [A(|\vec{k}' - \vec{k}|)]^2 \quad (\text{V.26})$$

o bien

$$|M(\vec{k}, \vec{k}')|^2 = [A(|\vec{k}' - \vec{k}|)]^2 \left(n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (\text{V.27})$$

si se trata, por ejemplo, de dispersión por impurezas (V.26) o dispersión por fonones (V.27) y para el caso de bandas de energía parabólicas.

V.2.2. MECANISMOS DE DISPERSION

Como dijimos en la sección 1.3, los mecanismos de dispersión que se habían tenido en cuenta hasta ahora en los cálculos de movilidad en el InSe eran tres: dispersión por impurezas ionizadas, dispersión por impurezas neutras y dispersión por fonones ópticos no polares (concretamente con el modo A'_1). Como argumentaremos en el capítulo siguiente, también podrá ser importante la dispersión por fonones polares, en base a los últimos resultados publicados sobre el estudio de la anchura de la línea de resonancia ciclotrónica [Howell *et al.*, 1989]. Así, serán solamente estos cuatro los que trataremos, sin llegar a hacer una deducción detallada de la probabilidad de dispersión, ya muy estudiada por diferentes autores (ver por ejemplo los libros sobre transporte electrónico de Nag [1980] y de Seeger [1982], la revisión de Fivaz y Schmid sobre dispersión por fonones no polares [Fivaz & Schmid, 1976] o la de Chattopadhyay y Queisser [1981] sobre dispersión por impurezas ionizadas).

i) Dispersión por impurezas ionizadas

La aproximación más conocida y utilizada en la literatura es la de Brooks-Herring (ver, por ejemplo, [Chattopadhyay & Queisser, 1981]), en la que se supone que un electrón dado es dispersado por un potencial de tipo Yukawa, es decir, un potencial coulombiano, creado por la impureza ionizada, apantallado por los electrones libres presentes en el semiconductor homogéneo:

$$\Delta V(\vec{r}) = \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon r} e^{-r/\lambda} \quad (V.28)$$

donde λ es el parámetro de apantallamiento, cuya expresión para semiconductores no degenerados y extrínsecos (de tipo n) es

$$\lambda^{-2} = \frac{e^2 n}{\epsilon K T} \quad (V.29)$$

después de hacer algunas aproximaciones en la ecuación de Poisson para los electrones libres en el semiconductor.

La transformada de Fourier de este potencial es sencillamente

$$|A(|\vec{k} - \vec{k}'|)| = \frac{Z e^2}{\Omega \epsilon} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + \lambda^{-2}} \quad (\text{V.30})$$

con la que ya podemos obtener la probabilidad de transición, acudiendo a las ecuaciones V.18-19-21:

$$S_{\text{imp}}(\vec{k}) = \frac{Z^2 e^4}{4 \pi^2 \epsilon^2 \hbar} N_I \int \frac{\delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'})}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + \lambda^{-2}} d\vec{k}' \quad (\text{V.31})$$

que con la elección de coordenadas que hicimos en la sección V.1 (gráfico V.1), resulta ser:

$$S_{\text{imp}}(k) = \frac{Z^2 e^4 m^*}{8 \pi \epsilon^2 \hbar^3} N_I k^3 \frac{b^2}{2(b+1)} \quad (\text{V.32})$$

$$b = 4 k^2 \lambda^2$$

También podemos calcular de forma inmediata la suma de las probabilidades "in+out" que, como proceso elástico que es este mecanismo, era la que nos hacía falta para incluirla en el cálculo de la movilidad de arrastre. Si comparamos la ecuación V.10 de la sección anterior con la V.31, vemos que sólo hay que incluir en el numerador del integrando un factor $(1 - \cos\beta)$ en lugar de 1 como en esta última ecuación, resultando entonces:

$$S_{\text{imp}}(\text{out+in}, k) = \frac{Z^2 e^4 m^*}{8 \pi \epsilon^2 \hbar^3} N_I k^3 \left(\ln(1+b) - \frac{b}{b+1} \right) \quad (\text{V.32})$$

que no es más que la inversa del conocido tiempo de relajación de Brooks-Herring, que vimos sí tenía sentido hablar de esta aproximación en todo proceso elástico.

ii) Dispersión por impurezas neutras

A bajas temperaturas existe una gran proporción de átomos de impureza que no están ionizados. Estas impurezas neutras no producen ningún potencial de moderado largo alcance como el debido a impurezas ionizadas u otros mecanismos de dispersión. Sin embargo, un electrón que pase a una distancia suficientemente corta del átomo neutro puede interactuar con éste, y su vector de onda puede cambiar, a través de un

proceso en el que el electrón libre se intercambia con el que estaba ligado a la impureza. La expresión más conocida para este tipo de dispersión es la de Erginsoy [1950]:

$$S_{\text{neu}}(\mathbf{k}) = S_{\text{neu}}(\text{out+in}, \mathbf{k}) = \frac{m^* e^2}{80 \pi \epsilon \hbar^2 N_{\text{I}}} \quad (\text{V.33})$$

que predice una probabilidad de dispersión independiente de la energía. La forma exacta de este tipo de dispersión debería contener una variación con la naturaleza atómica de la impureza, o el efecto de la degeneración a muy baja temperatura. Ello hace que no se haya llegado a una conclusión definitiva y menos a una expresión tan operativa como la de Erginsoy, que es la que más se ha utilizado y se sigue utilizando, siempre que no se conozca tan exhaustivamente un material como para poder considerar refinamientos muy precisos, cosa que raramente ocurre.

iii) Dispersión por fonones ópticos polares

La energía de los fonones ópticos es comparable a la de los electrones a temperaturas ordinarias. Es decir, las temperaturas equivalentes de éstos en la mayoría de los semiconductores están en el rango entre 150 y 500 K. En este caso, no podemos despreciar la energía de los fonones en comparación a la de los electrones, y debemos considerar que la colisión es inelástica. Normalmente, se supone que la frecuencia del fonón óptico es constante con q , ya que la variación de aquélla es muy lenta y el cambio de q en una colisión es pequeño. Así, trataremos ω_p y el número de ocupación de fonones ópticos polares, n_p , como constantes y aplicaremos el mismo procedimiento que antes para el cálculo de la integral en la probabilidad de dispersión.

El potencial de la dispersión se suele escribir como [Nag, 1980]:

$$\Delta V(\vec{r}) = - \frac{u(\vec{r}) e \omega_p}{q} \left[\frac{\rho^*}{\Omega \epsilon_0} \left(\frac{1}{\kappa_{\infty}} - \frac{1}{\kappa_0} \right) \right] \quad (\text{V.34})$$

$$q = |\vec{k} - \vec{k}'|$$

donde $u(\vec{r})$ representa el desplazamiento atómico, ω_p la frecuencia de vibración del modo óptico polar, κ_{∞} y κ_0 son las constantes dieléctricas a alta frecuencia y estática, respectivamente, y ρ^* la masa reducida del modo de vibración, que no coincide normalmente con la densidad del material.

La amplitud de la transformada de Fourier de este potencial resulta ser, teniendo en cuenta que elemento de matriz toma la expresión V.27,

$$A(|\vec{k} - \vec{k}'|) = \frac{e}{q} \left(\frac{1}{\kappa_\infty} - \frac{1}{\kappa_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar \omega_p}{\Omega \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} S_c(q, \lambda) \quad (V.35)$$

donde hemos incluido $S_c(q, \lambda)$, que es el factor debido al apantallamiento por los electrones libres, igual a

$$S_c(q, \lambda) = \frac{q^2}{q^2 + \lambda \cdot 2} \quad (V.36)$$

y que se puede despreciar en la mayoría de los casos, puesto que su influencia es mínima hasta concentraciones muy elevadas.

En este caso la probabilidad de dispersión nos queda como la integral

$$S_{op}(\vec{k}) = \frac{e^2 \omega_p}{8 \pi^2 \epsilon_0} \left[\frac{1}{\kappa_\infty} - \frac{1}{\kappa_0} \right] \sum_{+,-} \left(n_p + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \times \int \frac{|\vec{k} - \vec{k}'|^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + \lambda^{-2}} \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'} \pm \hbar \omega_p) d\vec{k}' \quad (V.37)$$

donde $n_p = [\exp(\hbar \omega_p / KT) - 1]^{-1}$ es el número de ocupación de fonones, en este caso polares. La suma está extendida a los signos más y menos, para tener en cuenta los procesos de absorción y emisión de fonones. La expresión final quedará como

$$S_{op}(k) = \frac{\sqrt{2m^*} (\hbar \omega_p)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^2 k^2} \alpha \sum_{+,-} k_\pm F_{op\pm}(k, \lambda) \left(n_p + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (V.38)$$

donde α la constante de Fröhlich, definida como

$$\alpha = \frac{e^2 \omega_p}{4 \pi \hbar \epsilon_0} \left[\frac{1}{\kappa_\infty} - \frac{1}{\kappa_0} \right] \sqrt{\frac{m^*}{2 \hbar \omega_p}} \quad (V.39)$$

y la función $F_{op\pm}(k, \lambda)$ es la integral

$$F_{op\pm}(k,\lambda) = \int_{-1}^{+1} \frac{1 + \left(\frac{k\pm}{k}\right)^2 - 2\frac{k\pm}{k}x}{\left[1 + \left(\frac{k\pm}{k}\right)^2 - 2\frac{k\pm}{k}x + \left(\frac{1}{k\lambda}\right)^2\right]^2} dx \quad (V.40)$$

siendo k_{\pm} los vectores de onda correspondientes a las energías $E \pm \hbar\omega_p$.

Ahora solo nos falta encontrar las expresiones de las probabilidades de dispersión "in" y "out". Teniendo en cuenta el proceso seguido hasta aquí y la ecuación V.5 de la sección V.1, esta última puede expresarse como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = -\frac{e\hbar\varepsilon}{m^*KT} k\cos\theta f_0(E)[1-f_0(E)] \times \quad (V.41)$$

$$\times [\Phi(E)S_{op}(out,k) - \Phi(E+\hbar\omega_p)S_{op}(in_+,k) - \Phi(E-\hbar\omega_p)S_{op}(in_-,k)]$$

donde

$$S_{op}(out,k) = \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^2} \frac{(\hbar\omega_p)^{\frac{3}{2}}}{k^2} \alpha \times \quad (V.42)$$

$$\times [k_+ n_p F_{op}(out_+,k,\lambda) + H(E-\hbar\omega_p) k_- (n_p+1) F_{op}(out_-,k,\lambda)]$$

$$S_{op}(in_+,k) = \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^2} \frac{(\hbar\omega_p)^{\frac{3}{2}}}{k^2} \alpha [k_+ n_p F_{op}(in_+,k,\lambda)]$$

$$S_{op}(in_-,k) = \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^2} \frac{(\hbar\omega_p)^{\frac{3}{2}}}{k^2} \alpha [H(E-\hbar\omega_p) k_- (n_p+1) F_{op}(in_-,k,\lambda)]$$

son las probabilidades de dispersión buscadas, en las que aparece la función unidad de Heaviside, $H(E-\hbar\omega_p)$, para tener en cuenta que no puede haber emisión de fonones si la energía del electrón es menor que la del fonón. Las funciones $F_{op}(out_{\pm},k,\lambda)$ coinciden con la definida en la ecuación V.40, mientras que $F_{op}(in_{\pm},k,\lambda)$ difieren de aquella en que hay que añadir un factor x en el integrando. Tales funciones tienen una expresión analítica sencilla, aunque larga,

$$F_{op}(out_{\pm}, k, \lambda) = -2 \frac{A-C}{A^2-B^2} + \frac{1}{B} \ln \frac{A+B}{A-B} \quad (V.43)$$

$$F_{op}(in_{\pm}, k, \lambda) = \frac{2}{B} + \frac{2A}{B} \frac{A-C}{A^2-B^2} + \frac{C-2A}{B^2} \ln \frac{A+B}{A-B}$$

donde

$$C = 1 + \left[\frac{k_{\pm}}{k} \right]^2$$

$$B = -2 \frac{k_{\pm}}{k}$$

$$A = C + \frac{1}{k^2 \lambda^2}$$

Si despreciamos el efecto del apantallamiento, como ocurre para concentraciones no demasiado elevadas ($< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), desaparecen el primer y segundo término de las dos funciones anteriores, respectivamente.

iv) Dispersión por fonones ópticos no polares

Para este mecanismo el potencial asociado a la dispersión es

$$\Delta V = D_0 u(\vec{r}) S_c(q, \lambda) \quad (V.44)$$

donde D_0 es la constante del potencial de deformación del fonón óptico no-polar. La amplitud de la transformada de Fourier es, de forma análoga al caso de los fonones polares,

$$A\left(\left|\vec{k} - \vec{k}'\right|\right) = D_0 \left(\frac{\hbar}{2\Omega \rho^* \omega_h} \right)^{\frac{1}{2}} S_c(q, \lambda) \quad (V.45)$$

donde ahora ω_h es la frecuencia de vibración del fonón óptico homopolar. Siguiendo el mismo procedimiento que con los polares, llegamos a que la probabilidad de dispersión se puede escribir como

$$S_{oh}(k) = \sqrt{\frac{\hbar \omega_h}{2m^*}} g^2 \sum_{+,-} k_{\pm} F_{oh\pm}(k, \lambda) \left(n_h + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (V.46)$$

donde n_h es ahora el número de ocupación de fonones ópticos homopolares y g^2 es la constante de acoplamiento electrón-fonón, cuya expresión es

$$g^2 = \frac{D_0^2 m^{3/2}}{2\sqrt{2} \pi \hbar \rho^* (\hbar\omega_h)^{3/2}} \quad (V.47)$$

y la función $F_{oh\pm}(k,\lambda)$ es ahora

$$F_{oh\pm}(k,\lambda) = \int_{-1}^{+1} \frac{\left[1 + \left(\frac{k_{\pm}}{k}\right)^2 - 2\frac{k_{\pm}}{k}x\right]^2}{\left[1 + \left(\frac{k_{\pm}}{k}\right)^2 - 2\frac{k_{\pm}}{k}x + \left(\frac{1}{k\lambda}\right)^2\right]^2} dx \quad (V.48)$$

La dispersión por fonones ópticos homopolares es también un proceso inelástico y se puede aplicar las expresiones deducidas para el caso polar, salvo la diferencia en las constantes y en la función F empleada. Sin embargo, su contribución resulta importante, normalmente, en un rango de temperaturas en el que la energía térmica de los electrones es bastante superior a la del fonón, con lo que se puede considerar elástico y utilizar la aproximación del tiempo de relajación. En este caso, $\tau^{-1} = S_{oh}(\text{out},k,\lambda)$, donde

$$S_{oh}(\text{out},k) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_h}{2m^*}} g^2 \times \left[k_+ n_h F_{oh}(\text{out}_+,k,\lambda) + H(E-\hbar\omega_h) k_- (n_h+1) F_{oh}(\text{out}_-,k,\lambda) \right] \quad (V.49)$$

y la función $F_{oh\pm}(k,\lambda)$ toma la forma (resolviendo la integral V.48),

$$F_{oh}(\text{out}_{\pm},k,\lambda) = 2 \left\{ 1 + \frac{(A-C)^2}{A^2-B^2} + \frac{C-A}{B} \ln \frac{A+B}{A-B} \right\} \quad (V.50)$$

donde las constantes A , B y C tienen la misma expresión que antes. En el caso de que despreciemos el efecto del apantallamiento, esta función es igual a 2, mientras que para los polares dependía de la relación k_{\pm}/k .

V.3. ELECTRONES BIDIMENSIONALES

Por electrones dinámicamente bidimensionales debemos entender que tales electrones tienen niveles de energía cuantificados en una dimensión espacial dada, siendo libres en las otras dos. Por tanto, el vector de onda \vec{k} será un buen número cuántico para estas dos dimensiones, pero no para la tercera. La extensión de la función de ondas de los electrones en la tercera dimensión nos aparta de la bidimensionalidad estricta, además de que los campos electromagnéticos tampoco están confinados a un plano.

Los sistemas bidimensionales más comúnmente estudiados son los que aparecen en hetero-estructuras, siendo los ejemplos más conocidos los portadores confinados en la vecindad de uniones entre aislantes y semiconductores, entre diferentes semiconductores y entre el vacío y el Helio líquido. Otros sistemas, tales como compuestos laminares, grafito intercalado y películas delgadas, también muestran carácter bidimensional.

V.3.1. PROPIEDADES PARTICULARES DEL GAS BIDIMENSIONAL

Densidad de estados

En un espacio n-dimensional, la densidad de estados en el espacio del vector de onda \vec{k} es $(2\pi)^{-n}$, por lo que la densidad de estados electrónicos bidimensional, por unidad de área y de energía, será

$$D(E) = \frac{2}{(2\pi)^2} 2\pi k \frac{dk}{dE} \quad (V.51)$$

Si el espectro de energía de tales electrones es

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (V.52)$$

donde m^* es la masa efectiva, supuesta isótropa, se obtiene

$$\begin{aligned} D(E) &= \frac{m^*}{\pi \hbar^2} & E > E_0 \\ &= 0 & E < E_0 \end{aligned} \quad (V.53)$$

La densidad de estados es, por tanto, discontinua (en ausencia de desorden o ensanchamiento de los niveles) y constante para energías superiores a E_0 , pudiendo existir tantas discontinuidades como niveles excitados.

El número de electrones por unidad de área en el cero absoluto será

$$n_s = \sum_i \frac{m^*}{\pi \hbar^2} (E_F - E_i) \quad (V.54)$$

mientras que a una temperatura T vale

$$n_s = \sum_i \frac{m^* K T}{\pi \hbar^2} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_i}{K T}\right) \right] \quad (V.55)$$

siempre que la degeneración de todos los niveles sea la misma e igual a 1. E_F es la energía del nivel de Fermi, E_i la energía del i -ésimo estado y la suma está extendida a todos ellos.

Polarizabilidad y apantallamiento

Una de las propiedades más importantes de un gas bidimensional es su respuesta a campos electromagnéticos. Supongamos el caso más simple: respuesta a un campo electrostático débil que varía lentamente con la posición, y que el gas electrónico está confinado a una lámina de grosor cero en $z = 0$, rodeada por un medio homogéneo de constante dieléctrica ϵ .

El potencial electrostático producido por una fuente externa de carga estará determinado por la ecuación de Poisson:

$$\nabla(\epsilon \nabla \phi) = -\rho \quad (V.56)$$

donde $\rho = \rho_{\text{ext}} + \rho_{\text{ind}}$ es la suma de la densidades de carga externa e inducida, respectivamente. En el presente caso, la densidad de carga inducida en un punto \vec{r} en el plano $z = 0$ es una función que solo depende del potencial local visto por los electrones:

$$\rho_{\text{ind}} = -e \left[n_s(\bar{\phi}) - n_s(0) \right] \delta(z) \quad (V.57)$$

donde $\bar{\phi} = \phi(\vec{r}, 0)$ es el valor del potencial electrostático en \vec{r} promediado sobre la distribución electrónica en z . Este potencial va a correr los niveles de

energía en una cantidad $-e\bar{\phi}$, así como en una cantidad $e\bar{\phi}$ la separación entre el mínimo de la banda de conducción y el nivel de Fermi. Como estamos considerando un potencial débil, podremos linealizar la ecuación anterior:

$$\rho_{\text{ind}} = -e \bar{\phi}(\vec{r}) \frac{dn_s}{d\phi} \delta(z) = -e^2 \bar{\phi}(\vec{r}) \frac{dn_s}{dE_F} \delta(z) \quad (\text{V.58})$$

con la que podremos reescribir la ecuación de Poisson como

$$\nabla(\epsilon \nabla \phi) - 2 \epsilon q_s \bar{\phi}(\vec{r}) \delta(z) = -\rho_{\text{ext}} \quad (\text{V.59})$$

donde q_s es un parámetro de apantallamiento, definido por

$$q_s = \frac{e^2}{2\epsilon} \frac{dn_s}{dE_F} \quad (\text{V.60})$$

que en caso simple de la densidad de estados V.53 y suponiendo que sólo la sub-banda de energía más baja está ocupada, se puede expresar como

$$q_s = \frac{e^2 n_s}{2\epsilon} \left\{ \left[1 + \exp\left(\frac{E_0 - E_F}{KT}\right) \right] \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_0 - E_F}{KT}\right) \right] \right\}^{-1} \quad (\text{V.61})$$

En el caso de apantallamiento lineal en un medio homogéneo tridimensional, la solución de la ecuación de Poisson para una carga externa puntual en el origen era un potencial tipo Yukawa (expresión V.28). En el caso bidimensional, el potencial se puede expresar como una expansión de Fourier-Bessel de la forma

$$\phi(\vec{r}, z) = \int_0^{\infty} q A_q(z) J_0(qr) dq \quad (\text{V.62})$$

donde J_0 es la función de Bessel de orden 0 y $A_q(z)$ es una función de q y z , cuyo valor promedio sobre la distribución electrónica es $\bar{A}_q = A_q(0)$, si ésta es de tipo δ .

La solución de la ecuación V.59, expresada en función de los coeficientes del desarrollo de Fourier-Bessel, para una carga externa puntual de valor Ze en $r = 0, z = z_0 \leq 0$ nos da

$$\bar{A}_q = \frac{Ze}{4\pi \epsilon} \frac{e^{qz_0}}{q + q_s} \quad (\text{V.63})$$

La expresión V.63 también se podría expresar como

$$\tilde{A}_q = \frac{Ze}{4\pi \epsilon(q)} \frac{e^{qz_0}}{q} \quad (V.64)$$

donde $\epsilon(q)$ es la función dieléctrica definida como

$$\epsilon(q) = \epsilon \left(1 + \frac{q_s}{q} \right) \quad (V.65)$$

y que se puede deducir de la expresión de la polarizabilidad del gas electrónico confinado en un plano (ver [Ando *et al.*, 1982]). Este resultado, que aplicaremos más tarde, es interesante, ya que la expresión V.64 no es más que la transformada de Fourier en dos dimensiones del potencial debido a una carga puntual en un medio de constante dieléctrica $\epsilon(q)$.

Por otra parte, si la distribución de carga electrónica no está confinada a un plano, sino a una región de espesor pequeño, pero distinto de cero, la expresión para tales coeficientes diferirá tanto más cuanto mayor sea esta zona de confinamiento [Stern & Howard, 1967; Ando *et al.*, 1982].

Si llamamos $\zeta_i(z)$ a la función de ondas que caracteriza a un electrón confinado en dicha zona, el potencial efectivo $V_{ee}(q)$ de la interacción electrón-electrón deberá ser promediado utilizando esta función de ondas, quedando como

$$V_{ee}(q) = \frac{e^2}{2 \epsilon} \frac{F(q)}{q} \quad (V.66)$$

En este potencial, el primer factor es la componente de Fourier del potencial de interacción entre electrones confinados en un plano, inmerso en un medio de constante dieléctrica ϵ , y que es el que nos determina la expresión V.65 para $\epsilon(q)$, mientras que el segundo es el factor de forma de la interacción, hallado mediante el promediado con la función de ondas:

$$F(q) = \int_0^{\infty} \zeta_i(z) \zeta_i(z') \exp[-q|z-z'|] dz' \quad (V.67)$$

que nos modifica la expresión V.65 a la forma

$$\epsilon(q) = \epsilon \left(1 + \frac{q_s F(q)}{q} \right) \quad (V.68)$$

V.3.2. SUB-BANDAS DE ENERGIA BIDIMENSIONALES

Nuestro objetivo es calcular los niveles de energía y las funciones de onda de los electrones cuasi bidimensionales, confinados en zonas de inversión o de acumulación en semiconductores. Para ello es necesario hacer una serie de hipótesis simplificadoras:

- i) Aproximación de Hartree, en la que cada electrón se mueve en el potencial promedio producido por todos los electrones, despreciando los efectos de la interacción entre muchos cuerpos.
- ii) Aproximación de la masa efectiva, en la que soslayamos la estructura microscópica del semiconductor.
- iii) Existencia de una barrera de potencial en $z = 0$, suficientemente elevada como para suponer que la función de ondas se hace cero en ese punto.

Con estas hipótesis podremos expresar la energía cinética del electrón como

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_{\perp}^*} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (V.69)$$

en el plano $z = 0$, y la energía potencial como una función de z , $V(z)$. De esta manera, la función de ondas se podría escribir como

$$\Psi(x,y,z) = \zeta_i(z) \exp(i k_1 x + i k_2 y) u(R) \quad (V.70)$$

compuesta de una función de Bloch, que depende de la dirección radial en el plano $z = 0$, un factor en forma de onda plana, que representa el movimiento libre de los electrones en dicho plano, y un factor dependiente de z , que nos caracterizará la estructura de la sub-bandas bidimensionales. La ecuación que satisface esta función de ondas es

$$\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}} \frac{d^2 \zeta_i}{dz^2} + [E_i - V(z)] \zeta_i(z) = 0 \quad (V.71)$$

sujeta a las condiciones límite de que $\zeta_i \rightarrow 0$ para $z = 0$ y $z \rightarrow \infty$.

El potencial $V(z)$ va a depender de cómo se ha originado la zona bidimensional. Por ejemplo, imaginemos una hetero-unión entre dos semiconductores de distinto gap y de tipo n, como la de la figura V.2. En este ejemplo tenemos una zona de acumulación de electrones y una zona de

inversión en la que la banda de conducción cruza el nivel de Fermi, originando la zona bidimensional. Normalmente, la solución de la ecuación V.71 se ha hecho mediante el método variacional [Ando et al., 1982], en el que se supone que la función de ondas de la sub-banda de más baja energía es

$$\zeta_i(z) = \sqrt{\frac{b^3}{2}} z e^{-\frac{b z}{2}} \quad (V.72)$$

donde b es el parámetro variacional, que habremos de calcular haciendo mínima la energía total por electrón, teniendo en cuenta que solo hay que contar una vez la interacción electrón-electrón:

$$\frac{E}{N} = \langle T \rangle + \frac{1}{2} \langle V_s \rangle \quad (V.73)$$

Supongamos que V_s está determinado fundamentalmente por la carga total de los electrones bidimensionales, en la zona espacial en la que éstos están confinados. La zona de acumulación, con esta hipótesis, sólo afectaría a la hora de fijar las energías de las sub-bandas respecto al mínimo de la banda de conducción.

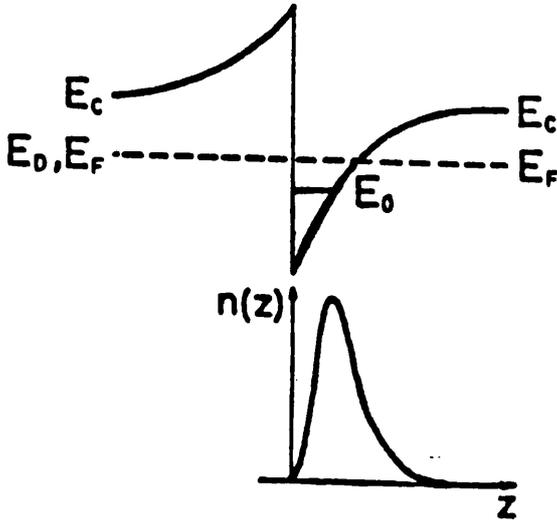


FIGURA V.2. Esquema de bandas en un modelo basado en la discontinuidad de la banda prohibida.

Siendo así, la densidad de carga en la zona de interés resulta ser:

$$\rho(z) = -e n_s |\zeta_i(z)|^2 = -e n_s \frac{b^3}{2} z^2 e^{-b z} \quad (V.74)$$

con la cual podremos resolver la ecuación de Poisson en la dirección z y encontrar la forma del la energía potencial buscada:

$$V_s(z) = -e\phi(z) = \frac{e^2 n_s}{2\epsilon b} \left[6 - e^{-bz} (b^2 z^2 + 4bz + 6) \right] \quad (V.75)$$

donde se han tenido en cuenta las condiciones límite:

$$-\left. \frac{d\phi}{dz} \right|_{z=0} = \frac{en_s}{\epsilon} \quad \text{y} \quad \phi(0) = 0 \quad (V.76)$$

Contando ya con esta expresión podremos hallar los promedios requeridos en la ecuación V.76, que resultan ser

$$\langle T \rangle = \frac{\hbar^2 b^2}{8m_{||}} \quad (V.77)$$

$$\langle V_s \rangle = \frac{33}{16} \frac{e^2 n_s}{\epsilon b}$$

De la minimización de la energía total V.73 encontramos, finalmente, el valor de b

$$b = \left[\frac{33}{8} \frac{e^2 n_s m_{||}}{\epsilon \hbar^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (V.78)$$

y de la energía de la primera sub-banda, medida respecto al origen de potenciales, fijado en $z = 0$,

$$E_0 = \langle T \rangle + \langle V_s \rangle = \frac{5}{8} \frac{\hbar^2 b^2}{m_{||}} \quad (V.79)$$

en la que ya no hay que tener en cuenta la duplicidad de la interacción electrón-electrón. Esta energía está medida respecto al fondo del pozo de potencial. Para conocer la "energía de ionización" de las sub-bandas habría que calcular la diferencia entre la energía del mínimo de la banda de conducción y E_0 o, lo que es lo mismo, la diferencia entre la profundidad del pozo de potencial, dada por V.75 en $z \rightarrow \infty$ y E_0 :

$$E_i = V_B - E_0 = V_s(\infty) - E_0 = \frac{3e^2 n_s}{\epsilon b} - E_0 = \frac{9}{88} \frac{\hbar^2 b^2}{m_{||}} \quad (V.80)$$

Si se incluye en $\phi(z)$ un término atractivo, proveniente de una carga eN^+ en $z = 0$, no compensada, como $-eN^+z/\epsilon$, se obtiene una expresión similar para b :

$$b = \left[4 \frac{e^2 n^* m_{||}}{\epsilon \hbar^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{con} \quad n^* = \frac{33}{32} n_s + 3N^+ \quad (V.81)$$

El efecto, por tanto, sería el de disminuir la anchura de la zona donde están confinados los electrones y aumentar la energía de la sub-banda, medida respecto al fondo. Para calcular en este caso la energía de ionización debemos tener en cuenta que, al no ser neutra la zona bidimensional, los electrones excitados a la banda de conducción formarán una zona de acumulación clásica, extendiéndose en una longitud de Debye, cuyo potencial se puede expresar como:

$$V_{ac}(z) = E_C - [E_C - V_s(L_s)] \exp\left[-\frac{z - L_s}{L_D}\right] \quad (V.82)$$

donde se ha tenido en cuenta que $V_{ac}(z)$ tiene que tender a E_C para $z \rightarrow \infty$, así como las condiciones de continuidad del potencial y su derivada en L_s , distancia para la cual el término exponencial en la ecuación V.75 puede considerarse despreciable (por ejemplo, del orden de $5/b$) o, de otra forma, cuando el nivel de Fermi corta la curva del potencial V.75 modificado con el término lineal en z , que es potencial creado por la carga no compensada.

V.3.3. MECANISMOS DE DISPERSION

Las técnicas de cálculo de las propiedades de transporte de electrones en dos dimensiones son muy similares a las utilizadas en los problemas tridimensionales. La diferencia fundamental radica en que ahora la simetría que debemos emplear es cilíndrica, mientras que antes era esférica, y que después de hallar la transformada de Fourier, teniendo en cuenta esta simetría, hay que promediarla en la dirección del confinamiento mediante la función de ondas del electrón en la primera sub-banda. No consideraremos sub-bandas excitadas, pues ello complicaría notablemente el cálculo de los tiempos de relajación, de los diferentes procesos de dispersión involucrados, ya que habría que incluir los correspondientes tiempos para las dispersiones interbanda. La mayor parte de los mecanismos de dispersión presentes en sistemas bidimensionales, y de forma especial en la hetero-unión AlGaAs/GaAs, ya han sido discutido muchos autores, de entre los cuales podemos acudir al trabajo pionero de Stern & Howard [1967], al de Price [1981, 1982], que trata la dispersión por fonones acústicos, a la revisión y aplicación de los distintos mecanismos de dispersión que hace Walukiewicz *et al.* [1984] o a la revisión general sobre sistemas bidimensionales de Ando *et al.* [1982] de entre los cuales hemos entresacado las ideas fundamentales que vamos a resumir en este párrafo.

Al igual que con los electrones tridimensionales, los procesos de dispersión a estudiar serán la dispersión por fonones y por impurezas neutras e ionizadas. Hay que hacer una salvedad, y es que en la dispersión por fonones ópticos polares, habida cuenta de su gran energía, habría que incluir, en el tratamiento bidimensional, todas las sub-bandas de energía por encima del nivel de Fermi, que disten menos que la energía del fonón. Siendo así, la probabilidad de dispersión será la suma de todos los procesos intra e intersub-banda, lo que producirá un difuminado de las propiedades características del confinamiento de los electrones en sistemas bidimensionales, incluyendo la distribución de la densidad electrónica dentro tales zonas. Ello justificará el uso de la aproximación tridimensional (párrafo V.2.2) al caso bidimensional [Walukiewicz *et al.*, 1984].

Debemos señalar, por otra parte, que hemos abordado el cálculo del tiempo de relajación debido a la dispersión por impurezas neutras desde un punto de vista simplificador, ya que el problema es bastante complejo. De hecho no hay casi ningún trabajo en la bibliografía, y de entre ellos uno de los más completos es el de Takada [1979], que da una expresión demasiado

compleja para ser utilizada en un cálculo estimativo, que es lo que pretendemos aquí.

La existencia de sub-bandas implica que una parte de ellas (nosotros hemos supuesto que solo está ocupada la primera) están por debajo del nivel de Fermi, con lo que no se podrá emplear la función de distribución de Boltzmann, utilizada para electrones tridimensionales, sino la de Fermi-Dirac, la cual solo se empleaba en sistemas tridimensionales degenerados. Además, dada la simetría y características de nuestro sistema el promedio del tiempo de relajación resultará diferente [Ando *et al.*, 1982]:

$$\mu_{2D} = \frac{e}{m_{\perp}^*} \langle \tau_{2D} \rangle = \frac{e}{m_{\perp}^*} \frac{\int_0^{\infty} E \tau_{2D}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}{\int_0^{\infty} E \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE} \quad (V.83)$$

Dispersión por fonones ópticos no polares

Como ya hemos dicho, supondremos que solo está ocupada la primera sub-banda, con lo que la función de ondas del electrón la podremos escribir como (en base a las expresiones V.70 y 72):

$$\Psi_0 = C e^{i \vec{k}_s \cdot \vec{r}_s} \left(\frac{2}{b^3} \right)^{1/2} z e^{-\frac{bz}{2}} \quad (V.84)$$

donde \vec{k}_s , \vec{r}_s representan al vector de onda y al vector de posición en el plano perpendicular a z.

El hamiltoniano de la perturbación, escrito en segunda cuantificación, es

$$\Delta H = D_0 \left(\frac{\hbar}{2\rho^* \Omega \omega_h} \right)^{1/2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \left(a_{\vec{q}} + a_{-\vec{q}}^+ \right) \quad (V.85)$$

donde las constantes son las mismas que utilizábamos antes. Los elementos de matriz de la transición quedarán, después de integrar en z, como

$$\left| V_{\vec{k}_s \vec{k}'_s} \right|^{\pm} = D_0^2 \frac{\hbar \left[n_h + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right]}{\rho^* \Omega \omega_h} \frac{b^6}{[b^2 + q_z^2]^3} \delta(\vec{k}_s - \vec{k}'_s \mp \vec{q}_s) \quad (V.86)$$

donde el signo + corresponde al proceso de emisión y el - al de absorción. Los tiempos de relajación correspondientes serán

$$\begin{aligned}
 \left(\tau_{\vec{k}_s}^{\pm}\right)^{-1} &= \frac{2\pi}{h} \sum_{\vec{k}'_s, \vec{q}} \left|V_{\vec{k}_s, \vec{k}'_s}^{\pm}\right|^2 \delta\left(E_{\vec{k}_s} - E_{\vec{k}'_s} \mp h\omega_h\right) = \\
 &= \frac{2\pi}{h} \sum_{\vec{q}} \frac{D_0^2 h^2 \left[n_h + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\right]}{2\rho^* \Omega \omega_h} \frac{b^6}{\left[b^2 + q_z^2\right]^3} \delta\left(E_{\vec{k}_s} - E_{\vec{k}_s \pm \vec{q}_s} \mp h\omega_h\right) = \\
 &= \frac{2\pi}{h} \int \frac{b^6}{\left[b^2 + q_z^2\right]^3} dq_z \times \\
 &\times \int \frac{D_0^2 h^2 \left[n_h + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\right]}{2\rho^* \Omega \omega_h} \delta\left(E_{\vec{k}_s} - E_{\vec{k}_s \pm \vec{q}_s} \mp h\omega_h\right) \frac{dq_x dq_y}{4\pi^3}
 \end{aligned} \tag{V.87}$$

Estas integrales deben extenderse a la primera zona de Brillouin. Si llamamos I_1 a la integral en q_z y suponemos que las sub-bandas se extienden varios periodos cristalinos a lo largo del eje c , el límite superior de la integral será mucho más grande que b , y podremos sustituirlo por ∞ , quedando

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b^6}{\left[b^2 + q_z^2\right]^3} dq_z = b \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{du}{\left[1 + u^2\right]^3} = b \frac{3\pi}{8} \tag{V.88}$$

$u = q_z/b$

La integral en q_x y q_y ha sido calculada por Fivaz & Mooser [1967], en su apéndice I, obteniendo finalmente

$$\left(\tau_{\vec{k}_s}^{\pm}\right)^{-1} = b \frac{3\pi}{8} \frac{D_0^2 \left[n_h + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\right]}{\rho^* \Omega \omega_h} \frac{m_{\perp}^*}{h^2} \tag{V.89}$$

Según la definición de la constante de acoplamiento electrón 2D - fonón que dan esos autores, podremos escribir

$$g_{\text{var}}^2 = \frac{D_0^2 m_{\perp}^*}{4 \pi \rho^* \Omega \omega_h^2 \hbar^2} b \frac{3\pi}{8} = g_{2D}^2 \frac{b}{N_z} \frac{3\pi}{8} \quad (\text{V.90})$$

donde el subíndice "var" indica que se ha obtenido mediante la función de onda variacional del electrón 2D, g_{2D}^2 es la constante de acoplamiento definida por Fivaz y Mooser para un sistema bidimensional con simetría traslacional a lo largo del eje c, y N_z es el número de periodos de la red por unidad de longitud a lo largo de este eje. Vemos que esta constante de acoplamiento es proporcional al parámetro b, al igual que ocurre en la deducción de Price [1981, 1982] para fonones acústicos. De la misma forma, podemos deducir una relación simple como la V.88, entre g_{var}^2 y la constante electrón 3D - fonón, g^2 , definida en la sección anterior a través de la relación V.47, mucho más útil a efectos de comparación y cálculo, y que es

$$g_{\text{var}}^2 = \frac{3\pi}{8} \left[\frac{\hbar^2 b^2}{2m_{\perp}^* \hbar \omega_h} \right]^{1/2} g^2 \quad (\text{V.91})$$

Finalmente, podremos escribir el tiempo de relajación para fonones no polares como

$$\frac{1}{\tau_{2D}} = 4 \pi g_{\text{var}}^2 \omega_h \left[n_h + H(E - \hbar \omega_h) (n_h + 1) \right] \quad (\text{V.92})$$

donde H es la función paso de Heaviside y E la energía cinética del electrón para el movimiento en el plano $z = 0$.

Esta expresión es idéntica formalmente a la obtenida por Fivaz & Mooser [1967], excepto en la definición de la constante de acoplamiento, la cual varía con la temperatura a través de la variación de b con n_s .

Dispersión por impurezas ionizadas

La forma de proceder es completamente análoga al caso tridimensional, salvo que ahora habremos de tener en cuenta la nueva simetría y las función de ondas del electrón bidimensional, que caracteriza su movimiento a lo largo del eje z. La aproximación de Born para la inversa del

tiempo de relajación (probabilidad de dispersión) en esta nueva situación será:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{2\pi}{\hbar} N_i \sum_{\vec{k}'} \int_{-\infty}^{+\infty} |V_{\vec{q}}(z)|^2 (1 - \cos\beta) \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}) dz \quad (V.93)$$

donde N_i es la concentración de impurezas ionizadas, suponiendo que la distribución de éstas sea homogénea a lo largo de z , β sigue siendo el ángulo entre \vec{k} y \vec{k}' , $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$, $E_{\vec{k}} = \hbar^2/2m^*_{\perp}$ y $V_{\vec{q}}(z)$ es la transformada de Fourier del potencial de interacción electrón-impureza, después de promediado con la función de ondas V.72. La suma está extendida a todos los valores posibles de \vec{k}' , que son entre 0 y $|\vec{k}|$, para su módulo, y ángulo β cualquiera.

El potencial coulombiano de interacción lo podremos escribir como

$$V(r, |z-z'|) = \frac{e^2}{4\pi \epsilon \sqrt{r^2 + |z-z'|^2}} \quad (V.94)$$

donde z indica la posición de la impureza y z' la del electrón confinado. La transformada de Fourier se puede obtener de forma sencilla, pues las integrales que aparecen están tabuladas:

$$\begin{aligned} V_q(|z-z'|) &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} r dr d\varphi e^{-qr \cos\varphi} V(r, |z-z'|) = \\ &= \frac{e^2}{2\epsilon} \int_0^{\infty} \frac{J_0(qr) r dr}{\sqrt{r^2 + |z-z'|^2}} = \frac{e^2}{2\epsilon} \frac{e^{-q|z-z'|}}{q} \end{aligned} \quad (V.95)$$

Si suponemos que las impurezas están localizadas en una zona de longitud L por la izquierda de la zona bidimensional y los electrones en ésta localizados en $z' \geq 0$, tendremos que

$$\begin{aligned} V_q(z) &= \frac{e^2}{2\epsilon} \frac{e^{qz}}{q} \int_0^{\infty} e^{-qz'} |\zeta(z')|^2 dz' = \\ &= \frac{e^2}{4\epsilon(q)} \frac{b^3}{(b+q)^3} \frac{e^{qz}}{q} \end{aligned} \quad (V.96)$$

donde ya hemos cambiado la constante dieléctrica ϵ por la función $\epsilon(q)$ (expresión V.68), para tener en cuenta el apantallamiento del potencial coulombiano por los electrones bidimensionales. La función de forma $F(q)$ que aparece en la expresión de $\epsilon(q)$ ya la podemos calcular mediante su definición en V.67 y la función de ondas V.72, y vale

$$F(q) = \frac{b}{8(b+q)^3} [8b^2 + 9qb + 3q^2] \quad (V.97)$$

Finalmente, el tiempo de relajación queda como la integral

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{e^4 m^*_{\perp}}{4\pi \epsilon^2 \hbar^3} \frac{b^6 N_j}{k^2} \int_0^{2k} \frac{q [1 - e^{-qL}] dq}{[q + q_s F(q)]^2 (b+q)^6 \sqrt{4k^2 - q^2}} \quad (V.98)$$

donde hemos tenido en cuenta que el valor máximo de q es $2k$. A la vista de esta integral, no resoluble analíticamente, habremos de plantearnos un análisis numérico de la misma, a la que habremos de añadir las integrales numéricas necesarias para calcular la movilidad, dada por la fórmula V.83.

Dispersión por impurezas neutras

Como ya dijimos al principio del párrafo, resulta complicado encontrar una expresión operativa del tiempo de relajación para la dispersión de los electrones, confinados en la zona bidimensional, por átomos neutros, localizados en la interfase que separa dicha zona con el semiconductor en $z < 0$, pudiendo encontrarse un análisis tan riguroso como engorroso en el artículo de Takada [1979]. Nosotros vamos a hacer un análisis semi-clásico y sencillo para encontrar un tiempo de relajación operativo, al menos, tanto como el obtenido para impurezas ionizadas. Si un átomo neutro está localizado en la interfase, es lógico pensar en la formación de un dipolo formado por el desplazamiento de la nube de carga del átomo neutro hacia la región bidimensional. El potencial de interacción entre un electrón de la región bidimensional y un dipolo existente en $z = 0$ es (resolviendo la ecuación de Poisson en cilíndricas):

$$V(r,z) = \frac{e}{4\pi \epsilon} \frac{p z}{[r^2 + z^2]^{\frac{3}{2}}} \quad (V.99)$$

donde p es el momento dipolar. Procediendo de la misma forma que en caso anterior, obtendríamos, para el promedio de la transformada de Fourier de este potencial, la expresión:

$$V_q = \frac{e p}{2 \epsilon(q)} \left[\frac{b}{b+q} \right]^3 \quad (V.100)$$

con la cual vamos a obtener, a su vez, la expresión final del tiempo de relajación,

$$\frac{1}{\tau_N} = \frac{e^2 m^*_{\perp}}{4\pi \epsilon^2 \hbar^3} \frac{b^6 p^2 N_{SN}}{k^2} \int_0^{2k} \frac{q^4 dq}{[q+q_s F(q)]^2 (b+q)^6 \sqrt{4k^2 - q^2}} \quad (V.101)$$

para lo cual hemos empleado la expresión V.93, pero sin tener en cuenta la integral a lo largo del eje z , ya que las impurezas neutras están localizadas en $z = 0$.

Esta expresión depende de dos parámetros a determinar: el momento dipolar y la concentración de impurezas neutras, mientras que solo teníamos uno, la concentración de impurezas ionizadas, en el tiempo de relajación V.98. De estos dos parámetros, el más conflictivo es el momento dipolar, que habríamos de estimar de alguna forma. Como hemos planteado al principio, veíamos el dipolo formado por el desplazamiento de la nube de carga del átomo neutro hacia la zona bidimensional. Desde un punto de vista más formal, esta situación sería análoga a la de un electrón de dicha zona que está siendo atraído por el potencial coulombiano de una impureza ionizada. Es decir, podremos plantearnos el problema de encontrar el estado ligado de más baja energía asociado al potencial creado por una impureza ionizada situada en $z=0$, teniendo en cuenta, además, la interacción electrostática debida a los electrones en la zona bidimensional (distribución de carga V.74). Esto es lo que también se plantea Takada [1979], aunque nosotros no consideraremos la interacción electrón-electrón. De esta manera, el Hamiltoniano total será:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m^*_{\perp}} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - \frac{\hbar^2}{2m^*_{\parallel}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{e^2}{4\pi \epsilon \sqrt{r^2 + z^2}} + \frac{e^2}{2\epsilon} n_s \left[z - \int_0^z (z-z') |\zeta(z')|^2 dz' \right] \quad (V.102)$$

en donde se ha tenido en cuenta el apantallamiento de la interacción electrostática debida a los electrones en la zona bidimensional, a través de la integral de convolución en z' con la función de ondas V.72. Evidentemente la solución no es trivial y el mejor método para hallar alguna será el variacional. La función de prueba tendrá que ser muy parecida a la función de ondas del estado 2p de un átomo hidrogenoide, ya que tiene que anularse en el origen, como ocurre con la función de ondas V.72:

$$\chi(r,z) = \sqrt{\frac{\alpha^2 \beta^3}{16\pi}} z \exp\left[-\frac{\sqrt{\alpha^2 r^2 + \beta^2 z^2}}{2}\right] \quad (\text{V.103})$$

Vemos que contiene dos parámetros, uno a lo largo de z y otro en la dirección radial, que caracterizan la fuerte anisotropía del sistema bidimensional que estamos estudiando

Con esta función de onda se llega a que la energía total a minimizar es:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{20m^*_{\perp}} - \frac{3\hbar^2 \alpha^3}{40m^*_{\parallel}} \frac{15e^2}{4\epsilon\beta} n_s \left[1 - H\left(\frac{b}{\beta}\right) \right] - \frac{3e^2}{32\pi\epsilon} \alpha I\left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - 1\right) \quad (\text{V.104})$$

donde $I(x)$ y $H(x)$ son dos funciones que resultan del promediado del potencial coulombiano y del término de apantallamiento con la función de ondas V.103, respectivamente, y que valen

$$I(x) = \frac{\sqrt{1+x} - \ln \frac{\sqrt{1+x} + \sqrt{x}}{\sqrt{x}}}{x} \quad \text{para } x > 0$$

$$I(x) = \frac{\sqrt{1+x} - \cos^{-1} \frac{\sqrt{1+x}}{\sqrt{|x|}}}{x} \quad \text{para } -1 < x < 0 \quad (\text{V.105})$$

$$H(x) = x^3 \frac{x^3 + 5.2x^2 + 10.2x + 8}{(x + 1)^6}$$

Al derivar la energía total respecto a α y β salen dos ecuaciones acopladas, que deben resolverse numéricamente, determinándose aquellos valores que hacen mínima la energía, para una concentración dada de electrones

-V. Electrones tridimensionales y bidimensionales...

bidimensionales. El programa realizado para el cálculo se encuentra en el apéndice C del capítulo siguiente, en el que se analizarán todos los resultados experimentales a la luz de lo que hemos visto en el presente capítulo.

CAPITULO VI

ESTUDIO DEL TRANSPORTE ELECTRONICO EN EL InSe DE TIPO n

VI.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

VI.1.1. MUESTRAS RECOCIDAS: RELAJACION

**VI.1.2. MEDIDAS DE EFECTO HALL POR ENCIMA DE TEMPERATURA
AMBIENTE**

VI.1.3. RESISTIVIDAD PARALELA AL EJE c : ANISOTROPIA

VI.2. DISCUSION

**VI.2.1. READECUACION DEL MODELO TRIDIMENSIONAL.
LIMITACIONES**

VI.2.2. UN MODELO BIDIMENSIONAL PARA EL InSe

VI.2.3. APLICACION A MUY BAJA TEMPERATURA

VI.2.4. APLICACION A TEMPERATURAS INTERMEDIAS

VI.2.5. APLICACION A ALTA TEMPERATURA

VI.2.6. ANISOTROPIA

APENDICE VI.A. PROGRAMA MOVPOLAR

APENDICE VI.B. PROGRAMA M2DFON

APENDICE VI.C. PROGRAMA MOV2DIN

APENDICE VI.D. PROGRAMA TAKADA

VI.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como comentamos en el capítulo I de este trabajo, las muestras de InSe poco dopado exhibían unas curvas de movilidad [Mari, 1988] que no se explicaban con el modelo tridimensional de Segura *et al.* [1984]. También se había observado, en muestras poco dopadas y dopadas isoelectrónicamente con Ga, que después de recocidas a temperaturas del orden de 300 °C, la concentración de Hall medida aumentaba un factor 10 o 20, manteniéndose ese valor después de bajar a temperatura ambiente. Sin embargo, no se había medido resistividad (paralela y perpendicular a c) y efecto Hall con rigurosidad en el rango entre temperatura ambiente y 300-400 °C, ni tampoco a baja temperatura inmediatamente después de recocer una muestra, ni a lo largo de los días.

Al igual que hicimos en las medidas de infrarrojo lejano (capítulo IV), hemos estudiado muestras de InSe dopado isoelectrónicamente con Ga y de la serie de lingotes de InSe dopado con distintas concentraciones de Sn (0.01, 0.03, 0.1, 1,3 y 10 %), aunque hayamos mostrado mayor interés por las menos dopadas, que son las que más se apartan del "comportamiento tridimensional".

VI.1.1. MUESTRAS RECOCIDAS: RELAJACION

Las medidas se han hecho siguiendo el esquema expuesto en la sección II.2, según la cual los parámetros eléctricos medidos son relativos a la dirección perpendicular al eje c. Cuando se recuece una muestra de InSe poco dopado durante una media hora a unos 300 °C, después de bajar a temperatura ambiente, la concentración medida se ve multiplicada entre 10 y 20 veces el valor que tenía antes de recocer. Con el tiempo esta concentración va disminuyendo paulatinamente hasta recuperar el valor que tenía principio. De esta manera, hemos realizado el recocido de varias muestras a 300 °C bajo un vacío de unos 10^{-3} Torr, para después medir resistividad y efecto Hall inmediatamente y a lo largo de varios días, en el rango de temperatura entre 30 y 300 K.

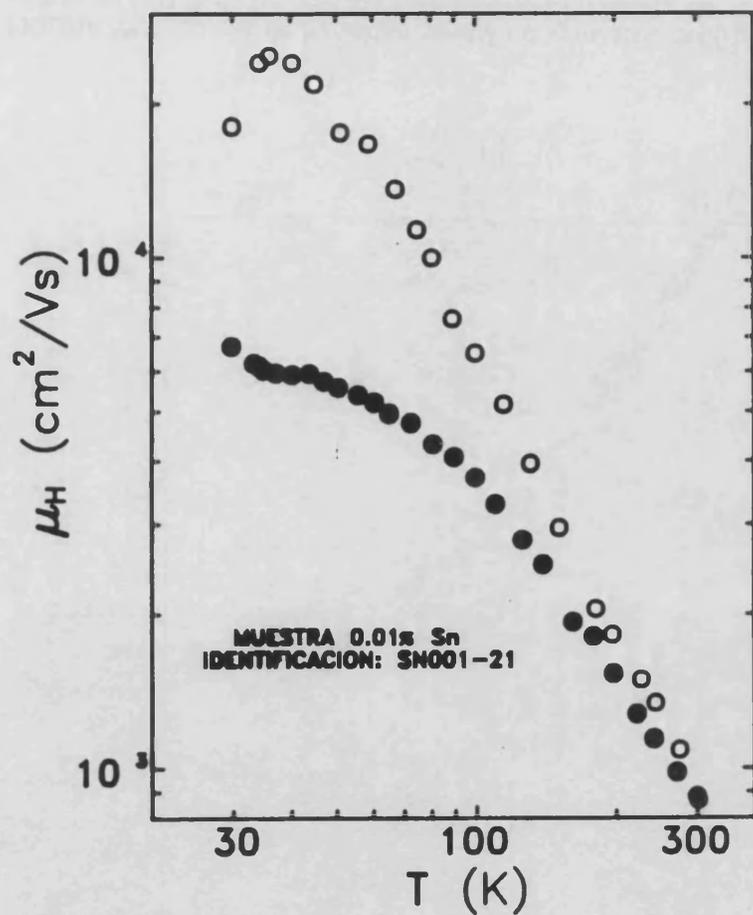


FIGURA VI.1. Curvas de movilidad de Hall de la muestra sn001-2, del lingote del 0.01 % de Sn, medida inmediatamente después de recocer (●) y dos semanas después (○).

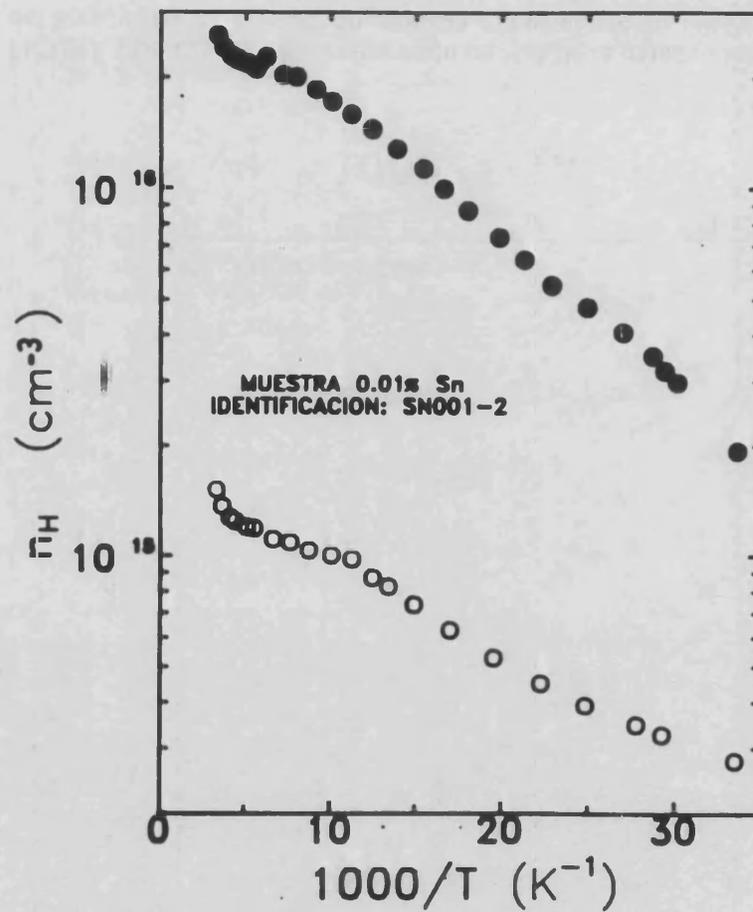


FIGURA VI.2. Curvas de concentración de Hall de la muestra sn001-2, del lingote del 0.01 % de Sn, medida inmediatamente después de recocer (●) y dos semanas después (○).

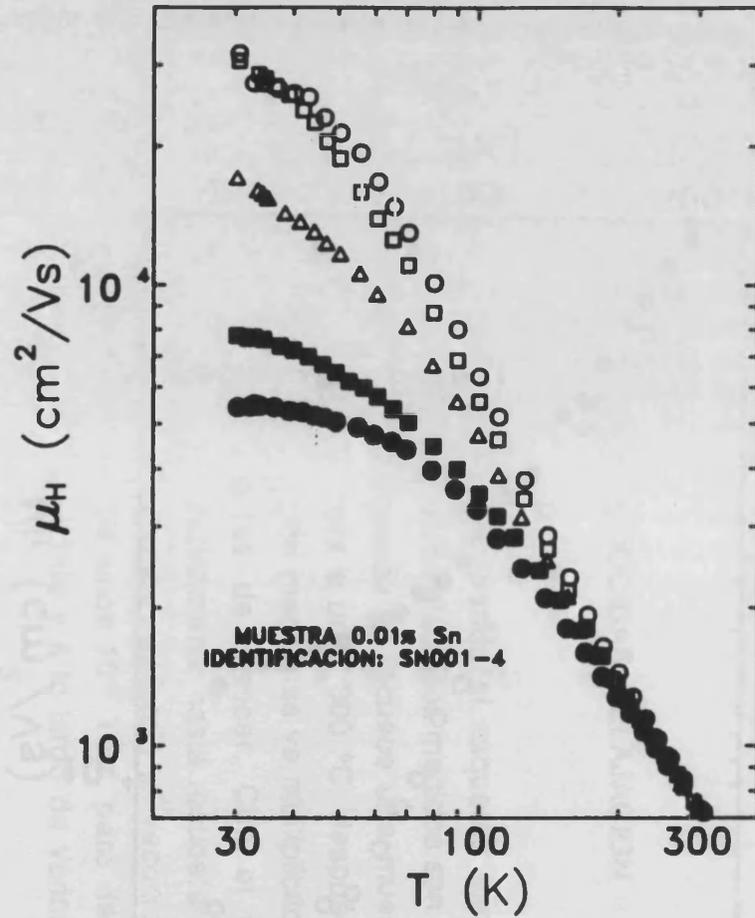


FIGURA VI.3. Curvas de movilidad de Hall de la muestra sn001-4, del lingote del 0.01 % de Sn, medida inmediatamente después de recocer (●), al día siguiente (■), al cabo de tres (▲), seis (□) y siete días (○).

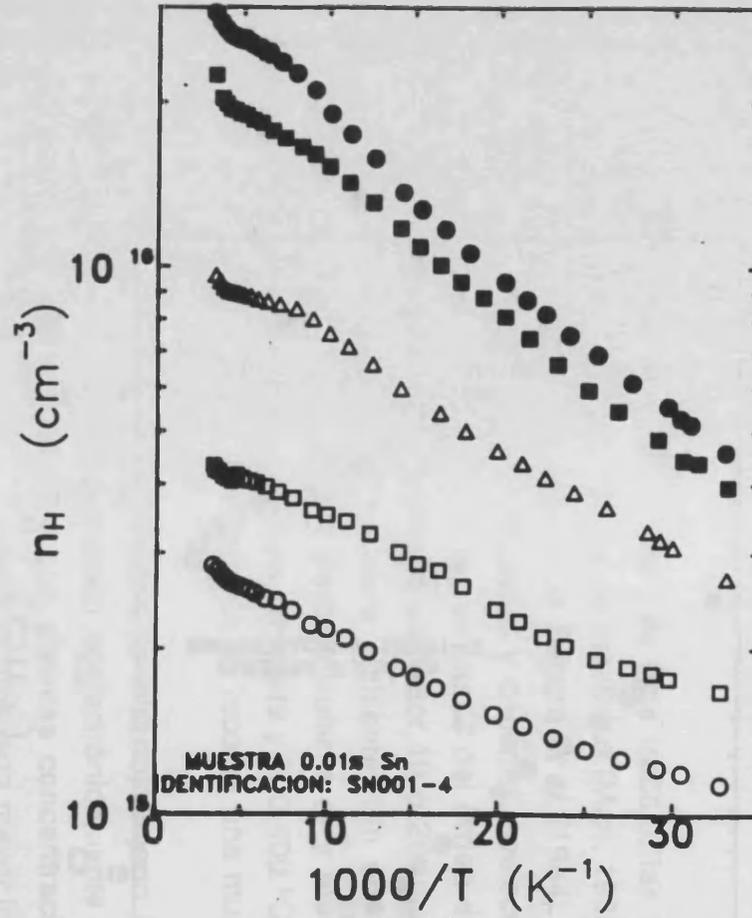


FIGURA VI.4. Curvas de concentración de Hall de la muestra sn001-4, del lingote del 0.01 % de Sn, medida inmediatamente después de recocer (●), al día siguiente (■), al cabo de tres (▲), seis (□) y siete días (○).

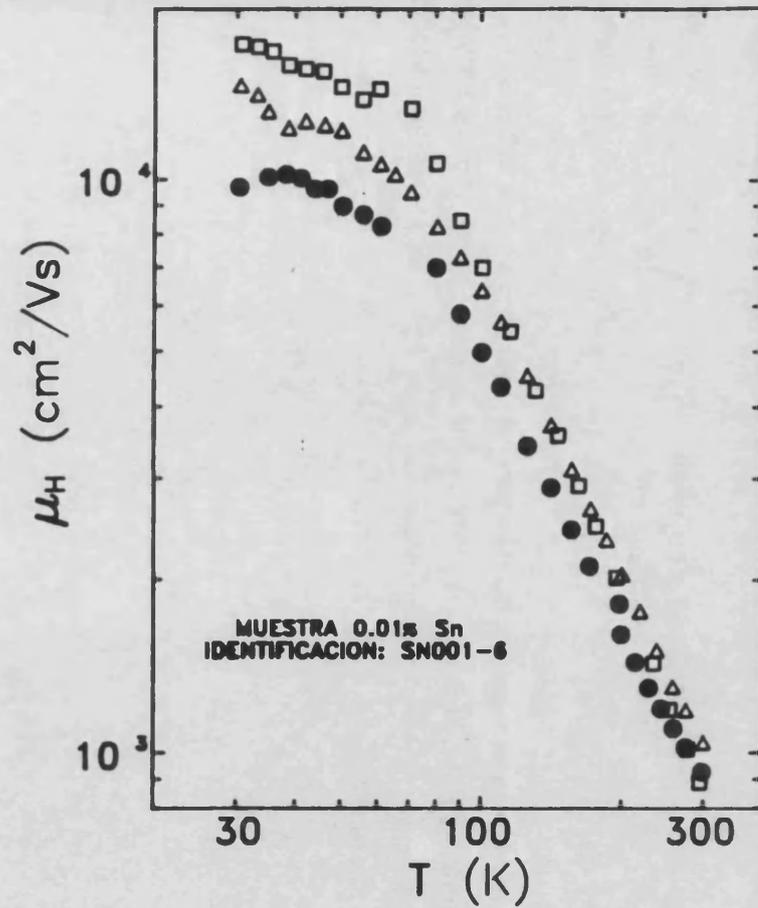


FIGURA VI.5. Curvas de movilidad de Hall de la muestra sn001-6, del lingote del 0.01 % de Sn, medida inmediatamente después de recocer (●), al cabo de cinco (Δ) y doce días (□).

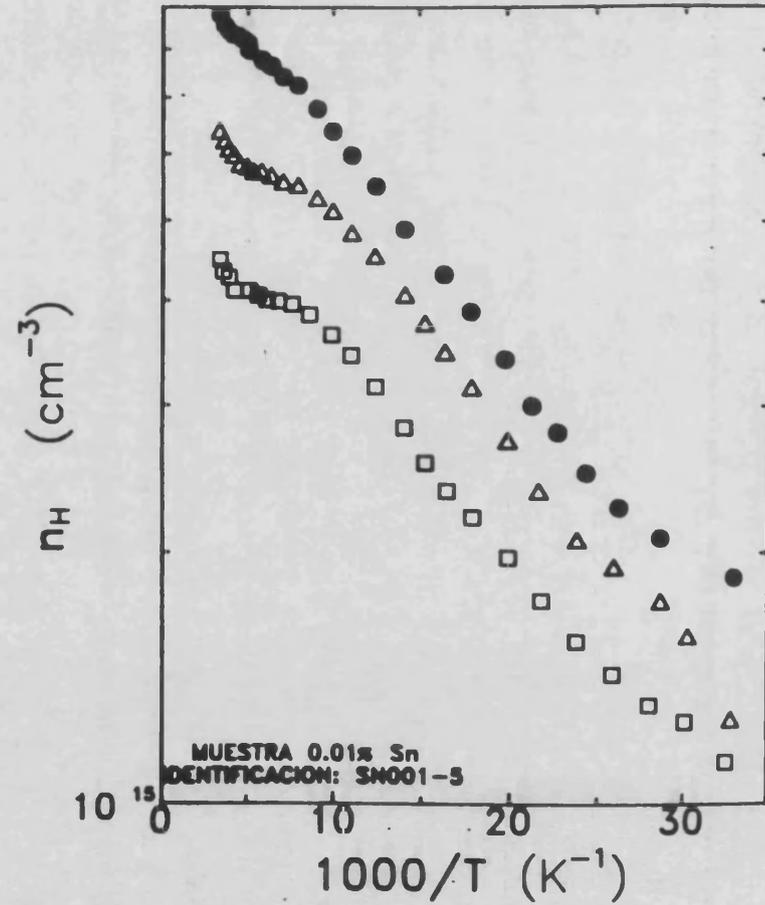


FIGURA VI.6. Curvas de concentración de Hall de la muestra sn001-6, del lingote del 0.01 % de Sn, medida inmediatamente después de recocer (●), al cabo de cinco (Δ) y doce días (□).

En las figuras VI.1 y VI.2, correspondientes a la concentración y movilidad de Hall, se han representado dos curvas de una muestra poco dopada, perteneciente al lingote del 0.01 % de Sn. Los círculos negros corresponden a los valores medidos inmediatamente después de recocer y los blancos a los valores medidos dos semanas más tarde. En cuanto a la concentración se refiere, observamos que la curva medida dos semanas más tarde es prácticamente una traslación paralela (en la representación de Arrhenius) de la medida inmediatamente después de recocer, existiendo una diferencia de un factor 10 entre ambas. Por otra parte, la curva de movilidad de esta última exhibe un valor máximo de unos 7000 cm²/Vs, mientras que después de relajada este valor máximo es de unos 22500 cm²/Vs. Por el contrario, la movilidad a temperatura ambiente es prácticamente el mismo, del orden de 900 cm²/Vs, casi el doble que antes de recocer.

Algo muy parecido ocurre con otra de las muestras del 0.01 % estudiadas, cuyas curvas de movilidad y concentración se representan en las figuras VI.3 y VI.4, en cuyos pies de figura se detalla el intervalo temporal con el que se ha medido la muestra, respecto al momento en que fueron recocidas. En esta muestra la relajación es menos acusada, advirtiéndose una disminución de un factor 2.5 en la concentración a temperatura ambiente, y un aumento de poco menos de un factor 2 en la movilidad máxima a baja temperatura.

Con las curvas representadas en las figuras VI.5 y VI.6, correspondientes a otra de las muestras del 0.01 % recocidas, completamos la variedad de situaciones observada. En este caso vemos el mismo efecto que en los dos casos anteriores, pero la movilidad parte de un valor del orden de 700 cm²/Vs a temperatura ambiente, mayor que el que tenía antes de recocer, pero inferior al de las otras dos muestras. El máximo de movilidad aumenta casi un factor 6, respecto al valor de la muestra recién recocida, mientras que la disminución en la concentración es de un factor 10.

VI.1.2. MEDIDAS DE EFECTO HALL POR ENCIMA DE TEMPERATURA AMBIENTE

En esta experiencia hemos medido el efecto Hall según la configuración descrita en la sección II.3, en la cual los parámetros corresponden, al igual que en el párrafo anterior, a la dirección perpendicular a c. En este tipo de medidas hemos observado que después de alcanzarse una cierta temperatura, tanto la resistividad como la tensión de Hall seguían variando durante un cierto tiempo después de alcanzarse la temperatura elegida, por lo que hemos tenido que tomar la precaución de esperar lo que denominaremos un tiempo de estabilización. Este tiempo sería el necesario para que dos medidas, tomadas en un intervalo de 2 a 4 minutos, no varíen en mucho más de un 5 %. A más alta temperatura, este tiempo, elegido arbitrariamente por nosotros, no tiene que coincidir con el de recocido, que será un poco más largo, como ya veremos. Como se podrá observar de las curvas que detallaremos, la temperatura máxima alcanzada no es la misma en todas ellas, pues debido a que los contactos eran de Indio (sección II.3), éstos se fundían parcialmente a partir de unos 200 °C y, en muchos casos, algunos de los cables dejaban de hacer contacto eléctrico.

En las figuras VI.7 y VI.8 se representa la concentración y movilidad para una muestra del 0.01 % de Sn, tanto al aumentar la temperatura, como al disminuir ésta, después de alcanzarse la saturación en la concentración. Es de destacar, por tanto, el hecho, que comentábamos en el párrafo anterior, de que el aumento sufrido en la concentración (máximo entre 250 y 300 °C) persiste a temperatura ambiente. Simultáneamente, la movilidad también se ha visto incrementada sensiblemente, en torno a un factor 1.4, después de la subida en temperatura.

La variación típica de la concentración y movilidad en las muestras de la serie InSe(Sn) es la que se observa en las figuras VI.9 y VI.10, de la que podemos extraer los siguientes hechos experimentales:

- i) Las muestras de InSe dopado con más del 1 % de Sn no muestran un aumento atípico de la concentración por encima de la temperatura ambiente.
- ii) La concentración, que acordamos llamar de saturación, varía muy poco de un lingote a otro.
- iii) La concentración comienza a aumentar, de forma observable, a partir de una temperatura tanto mayor, cuanto mayor es el contenido de estaño.

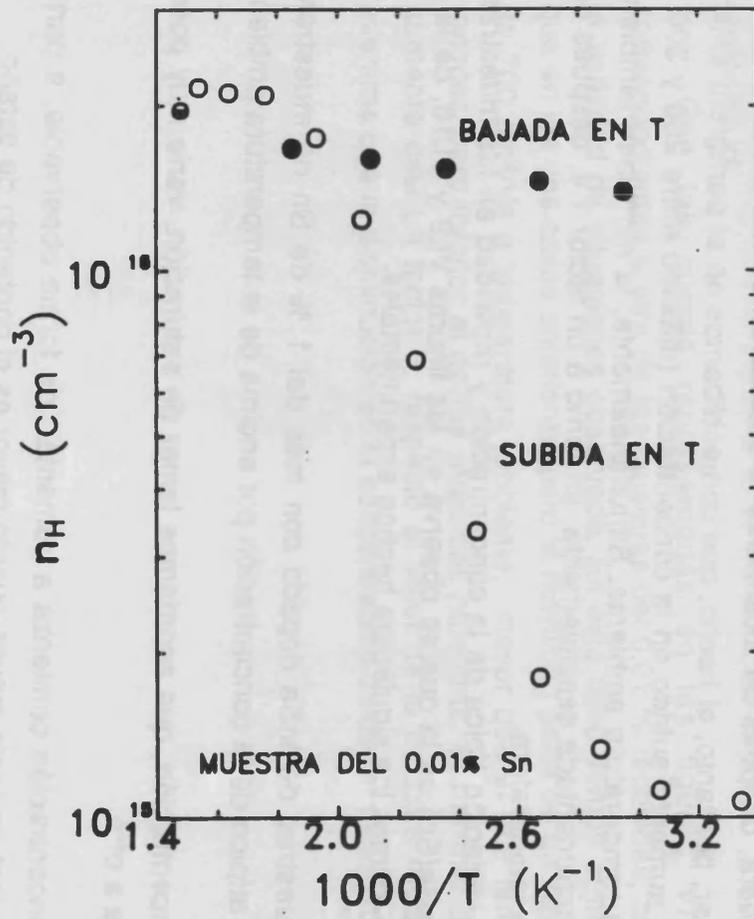


FIGURA VI.7. Curva de concentración de Hall de la muestra 0.01-9, del lingote del 0.01 % de Sn, medida durante la subida en temperatura (○) y durante la bajada (●).

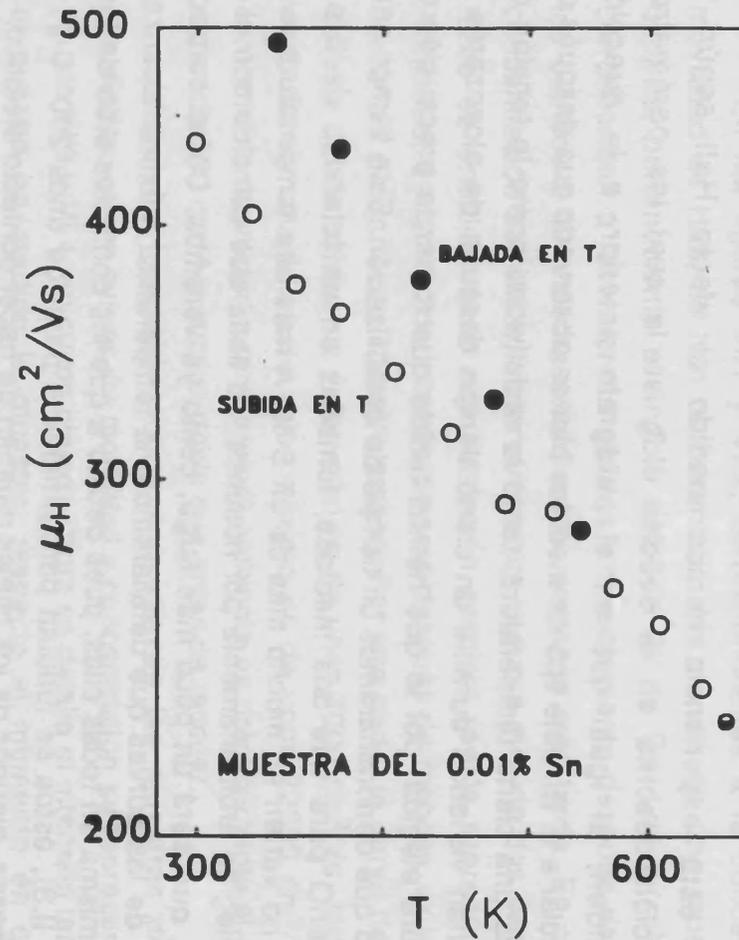


FIGURA VI.8. Curva de movilidad de Hall de la muestra 0.01-9, del lingote del 0.01 % de Sn, medida durante la subida en temperatura (○) y durante la bajada (●).

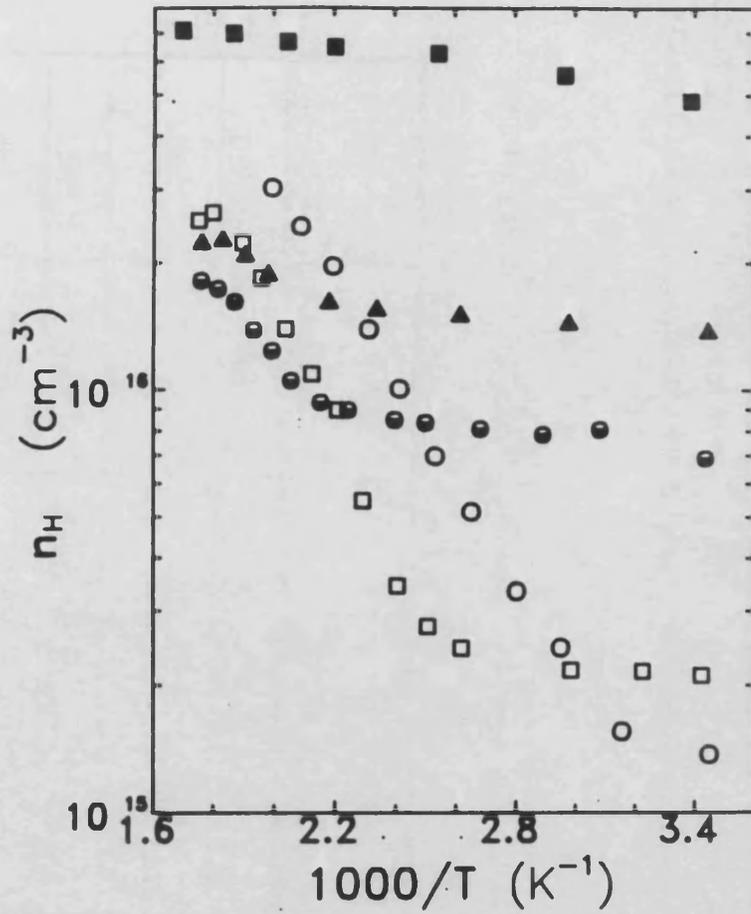


FIGURA VI.9. Curvas de concentración de Hall en la zona de alta temperatura para varias muestras, cada una representativa de un lingote de la serie de Sn: (○) 0.01 %, (□) 0.03 %, (●) 0.1 %, (▲) 1 % y (■) 3 %.

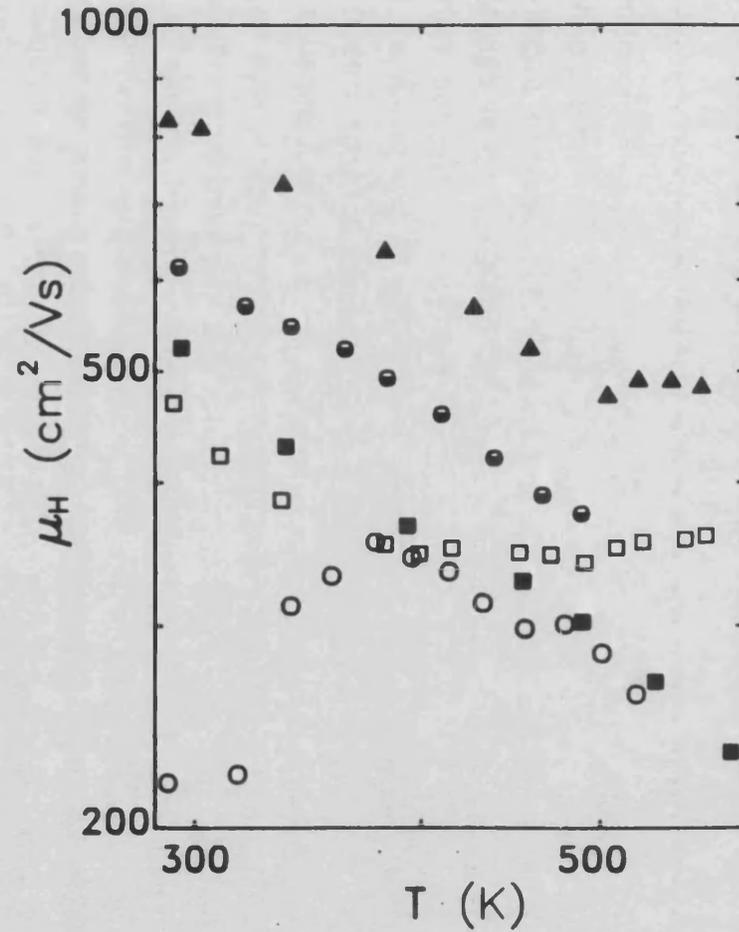


FIGURA VI.10. Curvas de movilidad de Hall en la zona de alta temperatura para varias muestras, cada una representativa de un lingote de la serie de Sn: (○) 0.01 %, (□) 0.03 %, (●) 0.1 %, (▲) 1 % y (■) 3 %.

iv) La movilidad muestra tramos de pendiente nula o positiva en las muestras de menor contenido de estaño (0.01 y 0.03 %).

Este último hecho es muy relevante, puesto que el comportamiento normal en una curva de movilidad, en una región de temperatura donde domina la dispersión por fonones, es una variación con pendiente negativa. El comportamiento anormal al que hemos hecho referencia no es casual o fortuito, sino que se suele presentar en muchas de las muestras menos dopadas (más parecidas al InSe no dopado), como se puede ver en las figuras VI.11 y VI.12, correspondientes a otras muestras del lingote del 0.01 %. Este comportamiento sólo se presenta en las muestras menos dopadas de más baja movilidad a temperatura ambiente (100-400 cm²/Vs), aunque no en todas. Esto es, hay otras muestras en las que la movilidad a temperatura ambiente es más alta y no hay pendiente 0 o positiva, como algunas de las que aparecen en las figuras VI.10 y VI.12, muy similares a las curvas medidas en las muestras del 0.1 % de Sn. Ya es en este lingote cuando ya podemos decir que existe una cierta homogeneidad en el valor de sus parámetros eléctricos a temperatura ambiente (movilidad en torno a 600 cm²/Vs y concentración alrededor de 6.10¹⁵ cm⁻³), así como en su evolución. También ocurre lo mismo con las muestras de InSe dopado con Ga en cuanto a los valores y evolución de la movilidad, aunque el valor y evolución de la concentración es más parecida a la de las muestras del 0.01 y 0.03 %, como se puede observar comparando las gráficas anteriores con la VI.13 y VI.14.

TABLA VI.1. Movilidad y concentración según la temperatura y el tiempo de recocido.

T (°C)	Δt	n _H (cm ⁻³)	μ _H (cm ² /Vs)
250	0	10 ¹⁶	320
250	1h4m	8.9x10 ¹⁵	356
300	1h18m	9.7x10 ¹⁵	344
300	1h30m	9.4x10 ¹⁵	369

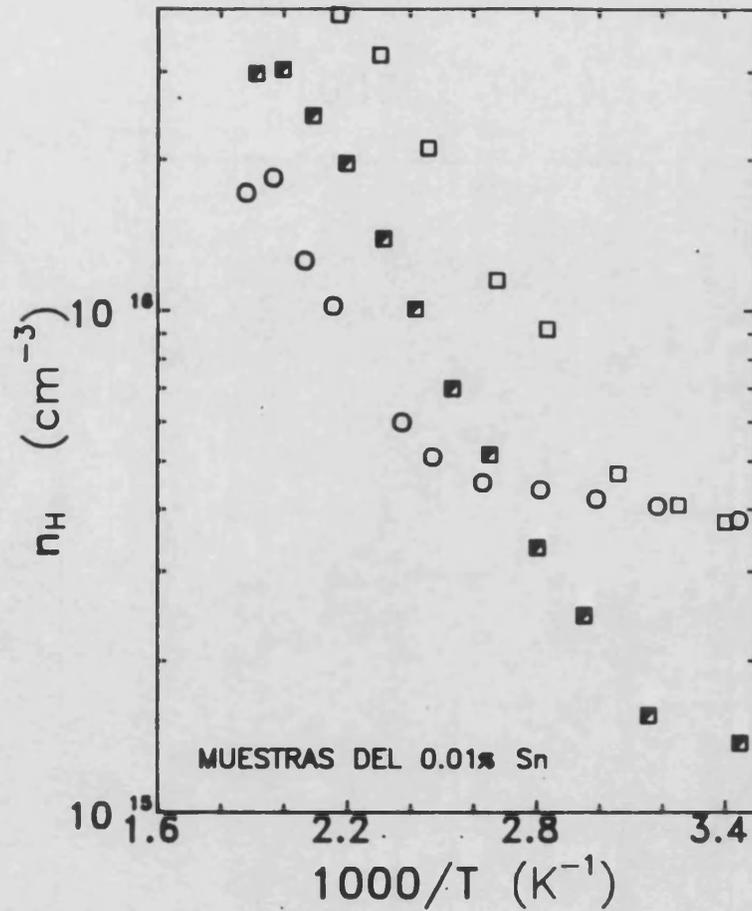


FIGURA VI.11. Curvas de concentración de Hall en la zona de alta temperatura para varias muestras del lingote dopado con 0.01 % de Sn: (□) 0.01-6, (■) 0.01-7 y (○) 0.01-8.

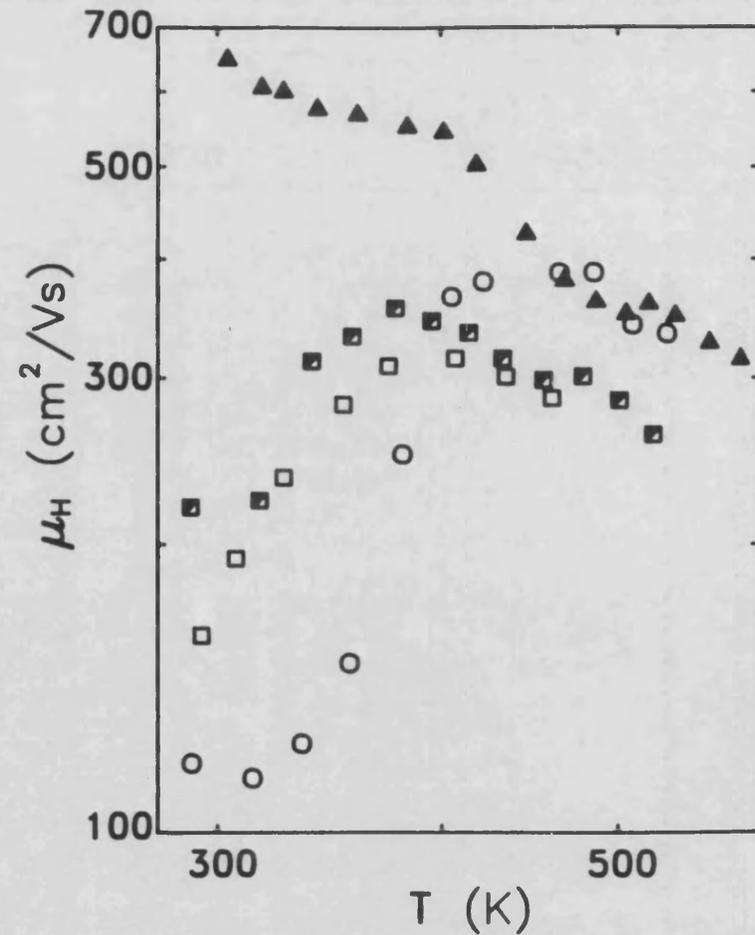


FIGURA VI.12. Curvas de movilidad de Hall en la zona de alta temperatura para varias muestras del lingote dopado con 0.01 % de Sn: (▲) 0.01, (□) 0.01-6, (■) 0.01-7 y (○) 0.01-8.

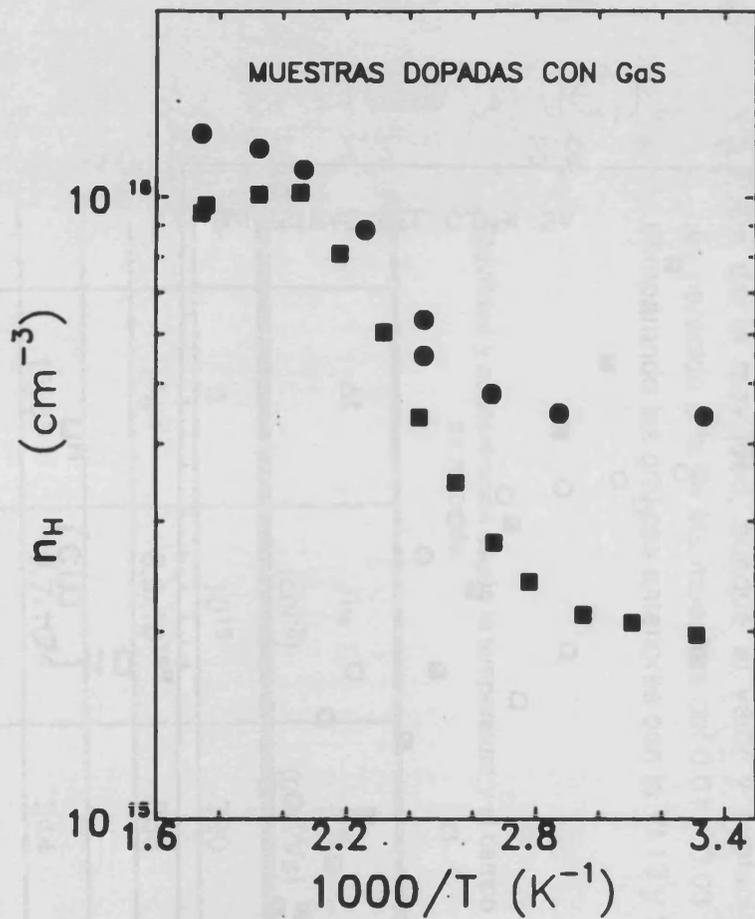


FIGURA VI.13. Curvas de concentración de Hall en la zona de alta temperatura para varias muestras del lingote dopado isoelectrónicamente con Ga: (●) GaS-1 y (■) GaS-2.

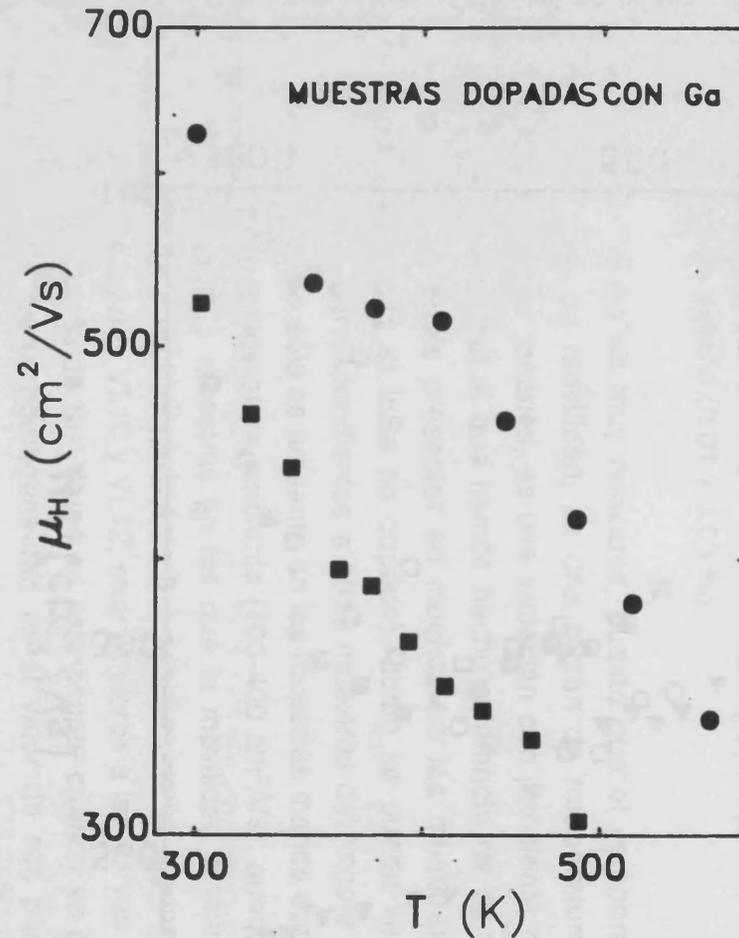


FIGURA VI.14. Curvas de movilidad de Hall en la zona de alta temperatura para varias muestras del lingote dopado isoelectrónicamente con Ga: (●) GaS-1 y (■) GaS-2.

Ha sido en una de estas dos muestras de Ga, la de menos movilidad y concentración a temperatura ambiente, en la que hemos medido la resistividad y tensión de Hall en función del tiempo, a partir del momento en el que se alcanza la concentración de saturación o máxima y para dos temperaturas: a la que ocurre dicho máximo (250 °C) y a otra superior (300 °C). En la tabla VI.1 se detallan la concentración y movilidad en función de dicho intervalo de tiempo, observándose una disminución, no demasiado acusada, en la primera magnitud, a la par que aumenta la segunda.

TABLA VI.2. Energías de activación, deducidas de las curvas de concentración de Hall en el rango de temperatura explorado, de las muestras de bajo contenido en estaño (0.01, 0.03 y 0.1 % Sn).

MUESTRA	n_H (300 K) ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)	E_a (meV)
0.01-1	3.5	223
0.01-4	4.0	188
0.01-5	1.2	320
0.01-6	3.8	235
0.01-7	1.4	224
0.01-8	3.8	230
0.01-9	1.1	285
0.03-1	2.0	310
0.03-3	6.3	230
0.1-2	5.3	137
0.1-3	8.0	223
0.1-4	3.8	182
0.1-6	7.0	194
0.1-7	4.2	89
GaS-1	4.4	124
GaS-2	2.0	189

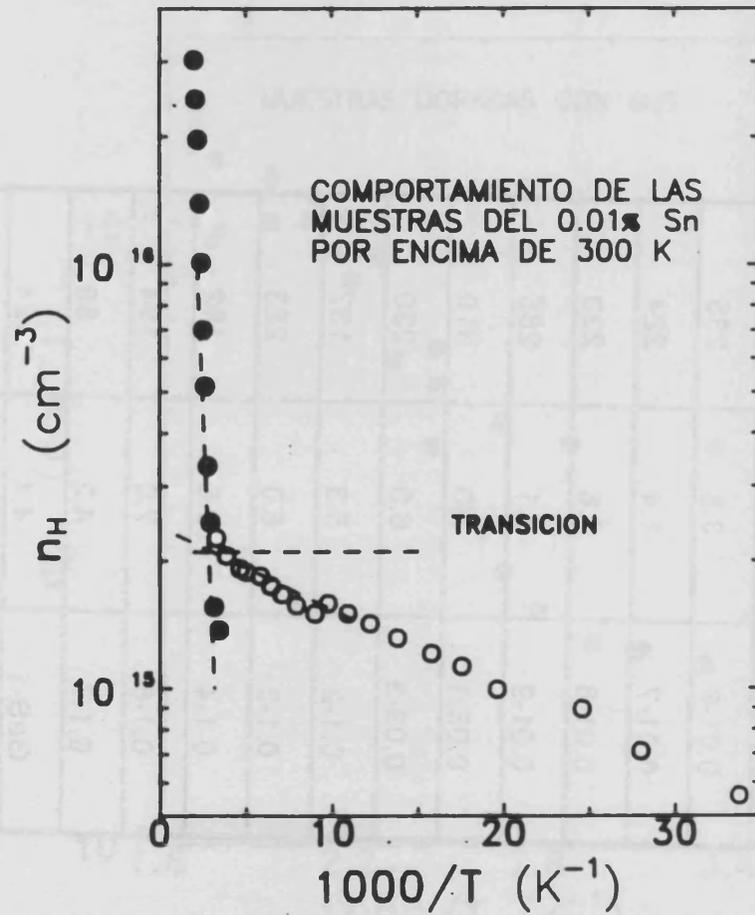


FIGURA VI.15. Variación típica de la concentración de Hall entre 30 y 500 K, para el lingote del 0.01 % de Sn. En la zona de alta temperatura se ha representado una de las muestras medidas en este trabajo (●), mientras que la muestra representada en la zona entre 30 y 300 K (○) corresponde a una de las medidas por B. Mari [1988].

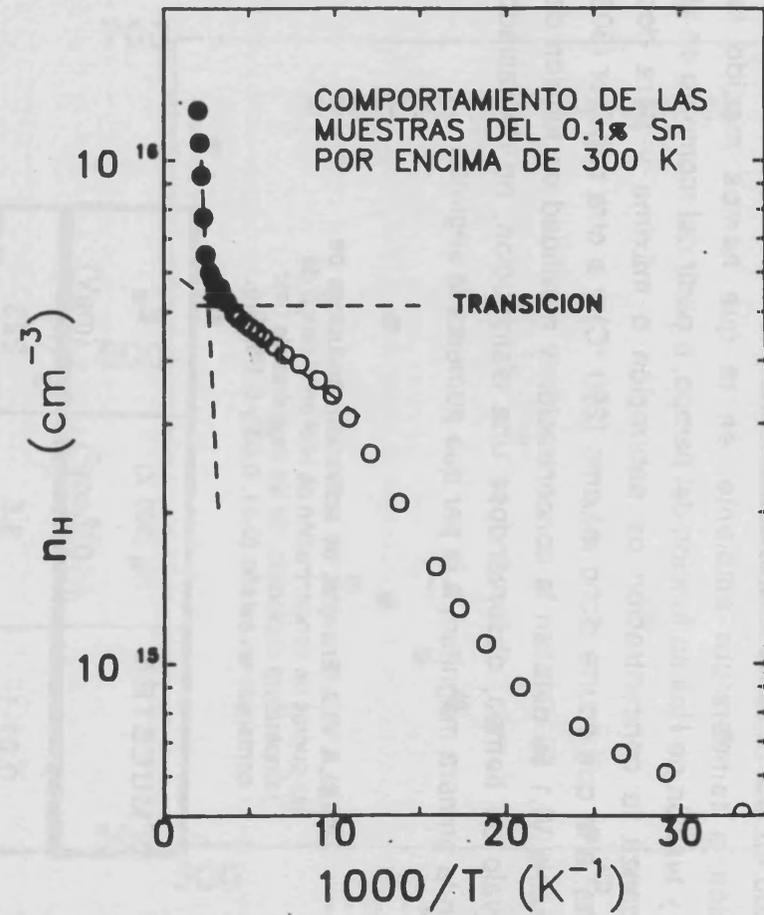


FIGURA VI.16. Variación típica de la concentración de Hall entre 30 y 500 K, para el lingote del 0.1 % de Sn. En la zona de alta temperatura se ha representado una de las muestras medidas en este trabajo (●), mientras que la muestra representada en la zona entre 30 y 300 K (○) corresponde a una de las medidas por B. Mari [1988].

De las curvas de concentración de Hall que hemos visto en este párrafo, se puede apreciar una variación activada en esta magnitud (tramo recto en un diagrama de Arrhenius). La energía de activación que podemos asociar a dicho tramo es muy grande, como se puede apreciar comparando alguna de las curvas representadas hasta aquí con la variación típica de estas muestras a baja temperatura. Ello se puede ver en las gráficas V.15 y V.16, correspondientes a una muestra del 0.01 % y a otra del 0.1 % de Sn, en la que hemos señalado el cambio brusco de pendiente a partir de temperatura ambiente (un poco más en la del 0.1%). Las energías de activación encontradas se detallan en la tabla VI.2, de la que podemos decir que las muestras menos dopadas tienen energías de activación superiores a 200 meV, en casi todos los casos, mientras que en las muestras del 0.1 % de Sn oscilan entre 100 y 200 meV.

VI.1.3. RESISTIVIDAD PARALELA AL EJE *c* : ANISOTROPIA.

En este párrafo vamos a resumir los resultados más representativos de las curvas de resistividad paralela al eje *c* a alta temperatura, medida según el dispositivo descrito en la sección II.4, en las muestras de la serie de estaño. En estas medidas hemos conseguido llegar a temperaturas más altas que en las del párrafo anterior (hasta casi 400 °C). Ello puede ser debido a que los contactos eléctricos en el caso presente son bastante más extensos, lo que hace más difícil que éstos se suelten.

En las curvas de resistividad, representadas en la figura V.17, podemos apreciar tres tramos bastante bien diferenciados, salvo en la muestra del 3 %:

- 1) La resistividad es casi constante o aumenta al aumentar la temperatura, entre 300 y 525 K.
- 2) La resistividad disminuye de forma activada entre 380 y 525 K (1.9 y 2.6 en la escala de la gráfica), salvo en la muestra del 1 % de Sn, en la que este tramo apenas se ve.
- 3) La resistividad disminuye de forma activada por encima de 525 K, pero con una pendiente mucho mayor que en el tramo 2.

TABLA VI.3. Energías de activación, deducidas de los tramos 2 y 3 de las curvas de resistividad paralela a *c*, en las muestras dopadas con estaño (0.01, 0.03, 0.1 y 1 % Sn).

MUESTRA	E_{a2} (meV)	E_{a3} (eV)
A0.01-1	197	1.29
A0.01-2	206	1.69
A0.03-1	150	1.09
A0.03-2	224	1.20
A0.1-1	218	0.85
A0.1-2	-----	1.28
A1-1	-----	1.40

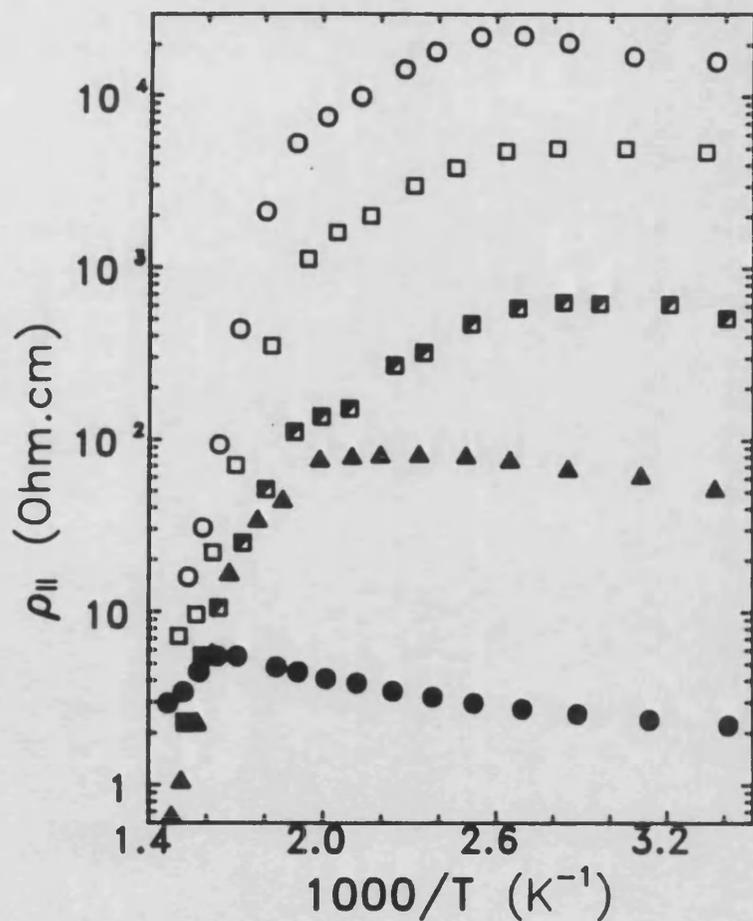


FIGURA VI.17. Variación de la resistividad paralela al eje c en la zona de alta temperatura en varias muestras, cada una representativa de un lingote de la serie de Sn: (○) 0.01 %, (□) 0.03 %, (△) 0.1 %, (▲) 1 % y (●) 3 %.

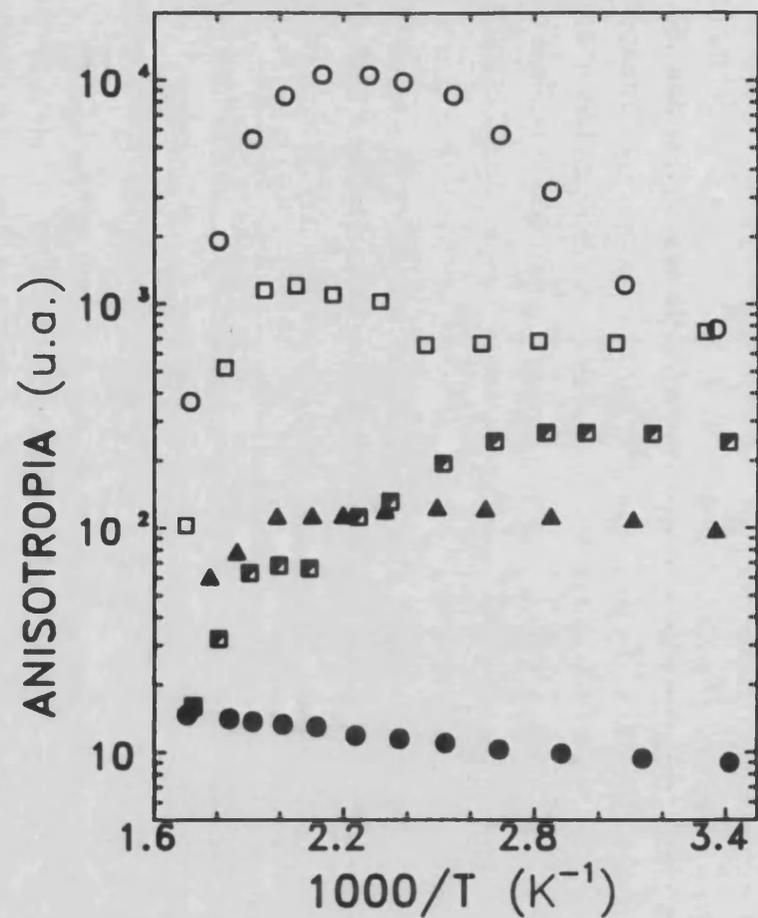


FIGURA VI.18. Variación del cociente de anisotropía en la zona de alta temperatura en varias muestras, cada una representativa de un lingote de la serie de Sn: (○) 0.01 %, (□) 0.03 %, (△) 0.1 %, (▲) 1 % y (●) 3 %.

En la tabla VI.3 se resumen las energías de activación deducidas en los tramos 2 y tres de todas las muestras medidas. De los valores del tramo 2 podemos decir que son del mismo orden que las deducidas de la concentración de Hall, en la dirección perpendicular a c, y se corresponde también el rango de temperaturas del comportamiento activado. Las energías de activación del tramo 3 son muy altas, del mismo orden que la energía de la banda prohibida a esa temperatura (del orden de 1.2 eV a 600 K), propias de un proceso físico muy brusco.

El cociente de anisotropía, definido como la relación entre la resistividad paralela al eje c y la perpendicular, lo hemos representado en la figura V.18 para las muestras representadas en la figura V.17, y utilizando como resistividad perpendicular la más representativa de cada uno de los lingotes, elegida de entre las que hemos estudiado en el párrafo anterior. El tramo 1 de las curvas de resistividad sigue su análogo en las de anisotropía, mientras que el tramo 2 es ahora una zona en la que el cociente de anisotropía tiende a estabilizarse. A partir de esta zona el cociente de anisotropía tiende a disminuir, aunque no podemos verlo completo como en las curvas de resistividad, por lo que hemos dicho al principio del párrafo, de que no disponemos de medidas de resistividad perpendicular por encima de poco más de los 300 °C. A pesar de ello, podemos inferir que la tendencia va a ser la misma que en las curvas de resistividad, ya que la resistividad perpendicular tiende a estabilizarse, o incluso disminuir ligeramente, al aumentar la temperatura, según los valores de movilidad y concentración de la tabla VI.1 del párrafo anterior.

VI.2. DISCUSION

Los resultados de transporte, que acabamos de describir en la sección precedente, así como otros resultados ya publicados, algunos no explicados satisfactoriamente, nos van a proporcionar información suficiente para poder perfilar un modelo teórico microscópico para el InSe de tipo n. Como veremos, este modelo nos va a permitir explicar cualitativa y cuantitativamente muchos de los resultados obtenidos hasta aquí. Sin embargo, dada la complejidad de éste, tenemos que manejar una serie de parámetros microscópicos que no podemos conocer de las experiencias aquí realizadas. Por ello, en muchos casos, el análisis cuantitativo pasa a ser una estimación, basada en hipótesis de trabajo razonables.

VI.2.1. READECUACION DEL MODELO TRIDIMENSIONAL. LIMITACIONES

En la sección I.3, en la que se revisaron las propiedades de transporte en el InSe, se puso de relieve que en todos los trabajos se había interpretado la dependencia de la movilidad con la temperatura haciendo uso de la dispersión por fonones ópticos no polares. Schmid, Fivaz y Mooser [Fivaz & Mooser, 1967; Schmid, 1974; Fivaz & Schmid, 1976], resaltaron que esta peculiaridad es debida a la baja simetría espacial en los materiales laminares, que conduce a grandes valores del potencial de deformación para los fonones ópticos no polares, por lo que éstos deben dispersar muy eficientemente a los electrones. Howell *et al.* [1989], a través de sus medidas de resonancia ciclotrónica, encontraron que, efectivamente, los electrones están acoplados con el fonón óptico homopolar A'_1 de 14.3 meV, aunque la constante de acoplamiento que deduce es muy pequeña: $g^2 \approx 0.0015$, en comparación a 0.054 [Segura *et al.*, 1984], que es la más pequeña de las obtenidas de las curvas de movilidad. Pensamos que la estimación de g^2 que se hace en el trabajo de Howell *et al.* no es correcta, ya que utiliza la ecuación de la autoenergía para el caso tridimensional, dada por Schmid [1974], mientras que sus resultados se refieren al gas electrónico bidimensional en el InSe a 1.5 K. Incluso sería inadecuado el uso de la ecuación de Fivaz-Schmid [1976] para el caso bidimensional debido a la falta de simetría traslacional en una de las direcciones. Sin embargo, si se estima a partir de la discontinuidad de la masa ciclotrónica, la cual ocurre cuando la energía del nivel de Landau cruza la energía del fonón A'_1 (figura 1 del trabajo de Howell *et al.*), el valor de

g^2 queda comprendido entre 0.015 y 0.03, utilizando la ecuación de Fivaz-Schmid para la renormalización de la masa. Este valor conduciría a valores de movilidad más altos de 2000 cm²/Vs a temperatura ambiente. Dado que los valores más altos de movilidad electrónica en el InSe (a 300 K) son del orden de 980 cm²/Vs, debe existir otro mecanismo de dispersión eficaz a esa temperatura. Los resultados de Howell *et al.* también dejan claramente establecida la existencia de un acoplamiento fuerte entre los electrones y fonones LO polares, lo que nos conduce a hacer una revisión sobre los mecanismos de dispersión que, verdaderamente, van a contribuir en las propiedades de transporte.

Si examinamos, por ejemplo, el trabajo de Segura *et al.* [1984], observaríamos una perfecta concordancia entre la dependencia con la temperatura (entre 40 y 300 K) de la movilidad experimental y la teórica, haciendo uso de la dispersión por fonones ópticos homopolares (tiempo de relajación tridimensional de Fivaz-Schmid), dispersión por impurezas ionizadas (tiempo de relajación de Brooks-Herring) y dispersión por impurezas neutras (tiempo de relajación de Erginsoy).

Los resultados de resonancia ciclotrónica [Kress-Rogers *et al.*, 1982; Nicholas *et al.*, 1982] y la dependencia en temperatura de la concentración de electrones, sugieren que los electrones libres tienen un comportamiento tridimensional por encima de 40 K, y sólo por debajo de 20 K se muestra como un gas estrictamente bidimensional (ver sección 1.3). La consecuencia de ello es, por tanto, la concordancia entre el modelo tridimensional de Fivaz-Schmid para semiconductores laminares y los resultados experimentales. Sin embargo, visto el fuerte acoplamiento entre electrones y fonones polares, puesto de manifiesto por las medidas de Howell *et al.* [1989], nos propondremos hacer un análisis más amplio de la contribución de los distintos tipos de fonones en el InSe.

Veamos en primer lugar la posible contribución de los fonones acústicos. El potencial de deformación para estos fonones se puede estimar a través de la relación $E_{ac} = (1/\chi) dE_g/dP$, donde χ es el coeficiente de compresibilidad y dE_g/dP es el coeficiente de presión de la banda prohibida. Para el InSe, $\chi = 2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel} = 2.45 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ [Aliiev *et al.*, 1973] y el coeficiente de presión del gap $dE_g/dP = -3.5 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$ [Segura, 1977; Kuroda *et al.*, 1986], lo cual nos da un valor de 1.4 eV para la constante del potencial de deformación E_{ac} . Esto es una aproximación burda, ya que no se puede separar el coeficiente de presión de la banda de conducción y de valencia del coeficiente del gap. Por otra parte, Gauthier *et al.* [1989] han demostrado que

la principal contribución a la variación del gap con la presión en semiconductores laminares proviene de la compresión del gap de Van der Waals intercapa. Por tanto, los fonones acústicos longitudinales (LA) polarizados según el eje c son los que tendrían una interacción más fuerte con los electrones. Sin embargo, en el transporte de electrones en la dirección perpendicular a c, los fonones LA más efectivos serían los polarizados según esta dirección, en cuyo caso la deformación provendría del estrechamiento de los enlaces In-Se. En relación con esto, el único estudio disponible es el potencial de deformación calculado por Schlüter [1973] para la banda de valencia en el GaSe, que daba un valor de 8 eVnm para los cambios en la longitud del enlace GaSe. Suponiendo que sea del mismo orden en el InSe y utilizando el valor del parámetro de la red $a = 0.4$ nm, se obtiene $E_{ac} \approx 3.2$ eV. Con esta estimación y teniendo en cuenta el valor del módulo elástico, $C_{11} = 1.18 \times 10^{11}$ Pa [Altshul & Bashenov, 1980], la movilidad de los electrones (usando el tiempo de relajación de Bardeen-Schockley [1950]) sería del orden de 90000 cm²/Vs a 300 K, dos ordenes de magnitud mayor que la más alta de las medidas en el InSe, del orden de 980 cm²/Vs [Segura *et al.*, 1984].

Pasemos ahora a ver la posible contribución de los fonones polares en el InSe. De entrada, se nos plantean dos problemas: el primero, la gran dispersión en los valores de la función dieléctrica que encontramos en la literatura y segundo, la gran anisotropía del carácter polar en todos los semiconductores III-VI.

En lo que respecta al primer problema, hemos calculado las constante de Fröhlich (dada por la expresión V.39 del parágrafo V.2.2) en las direcciones paralela y perpendicular al eje c, para lo cual hemos usado las masas efectivas deducidas por Kress-Rogers *et al.* [1982] y las constantes dieléctricas y la frecuencia del fonón polar LO de los trabajos de Gasalny *et al.* [1978], Kuroda y Nishina [1980] y Piccioli *et al.* [1981]. Los valores resultantes son 0.26, 0.31 y 0.31 para α_{\perp} y 0.06, 0.075 y 0.073 para α_{\parallel} , respectivamente. La diferencia entre los valores de α_{\perp} y α_{\parallel} reflejan la fuerte anisotropía del carácter polar en el InSe, que era nuestro segundo problema. Dado que las probabilidades de dispersión las obteníamos (ver parágrafo V.2.2) integrando sobre todas las posibles direcciones del momento del fonón (es decir, del cambio de momento del electrón), podríamos hacer una aproximación al cálculo completo (más complejo) tomando un valor promedio para la constante de Fröhlich. La dependencia angular de la función dieléctrica en un cristal uniaxial viene dada por [Lang & Pashabekova, 1965]:

$$\frac{1}{\epsilon(\omega, \theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{\epsilon_{\perp}(\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{\epsilon_{\parallel}(\omega)} \quad (\text{VI.1})$$

y como la principal contribución a la constante α proviene de la función dieléctrica, supondremos que su dependencia angular es $\alpha(\theta) = \alpha_{\perp} \cos^2 \theta + \alpha_{\parallel} \sin^2 \theta$, cuyo valor promedio podremos calcular como:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{4\pi} \int \alpha(\theta) d\Omega = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \alpha(\theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{VI.2})$$

que nos da un valor de $\bar{\alpha} = 0.144$ (para $\alpha_{\perp} = 0.3$ y $\alpha_{\parallel} = 0.07$). Con este valor se puede hacer una estimación de la movilidad utilizando, por ejemplo, la conocida aproximación (ver, por ejemplo, [Seeger, 1982]):

$$\mu = \frac{e}{2 m^* \alpha \omega_p} \frac{\hbar \omega_p}{e K T} \quad (\text{VI.3})$$

que solo es válida para temperaturas alejadas de la temperatura característica del fonón polar. El valor estimado es del orden de 3000 cm²/Vs a 300 K (utilizando la constante de Fröhlich promedio que hemos calculado y el valor de 27.3 meV para la energía del fonón polar LO [Gasalny *et al.*, 1978; Kuroda & Nishina, 1980; Piccioli *et al.*, 1981]), del mismo orden que la movilidad controlada por fonones no polares y, por tanto, no podremos dejar de tener en cuenta este mecanismo de dispersión. Como ya dijimos en la sección V.1, el cálculo de la movilidad debía hacerse mediante un método numérico, tal como el iterativo, que es el que hemos elegido en nuestro trabajo, con el objeto de encontrar el valor de la función $\Phi(E)$, allí definida.

El método iterativo fue desarrollado por primera vez por Rode [1970], aunque nosotros utilizaremos la versión de Nag [1980]. En la sección V.1 ya planteamos la forma que adoptaba la ecuación de Boltzmann, después de definida la función $\Phi(E)$, a través de las expresiones V.11-12. Esta última expresión, que relaciona la función Φ con las probabilidades de dispersión "in" y "out", será la base para el método mencionado. En el primer paso de la iteración se calcula la función Φ como:

$$\Phi^{(1)}(W_{ij}) = \frac{1}{S_0(W_{ij})} \quad (\text{VI.4})$$

$$W_{ij} = E_i + j\hbar\omega_p$$

es decir, despreciando las probabilidades S_{\pm} , definidas para fonones polares mediante las expresiones V.42-43. Dado que la energía del fonón aparece en la dependencia explícita de todas las probabilidades de dispersión por fonones, es conveniente dividir el rango de variación de la energía en intervalos múltiplos de $\hbar\omega_p$, la energía del fonón, de ahí que j nos indique el número del intervalo y E_i un valor dado de la energía en el primer intervalo, esto es, entre 0 y $\hbar\omega_p$. En el n -ésimo paso de la iteración, el valor de Φ para esta energía es:

$$\Phi^{(n)}(W_{ij}) = \frac{1 + S_+(W_{ij}) \Phi^{(n-1)}(W_{ij+1}) + S_-(W_{ij}) \Phi^{(n-1)}(W_{ij-1})}{S_0(W_{ij})} \quad (VI.5)$$

El número de veces que se repite la iteración dependerá de la precisión que pretendamos obtener. Normalmente es de 10 a 15 pasos para una precisión del 1 por mil. La convergencia del método está, por supuesto, asegurada ya que el valor de S_0 es siempre mucho mayor que el de las probabilidades S_{\pm} . Esta división en sub-intervalos favorece, por otra parte, el empleo del algoritmo de integración de Gauss para el cálculo de la movilidad (expresión V.17). Nosotros hemos introducido una pequeña mejora para limitar el número de puntos de integración, consistente en definir la energía en unidades de $\hbar\omega_p/KT$, en lugar de en unidades de la energía $\hbar\omega_p$, ya que la integración está promediada con la función de Boltzmann, que hace que el integrando se haga despreciable para energías varias veces KT .

Para calcular la movilidad de deriva determinada por fonones polares hemos desarrollado el programa detallado en el apéndice VI.A de este capítulo, que ha sido comprobado con las constantes del AsGa, con el objeto de reproducir la dependencia de su movilidad, limitada fundamentalmente por este mecanismo de dispersión. Utilizando todas las constantes necesarias del InSe se obtiene una movilidad del orden de $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a temperatura ambiente, lo que nos confirma todavía más la necesidad de incluir la dispersión por fonones polares en el cómputo total de la movilidad. A partir de ahora, cuando hablemos de movilidades calculadas, nos referiremos a movilidades de deriva, ya que el cálculo de la movilidad de Hall incluyendo polares supone una complicación adicional en el método iterativo, cosa que no ocurre en la aproximación del tiempo de relajación. En realidad, el valor experimental es la movilidad de Hall, que difiere de la de deriva en el llamado factor de Hall, que en la aproximación del tiempo de relajación es $\langle\tau^2\rangle/\langle\tau\rangle^2$. Así, hemos estimado dicho factor de Hall en la aproximación del tiempo de relajación, utilizando todos los mecanismos de dispersión, y hemos

comprobado que dicho factor es siempre muy próximo a la unidad en todo el rango de temperatura estudiado.

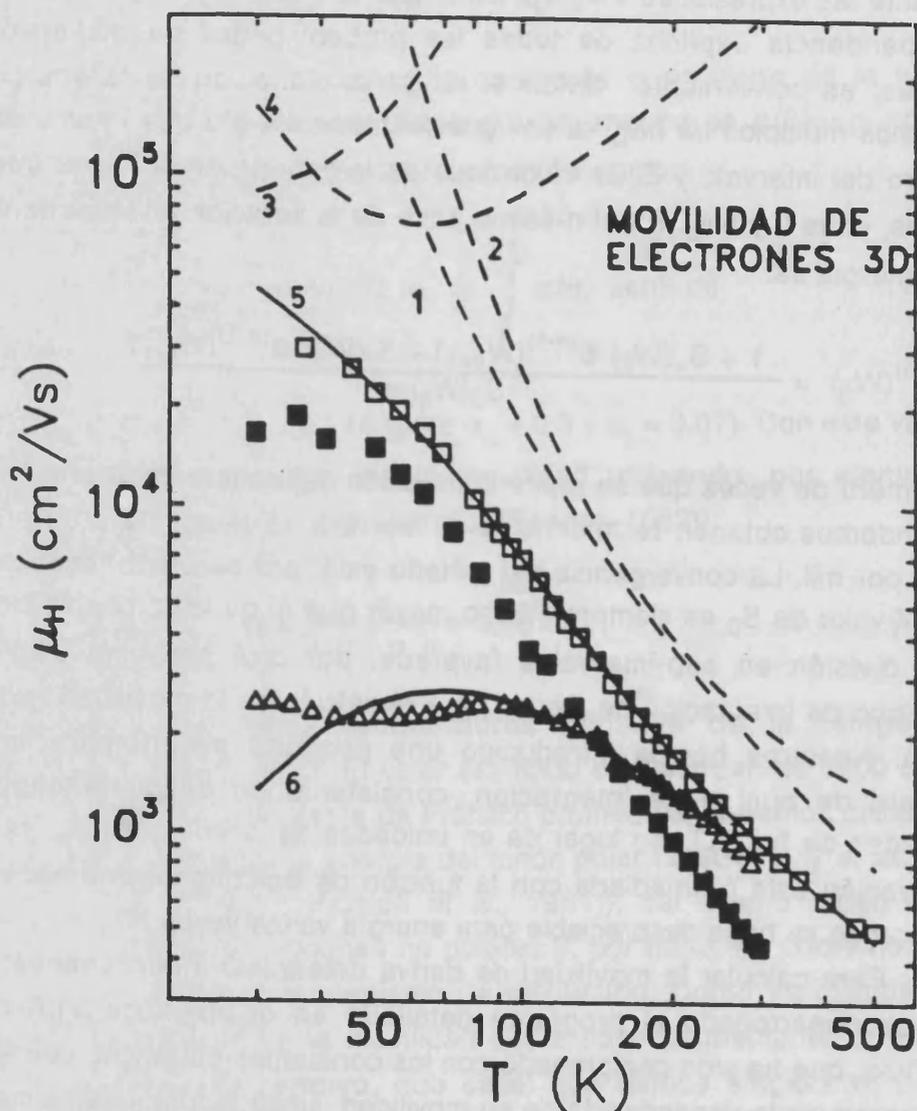


FIGURA VI.19. Variación con la temperatura de la movilidad de Hall de tres muestras de InSe: una del lingote del 0.01 % de Sn (■), otra del 3 % (△) [Marí, 1988] y otra del lingote de alta movilidad (□) [Segura *et al.*, 1984]. La curva 5 ajusta esta muestra, siendo las líneas discontinuas las diferentes contribuciones a esta curva: dispersión por fonones ópticos homopolares (1) y polares (2), y por impurezas neutras (3) e ionizadas (4). La curva 6 representa la movilidad calculada para la muestra del 3 % de Sn.

Por supuesto, la inclusión de la dispersión por el fonón polar LO de 27.3 meV va a conllevar una readecuación del valor de la constante de acoplamiento g^2 , entre los electrones y el fonón homopolar A'_1 de 14.3 meV, con el objeto de ajustar la variación con la temperatura de la movilidad experimental. Para calcular el nuevo valor de g^2 , hemos utilizado la misma curva experimental del trabajo de Segura *et al.* [1984], representativa el

comportamiento tridimensional del transporte de electrones en el InSe de tipo n. El resultado es el que se puede observar en la gráfica VI.19, en la que se detallan por separado las contribuciones de los cuatro mecanismos de dispersión presentes en el InSe de tipo n. Vemos que la movilidad total tiene una variación muy parecida a la del fonón homopolar (curva 1), en la zona fuera de la influencia de las impurezas, ya que la curva de movilidad limitada por polares (número 2 en la gráfica) solamente tiene valores comparables a la de homopolares entre 100 y 300 K y, además, con pendiente muy parecida. Ello es, por tanto, el origen de que, utilizando sólo fonones homopolares, se pueda llegar a reproducir la variación de la movilidad con la temperatura. El valor de la constante de acoplamiento g^2 , que resulta de tal ajuste, es de 0.028, la mitad que sin utilizar el término de dispersión por polares. Este resultado es más alto que el estimado por Howell *et al.* [1989], pero del orden del que hemos deducido de sus resultados sobre la discontinuidad de la masa ciclotrónica, como discutimos al principio del parágrafo.

La curva 6 corresponde a la movilidad calculada para una muestra (de las medidas por Marí [1988]) con concentración de impurezas más elevada, que también se ajusta bastante correctamente a la experimental. De todo lo discutido hasta aquí, podemos considerar que los resultados para las muestras de alta movilidad del trabajo de Segura *et al.* [1984] y los resultados para las muestras de alto contenido en estaño, medidas por Marí [1988], son representativas de las propiedades de transporte de los electrones 3D en el InSe de tipo n, tanto en cuanto que pueden interpretarse a través de un modelo tridimensional como el expuesto.

Sin embargo, este modelo tridimensional no puede explicar las curvas de movilidad de las muestras de los lingotes de bajo contenido en Sn, como ocurre con la muestra del 0.01 % de Sn representada en la figura VI.19. En esta curva, la movilidad experimental es la mitad del valor calculado (curva 5) en el rango total de temperaturas. Por el contrario, la concentración de electrones medida en estas muestras es prácticamente la misma que la de las muestras de alta movilidad, por lo que resulta imposible que el modelo tridimensional pueda dar valores tan pequeños para la movilidad, ni tan siquiera en la zona de baja temperatura, que está dominada por la dispersión por impurezas.

Este modelo no explica en absoluto la dependencia de la movilidad a temperatura ambiente con la concentración de electrones, para las muestras de bajo contenido en estaño, tanto las medidas por Marí [1988] (gráfica VI.20), como las medidas en este trabajo (gráfica VI.21). Según el modelo expuesto,

la movilidad disminuye a medida que aumenta la concentración de impurezas, debido a la mayor contribución de este mecanismo. Las líneas discontinuas en estas gráficas representan la movilidad calculada a temperatura ambiente para diferentes grados de compensación. Para su cálculo, hemos supuesto que a esta temperatura todas las impurezas están ionizadas (según las curvas de concentración de Marí [1988]) y, por tanto, la concentración de electrones es igual a $N_D - N_A = (1-X_A)N_A$, donde X_A es el factor o grado de compensación. El desacuerdo para las muestras de más baja concentración es claro, mientras que los valores de la movilidad en las muestras con $n > 4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ entran en el rango de las calculadas, con los grados de compensación que se han tenido en cuenta (20-80 %).

En la figura VI.21 nos suministra más información que la anterior, en cuanto a las características del InSe con menos contenido de Sn, cuyas movilidades son imposibles de explicar según el modelo tridimensional. En primer lugar, podemos observar la gran dispersión en las movilidades de Hall medidas en los lingotes del 0.01 y 0.03 % (zona I), pero con concentraciones de Hall muy parecidas (no podemos hablar en este caso, como ya veremos, de concentración de electrones). Las muestras del 0.1 % manifiestan, por el contrario, mayor dispersión en la concentración que en la movilidad, que oscila entre 550 y 700 cm^2/Vs (zona II). En la que hemos llamado zona III, se confunden las muestras del lingote del 0.01 % que han sido tratadas térmicamente (recocidas de media a una hora a 300 °C), con las muestras del 1 % de Sn, aunque con menos grado de compensación, según las curvas 1 y 2 (0 y 60 %, respectivamente). Por el contrario, los valores de movilidad de Hall medidos en las muestras de la zona I después de subir y volver a bajar en temperatura (sin recocido) son del mismo orden que las muestras de la zona II, con valores de concentración entre 1 y $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ello quiere decir que al aumentar la temperatura aumenta el carácter tridimensional de la muestra, aunque es necesario un tratamiento térmico, aunque corto, para que se manifieste tal comportamiento. No ocurre lo mismo con las muestras de alto contenido de estaño (3 y 10 %) de la zona IV, que se corresponden con las mismas muestras de la gráfica VI.20, en las que no se observa un comportamiento como el descrito en el parágrafo VI.1.2 por encima de 300 K, como también veíamos allí.

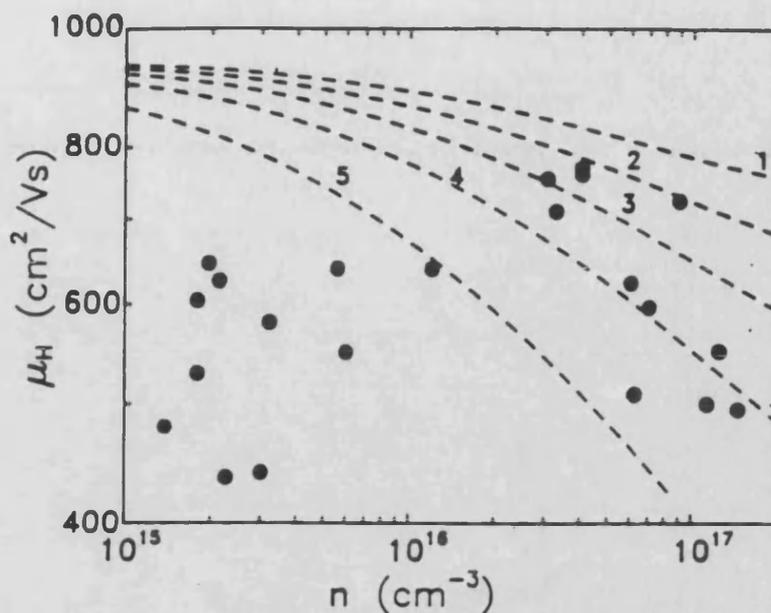


FIGURA VI.20. Variación de la movilidad de Hall con la concentración de electrones en las muestras dopadas con estaño (puntos experimentales) y de la calculada a temperatura ambiente (en trazo discontinuo) para varios valores del grado de compensación: sin compensación (1), 20 % (2), 40 % (3), 60 % (4) y 80 % (5).

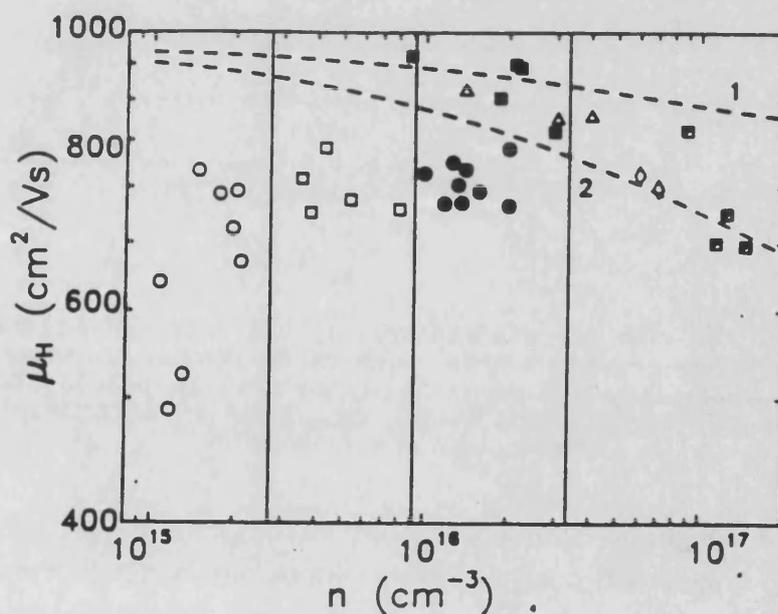


FIGURA VI.21. Variación de la movilidad de Hall con la concentración de electrones a temperatura ambiente en las muestras dopadas con distinto contenido de estaño: (○) 0.01 %, (□) 0.1 %, (△) 1 %, (◊) 3 %, (◻) 10 %, (▨) muestras recocidas y (●) muestras medidas a 300 K después de saturadas a alta temperatura. Las líneas en trazo discontinuo corresponden a la movilidad calculada: sin compensación (1), 60 % (2).

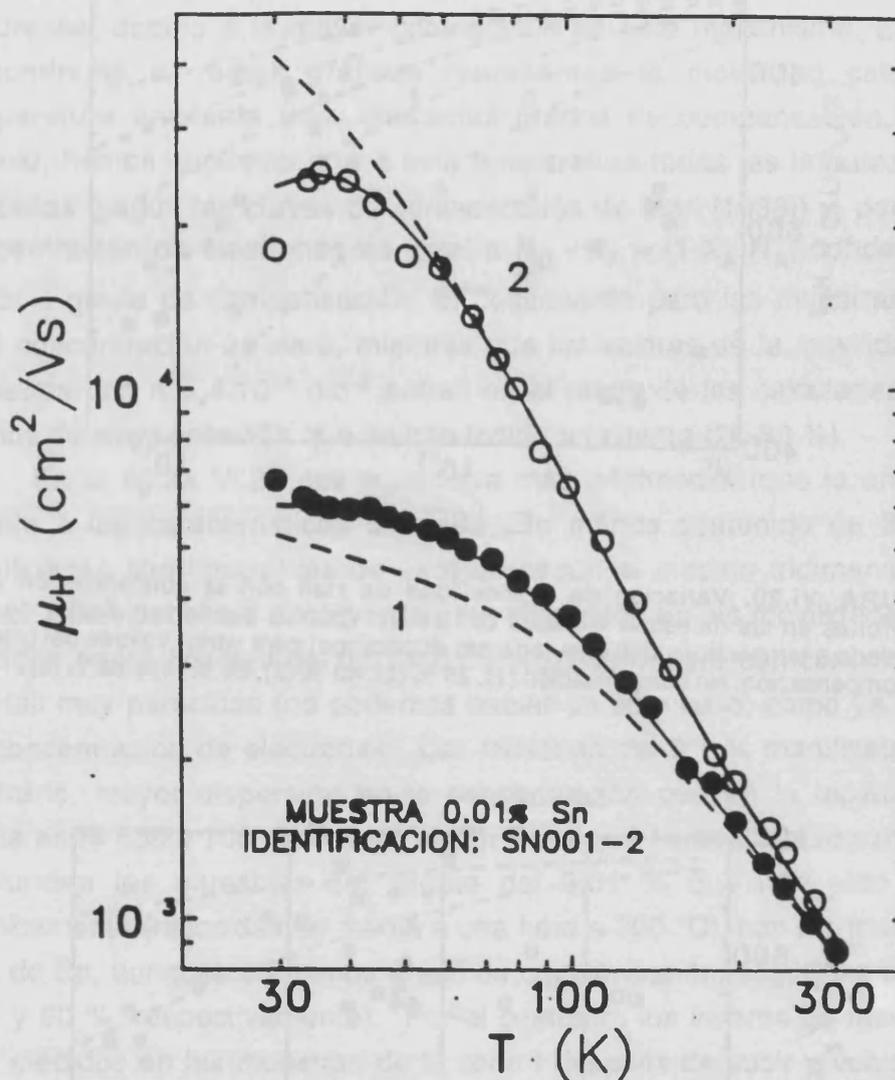


FIGURA VI.22. Variación con la temperatura de la movilidad de Hall de dos muestras de InSe del lingote del 0.01 % de Sn, una medida inmediatamente después de recocer (1), y otra después de dos semanas (2). Hay dos curvas de movilidad calculada para cada curva experimental, unas utilizando compensación (en trazo continuo) y otras sin compensación (en trazo discontinuo) en el cálculo de $n(T)$.

Profundicemos un poco más en el comportamiento de las muestras recocidas a alta temperatura. Como vimos en la sección de resultados, párrafo VI.1.1, algunas de las muestras allí representadas tenían movilidades a temperatura ambiente del orden de las calculadas mediante el modelo tridimensional, por lo que podemos suponer que se pueda reproducir su variación con la temperatura. Efectivamente, nos podemos dar cuenta de ello sin más que observar la gráfica VI.22, que reproduce los valores experimentales que ya mostramos en la gráfica VI.1. Las líneas discontinuas corresponde al cálculo sin compensación, utilizando $N_D = 2.2 \times 10^{16}$ para la

recién recocida y $N_D = 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para la relajada. Las líneas continuas corresponden al ajuste de estas muestras con compensación, utilizando los valores $N_D - N_A = 1.5 \times 10^{16}$, $X_A = 0.02$ y $N_D - N_A = 1.22 \times 10^{15}$, $X_A = 0.15$, respectivamente.

Por el contrario, no existe tanto acuerdo en la variación de la concentración con la temperatura, mostrada en la gráfica VI.23. En ésta se advierte un mayor desacuerdo, en todo el rango de temperatura, en la muestra recién recocida, mayor entre 100 y 300 K, zona de mínima variación de n , mientras que no se puede observar dicha zona en la concentración calculada con un modelo dador sencillo, en el que la concentración varía según la expresión aproximada:

$$n(T) = \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{N_C^2 e^{-2 \frac{E_D}{KT}} + 8N_C N_D e^{-\frac{E_D}{KT}}} - N_C e^{-\frac{E_D}{KT}} \right\} \quad (\text{VI.6})$$

ni con un modelo aceptor-dador sencillo, cuya variación viene dada por:

$$n(T) = \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{\left[2N_A + N_C e^{-\frac{E_D}{KT}} \right]^2 + 8N_C (N_D - N_A) e^{-\frac{E_D}{KT}}} - \left[2N_A + N_C e^{-\frac{E_D}{KT}} \right] \right\} \quad (\text{VI.7})$$

Ninguno de los dos modelos da perfecta cuenta de la variación de la concentración. Además, como vimos en la discusión de los resultados de absorción por impurezas (sección IV.2), las muestras recocidas tenían concentraciones muy similares de impurezas intersticiales de In y sustitucionales de Sn, cuyas energías de ionización se diferenciaban entre sí en algunos meV. Si a todo ello le añadimos un cierto grado de compensación el cálculo para interpretar las curvas $n(T)$ se complicaría enormemente, sin que ello suponga obtener una mayor información de nuestro sistema. Lo que sí está claro es su comportamiento netamente tridimensional, confirmado por la variación de la movilidad y también de la concentración, ya que en ésta no llegamos a observar una disminución de la pendiente a baja temperatura, como sí ocurre con la muestra relajada. De hecho, si en lugar de utilizar el modelo sencillo, tenemos en cuenta la existencia de una cierta concentración N_2 de electrones (del gas bidimensional a baja temperatura), presentes en todo el rango de temperatura, la curva $n(T)$ calculada (a través de la expresión VI.7 sustituyendo N_A por $-N_2$) nos aproxima, lógicamente, un poco más la pendiente, pero se cruza con la curva experimental por debajo de 40 K en la muestra recocida (ver figura VI.24).

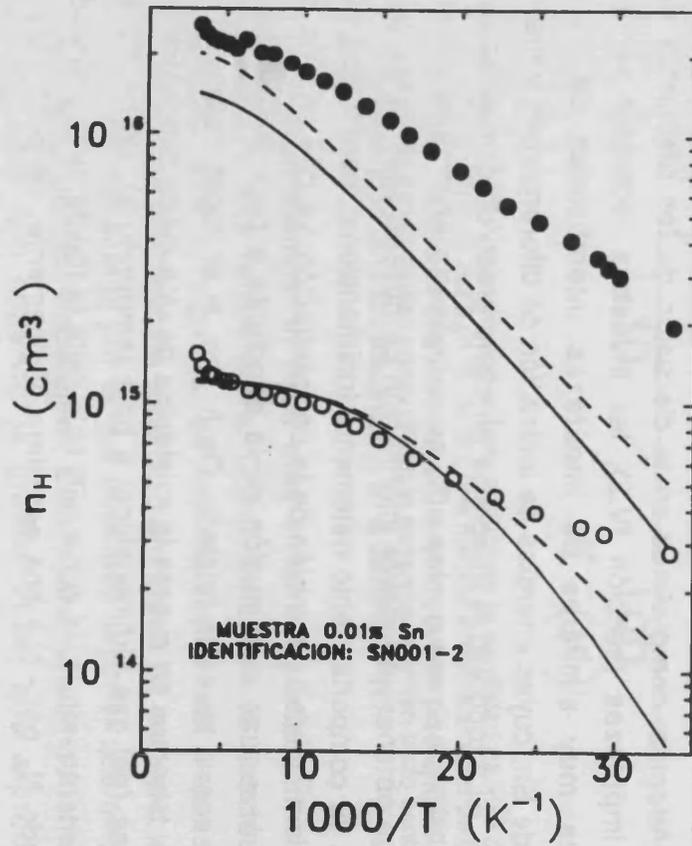


FIGURA VI.23. Variación de la concentración de electrones de la muestra sn001-2, del lingote del 0.01 % de Sn, medida inmediatamente después de recocer (●) y dos semanas después (○). Las curvas calculadas en trazo discontinuo corresponden a la variación calculada a través de la expresión VI.6 del texto (sin compensación). En trazo continuo al cálculo con la expresión VI.7 (con compensación).

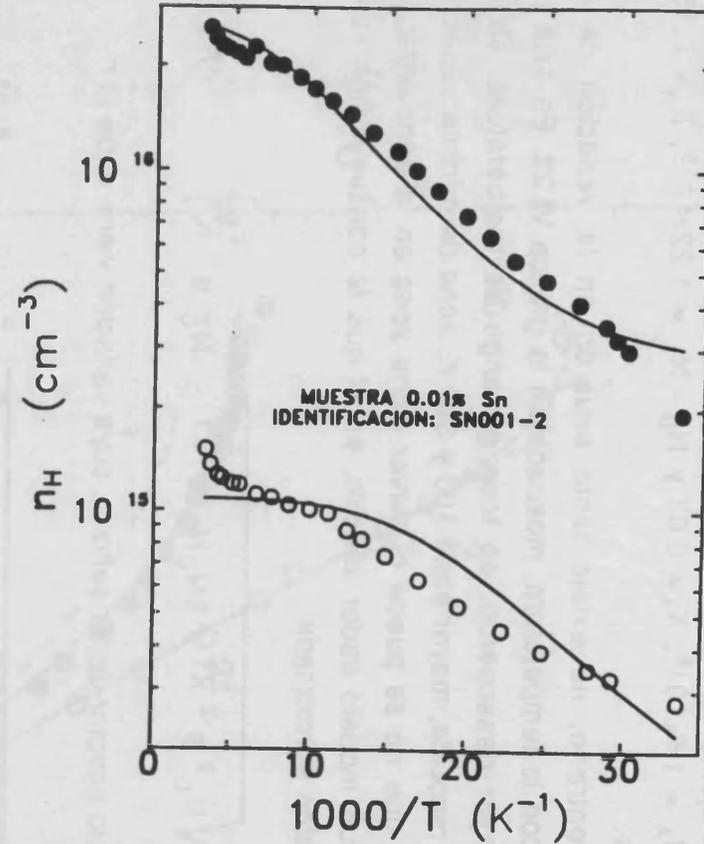


FIGURA VI.24. Mismas medidas experimentales que en la gráfica contigua. Las curvas calculadas corresponden al modelo con un nivel N_2 degenerado. Los parámetros de ajuste son: $N_D = 2.5 \times 10^{16}$, $N_2 = 2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra recién recocida y $N_D = 9.5 \times 10^{14}$, $N_2 = 1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para la relajada.

Veamos ahora lo que ocurre con la muestra relajada, cuya concentración de electrones a temperatura ambiente es un orden de magnitud inferior que recién recocida. Con los modelos anteriores (expresiones VI.6 y VI.7), utilizando los parámetros de concentración del ajuste de movilidad, el acuerdo es bastante satisfactorio, mejor con el modelo dador sencillo, hasta 50 K (gráfica VI.23). Por el contrario, con el modelo dador sencillo más el nivel degenerado N_2 , es imposible reproducir cualquier tramo de la curva $n(T)$, siempre que se quiera tener en cuenta un valor de N_2 del orden de 10^{14} cm^{-3} , que es la tendencia observada a baja temperatura (ello ocurre en casi todas las muestras de InSe de tipo n [Segura *et al.*, 1984]).

En lo que respecta al proceso de recocido, concluimos, teniendo en cuenta los resultados del capítulo IV y los ahora discutidos, que el tratamiento térmico a alta temperatura durante un cierto tiempo, la conclusión es que aumenta el carácter tridimensional del InSe de tipo n: antes de recocer una muestra de bajo contenido en estaño, vimos que la concentración de impurezas hidrogenoides era del orden de $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (muestra del 0.03 % de la tabla IV.12), un orden de magnitud inferior a la concentración de Hall observada. Después de tratada térmicamente esta concentración era un factor 20 mayor (medida al día siguiente de tratada), y mucho más próxima a las medidas por efecto Hall. Sin embargo, si el recocido no es completo, la muestra tendrá mayor contenido de impurezas hidrogenoides, pero sin llegar a alcanzar el comportamiento tridimensional.

Para terminar, podemos confirmar que el comportamiento de las muestras con menor concentración de impurezas se aparta del tridimensional por debajo de 40-50 K, y no sirve un modelo fenomenológico, tal como el de incluir una concentración N_2 de electrones degenerados a baja temperatura. Hemos de plantearnos, pues, un modelo bidimensional que nos dé cuenta de la variación de la movilidad y concentración de Hall por debajo de 50 K, incluso en aquellas muestras cuyo comportamiento hemos llamado tridimensional y, por supuesto, en todo el rango de temperatura, para todas las muestras de bajo contenido en estaño que vimos se apartaban totalmente de ese comportamiento (gráfica VI.21).

VI.2.2. UN MODELO BIDIMENSIONAL PARA EL InSe

Desde que el grupo de Portal, Kress-Rogers y otros colaboradores [Kress-Rogers *et al.*, 1982, 1983a, 1983b; Portal *et al.*, 1980; Nicholas *et al.*, 1982] propusieron la existencia de sub-bandas bidimensionales en el InSe, se ha considerado que éstas provienen del enlace de los electrones a defectos planos, formados por impurezas dadoras adsorbidas a los defectos de apilamiento, muy comunes en los compuestos laminares. Estos autores también han sugerido la idea de que el defecto de apilamiento sea la frontera entre dos politipos diferentes del InSe (ver sección I.1), lo cual podría dar lugar a una discontinuidad en la banda prohibida, como ocurre en una heteroestructura de dos semiconductores de distinto gap. Sin embargo, no se ha ido más allá de la hipótesis, quedando todavía por discutir las consecuencias físicas de cada modelo. Veamos cuáles van a ser las consecuencias físicas que nos van a llevar a desechar el primer modelo propuesto, que tiene su analogía en las estructuras con dopado de tipo δ [Sasa *et al.*, 1985; Zrenner, 1987; Zrenner *et al.*, 1988; Gillman *et al.*, 1988; Schubert *et al.*, 1988], cuyo esquema de bandas se reproduce en la figura VI.25.

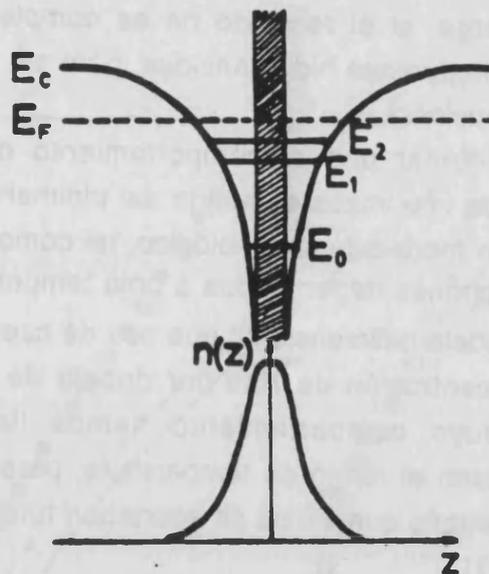


FIGURA VI.25. Modelo de dopado tipo δ .

i) Las sub-bandas bidimensionales en el modelo de dopado δ son, de hecho, bandas bidimensionales de impureza. Ello va a determinar la existencia de una concentración crítica de impurezas, para la que tiene lugar una transición metal-aislante, es decir, no podrán existir estados extendidos por debajo de dicha concentración. Esto se ha observado en AsGa con dopado δ de silicio para concentraciones inferiores a $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [Zrenner, 1987], lo que

corresponde a $0.2 a_0^{-2}$ [Bassani *et al.*, 1974], en función del radio de Bohr efectivo de la impureza hidrogenoide. En el InSe, como vimos en el capítulo IV, el radio de Bohr efectivo es del orden de 34 Å, y la concentración crítica sería de $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. La concentración de electrones en el InSe a 4 K, medida por efecto Hall, varía entre 10^{13} cm^{-3} , en muestras crecidas por el método THM [Triboulet *et al.*, 1986], y $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ en muestras crecidas por el método de Bridgmann [Segura *et al.*, 1984]. Si la concentración de electrones 2D en cada defecto fuese mayor que $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, la distancia media entre defectos a lo largo del eje c oscilaría entre 30 μm y 2 mm.

Sin embargo, todas las muestras medidas, cuyos grosores oscilaban entre 5 y 50 μm , muestran un comportamiento degenerado por debajo de 20 K en la concentración de electrones, como dijimos en el párrafo anterior. Por tanto, la distancia media entre los defectos planos debe ser mucho menor de 30 μm . Una distancia media entre 2 y 5 μm parece más aceptable, lo que correspondería a concentraciones bidimensionales menores de $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Howell *et al.* [1989] encuentran un valor de 10^{11} cm^{-2} a partir de sus medidas de resonancia ciclotrónica. Belenkii *et al.* [1986, 1988] también midieron concentraciones entre 1.8 y $2.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ de sus experiencias de efecto Shoubnikov-de-Haas (SdH) y efecto Hall cuántico, lo mismo que Brandt *et al.* [1987]. Estos valores son un orden de magnitud inferior a la concentración crítica, lo que contradice claramente el modelo de dopado δ . Kress-Rogers *et al.* [1983a] estimaron una concentración de electrones del orden de $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ de sus medidas de efecto SdH, aunque luego veremos que estaba sobreestimada.

Además de todo lo dicho, el modelo de dopado δ está basado en la hipótesis de que las impurezas adsorbidas en los defectos de apilamiento son hidrogenoides, mientras que lo lógico es pensar que sean centros más profundos y localizados, por estar en una zona muy delgada y perturbada. En este caso, la concentración crítica sería todavía mayor y, por tanto, más inadecuado este modelo.

ii) En una capa δ la función de ondas de los electrones en la sub-banda de menor energía tiene el máximo en el plano de las impurezas [Zrenner, 1987; Gillman *et al.*, 1988; Schubert *et al.*, 1988], como detallamos en la figura VI.25. El movimiento de los electrones estará, por tanto, muy influenciado por la presencia de las impurezas ionizadas y tendrán una movilidad muy baja. Este es el caso de las estructuras de tipo δ en el GaAs, en las que la movilidad a 4 K es del orden de $1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para una concentración de impurezas de

$7.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [Gillman *et al.*, 1988]. En el InSe, las movilidades de los electrones son siempre 6 ó 7 veces más pequeñas que en el AsGa (debido a la mayor masa efectiva de los electrones y a la menor constante dieléctrica del InSe), para concentraciones de impurezas muy parecidas. Siendo así, la movilidad de los electrones 2D en el InSe a 4 K valdría alrededor de $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, dado que la concentración de impurezas debe ser del orden de 10^{12} cm^{-2} o mayor. Por el contrario, en el InSe se han medido valores de movilidad de hasta $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a la temperatura de 4.2 K [Segura *et al.*, 1984], para la cual sabemos que sólo hay electrones bidimensionales [Segura *et al.*, 1984; Kress-Rogers *et al.*, 1982; Portal *et al.*, 1980]. La consecuencia inmediata es que estos valores tan altos de la movilidad sólo son posibles si los electrones bidimensionales están separados espacialmente de las impurezas ionizadas, lo cual es imposible en un modelo de dopado de tipo δ .

ii) Kress-Rogers *et al.* [1983b] encontraron una concentración de 10^{10} cm^{-2} impurezas ionizadas en las sub-bandas de InSe, a través del análisis de la dependencia de la anchura de la línea de resonancia ciclotrónica con el campo magnético. Este resultado contradice el modelo de tipo δ , en el que la concentración de electrones debe coincidir con la de impurezas ionizadas. Además, este autor concluye que la anchura de la resonancia está controlada por la dispersión por impurezas neutras, lo que significa que la mayoría de las impurezas adsorbidas a los defectos planos deben ser neutras, y su energía inferior a la de las sub-bandas.

iv) Por otra parte, se ha observado un comportamiento activado de la variación de la anisotropía de la resistividad con la temperatura [Pomer *et al.*, 1988], por debajo de 300 K. Ello nos sugiere que los electrones tridimensionales encuentran barreras de potencial en su movimiento a lo largo del eje c, mientras que el modelo de tipo δ solo predice zonas de acumulación y, por tanto, serían pozos y no barreras lo que verían los electrones 3D en su movimiento.

Según las razones expuestas podemos, pues, concluir que el modelo de dopado δ es inadecuado para explicar las propiedades bidimensionales en el InSe. Un nuevo modelo debería incluir, como hemos visto, una separación espacial entre los electrones 2D y las impurezas ionizadas. Un modelo como el empleado en heterouniones cumple esa condición. En el InSe podría darse si existiera una discontinuidad entre la banda prohibida del

politipo ϵ y la del politipo γ . En este sentido, hay medidas de difracción de electrones sobre muestras de InSe crecido por el método de Bridgmann [De Blasi *et al.*, 1986], que prueban la existencia de tales politipos en la misma muestra. También se puede inferir la presencia de estos dos politipos de los resultados de Raman [Kuroda & Nishina, 1978; Alieva *et al.*, 1979], a través de la aparición de modos de vibración de lámina rígida, de baja energía, típicos del politipo ϵ , si bien este politipo coexistiría con el γ en una proporción muy pequeña.

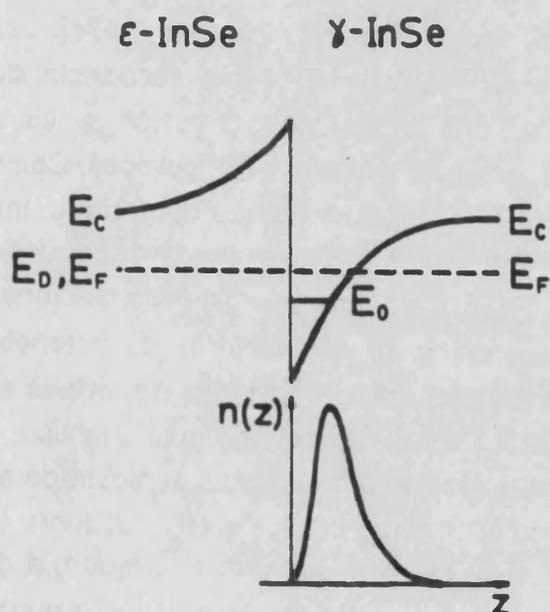


FIGURA VI.26. Modelo basado en la discontinuidad de la banda prohibida.

La figura VI.26 muestra el esquema de bandas de este modelo, en el que se supone que el gap del politipo ϵ es el mayor. Sin embargo, las medidas de SdH [Kress-Rogers *et al.*, 1983a; Belen'kii *et al.*, 1986] indican que el mínimo de la primera sub-banda dista unos 10 meV del nivel de Fermi y éste está a unos 30 meV por debajo de la banda de conducción, por lo que la discontinuidad en las bandas prohibidas tendría que ser mayor que 40 meV. En el caso del GaSe, la mayor diferencia es de 25 meV, y tiene lugar entre el politipo β y los otros posibles (ϵ , δ y γ) [Aulich *et al.*, 1969], mientras que la diferencia entre los politipos ϵ y γ es bastante más pequeña, del orden de 5 meV. El gran parecido entre ambos tipos de apilamiento excluye la posibilidad de una diferencia más acusada, en coherencia con los cálculos de estructura de bandas [Nagel *et al.*, 1979].

En el caso del InSe, el politipo β no se ha observado nunca y las diferencias entre el ϵ y el γ no pueden ser mucho más grandes que en el GaSe. Por otra parte, Guatenko *et al.* [1986] han publicado un trabajo sobre

fotoluminiscencia en muestras de InSe ϵ - γ , en el que observan dos picos entremezclados en la zona de alta energía, que atribuyen a los excitones libres en los politipos ϵ y γ , entre los cuales hay una diferencia de 2 a 3 meV. Esta diferencia entre las bandas prohibidas no podría ser, en ningún caso, el origen de las sub-bandas 2D en el InSe.

Los defectos de apilamiento cuya presencia influye en las propiedades ópticas y de transporte de semiconductores laminares [Fivaz & Mooser, 1967; Schmid, 1974; Maschke & Schmid, 1975; Maschke & Overhof, 1977] pueden servir de base para otro modelo. De hecho, se ha demostrado que pueden crear barreras de potencial de algunas decenas de meV [Schmid, 1974]. Los defectos de apilamiento están asociados al cambio en la secuencia de apilamiento de los planos cristalinos en una determinada dirección (el eje c en el InSe), y corresponden, por tanto, a la interfase entre dos politipos. Como ya hemos dicho, las muestras de InSe crecido por Bridgmann están compuestas principalmente por el politipo γ , incluyendo una pequeña proporción del ϵ . Un posible modelo sería el suponer la existencia de zonas muy finas de este último politipo situadas entre dos barreras de potencial debidas a sendos defectos de apilamiento. La energía de todos los niveles en esas finas regiones aumentaría debido a efectos de confinamiento cuántico.

El esquema de bandas del nuevo modelo propuesto es el mostrado en la figura VI.27. Para que se origine una sub-banda 2D, los niveles dadores en la región ϵ deben elevarse unos 20 meV (aproximadamente su energía de ionización) para situarse por encima de la banda de conducción en la región γ . Los electrones ligados a esas impurezas dadoras se irán, por tanto, a la banda de conducción de la región γ adyacente, dejando una carga de espacio positiva no compensada. El campo eléctrico que crea esa carga, junto con la presencia de las barreras de los defectos de apilamiento, a ambos lados de la zona ϵ , crearán sendas zonas de electrones 2D, separados espacialmente de las impurezas ionizadas. Este modelo es muy similar a algunas estructuras de AsGa, en las que se intercalan zonas de dopado δ , separadas del AsGa volúmico por dos capas muy finas de $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, con el objeto de mantener a los electrones lejos de la influencia de las impurezas y evitar que la movilidad sea tan pequeña como en los dispositivos de dopado δ normales.

Para comprobar si nuestro modelo es o no correcto sería necesario hacer estudios experimental de la forma del potencial a lo largo del eje c, tales como microscopía de barrido de alta resolución y microscopía de efecto

túnel, sobre muestras con una muy buena superficie en la dirección paralela a c.

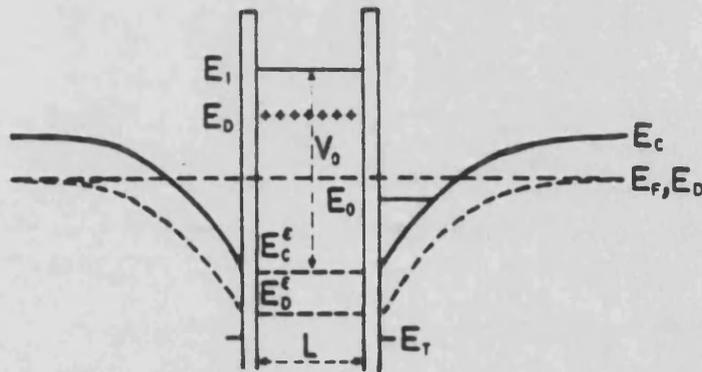


FIGURA VI.26. Modelo de cuantificación por confinamiento.

Ambos modelos, discontinuidad en la banda prohibida o efectos de cuantificación por confinamiento, son muy similares y la función de ondas de las sub-bandas 2D en ambos casos está determinada por el campo eléctrico en la interfase y la presencia de una barrera de potencial. Veamos ahora la formulación cuantitativa del modelo planteado.

Sea L la anchura de la zona ϵ entre dos defectos de apilamiento y consideremos como aproximación más simple la del pozo cuadrado. En este caso, los estados de la banda de conducción serán una serie de sub-bandas 2D dadas por

$$E_n(\vec{k}_{xy}) = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m_{\parallel}^* L^2} + \frac{\hbar^2 k_{xy}^2}{2m_{\perp}^*} \quad (\text{VI.8})$$

donde $m_{\parallel}^* = 0.08 m_0$ y $m_{\perp}^* = 0.14 m_0$ [Kress-Rogers *et al.*, 1982] son las masas efectivas paralela y perpendicular al eje c en el InSe, respectivamente. Por tanto, el mínimo de la primera sub-banda estará a una energía $V_0 = \hbar^2 \pi^2 / 2m_{\parallel}^* L^2$ por encima de la banda de conducción en la región γ . Si despreciamos la discontinuidad entre las bandas prohibidas de los polítipos ϵ y γ , podemos asociar V_0 con el valor de la discontinuidad real de la banda de

conducción entre ambas zonas. Si L es del orden de 10 nm V_0 sale un poco más de 45 meV, cantidad que suponemos es la que se desplaza también el nivel dador hidrogenoide en la zona ϵ . En ese caso, como hemos dicho, todos los electrones ligados a esos dadores pasarán a la zona γ , quedando una carga de espacio, dada por la concentración de impurezas ionizadas N_D^ϵ , en aquella otra zona. Si suponemos que la distribución de esas impurezas es homogénea, la concentración de electrones a ambos lados de la región ϵ es:

$$n_s = \frac{N_D^\epsilon L}{2} \quad (\text{VI.9})$$

Si sólo está ocupada la sub-banda de menor energía, la condición que se ha de cumplir para tener una zona de agotamiento en la región ϵ se deduce de forma inmediata del esquema de bandas de la figura VI.27, y es:

$$V_0 > E_0 + (E_F - E_0) + E_D + E_B \quad (\text{VI.10})$$

donde E_0 es la energía de la sub-banda de menor energía, E_D es la energía de ionización de las impurezas dadoras hidrogenoides en la región γ , que coincide con la energía del nivel de Fermi, E_F a baja temperatura, y E_B/e es el potencial debido a la carga de espacio en la región ϵ .

Como hemos dicho, el modelo tiene un tratamiento análogo al de la figura VI.26, con el que dedujimos los parámetros de las sub-bandas 2D en el parágrafo V.3.2 del capítulo anterior, con lo que la función de ondas del nivel de energía más baja viene dada por la ecuación V.72 y el parámetro variacional b por la V.78. Ello, por supuesto, no deja de ser una primera aproximación, ya que la barrera de potencial en el defecto de apilamiento es finita y muy estrecha, por lo que un modelo más realista debería permitir la penetración de la función de ondas en la región ϵ , con la consiguiente modificación de la energía potencial, E_0 y la relación entre E_0 , b y n_s . Esta consideración implicará peores resultados en la movilidad limitada por impurezas ionizadas, aunque menos en el caso de fonones ópticos no polares.

La caída de potencial E_B debida a la carga de espacio en la región ϵ tiene la expresión usual:

$$E_B = \frac{e^2 n_s^2}{2\epsilon_{\parallel} N_D^\epsilon} = \frac{e^2 n_s L}{4\epsilon_{\parallel}} \quad (\text{VI.11})$$

Sustituyendo esta energía, junto con la expresión V.79 para E_0 , ($E_F - E_0$), deducida de la V.54, y la expresión de V_0 en la desigualdad VI.10, obtenemos una ecuación en L y n_s , que nos permitirá calcular el máximo valor de L compatible con un despoblamiento total de la región ϵ y consecuentemente con V_0 y N_D^{ϵ} para un n_s dado. Los valores de los parámetros calculados de esta ecuación para varios valores de n_s vienen dados en la tabla VI.4. De esta tabla podemos concluir que concentraciones de electrones 2D superiores a 10^{12} cm^{-2} llevan a concentraciones de impurezas ionizadas en la región ϵ y a valores de V_0 muy altos y físicamente irreales.

TABLA VI.4. Parámetros de las sub-bandas 2D en el InSe, según del modelo de cuantificación por confinamiento.

n_s cm ⁻²	b cm ⁻¹ (x10 ⁶)	$E_F - E_0$ meV	E_0 meV	E_B meV	V_0 meV	L nm	N_D^{ϵ} cm ⁻³
10 ¹⁰	0.987	0.17	5.8	0.76	25.2	13.65	1.5x10 ¹⁶
3x10 ¹⁰	1.424	0.51	12.1	1.98	33.1	11.92	5.0x10 ¹⁶
10 ¹¹	2.126	1.71	26.9	5.25	52.4	9.47	2.1x10 ¹⁷
3x10 ¹¹	3.067	5.13	56.0	11.92	91.5	7.16	8.4x10 ¹⁷
10 ¹²	4.581	17.09	124.9	27.72	188.2	5.00	4.0x10 ¹⁸

Sin embargo, ya dijimos que Kress-Rogers *et al.* [1983a] deducían valores de este mismo orden, de la interpretación de las varias series de oscilaciones que observó por efecto SdH en el InSe. Para llegar a ese resultado suponía que había varias sub-bandas eléctricas ocupadas en una única zona de acumulación. Las energías estas sub-bandas respecto al nivel de Fermi vienen definidas en función del campo magnético fundamental de cada serie de oscilaciones:

$$E_F - E_i = \frac{e \hbar}{m^* \perp} B_i^{\perp} \quad (\text{VI.12})$$

y en esta hipótesis es donde podemos encontrar el fallo del razonamiento. Supongamos, por el contrario, que hay varias zonas de acumulación que

contribuyen al espectro de SdH y que sólo está ocupada la sub-banda de menor energía en cada una. El campo fundamental para la sub-banda de menor energía es $B_f^0 = 18-20$ T, para el cual se rompe la degeneración de spin (como discuten también los autores) y la ecuación VI.12 deja de ser válida, así como la que relaciona n_s con ésta (V.54), quedando sobrestimada la contribución de la sub-banda de menor energía en, al menos, un factor 2. Por tanto, la densidad de electrones por cada zona de acumulación no podrá ser mayor de $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Veamos de dar más argumentos a favor de la hipótesis de que no hay sub-bandas superiores ocupadas, ya que es una de las hipótesis que tendremos en cuenta en el cálculo de la movilidad bidimensional. La diferencia principal entre una zona de inversión y una zona de acumulación proviene del hecho de que en la última la forma del potencial está determinada por la propia distribución de electrones, mientras que el campo eléctrico de la zona de agotamiento está completamente apantallado por los electrones 2D a una distancia del orden de $1/b$. Según la expresión V.80 del capítulo anterior, la "energía de ionización" de la primera sub-banda será 9/55 de la energía total del pozo, determinado por la distribución de carga V.72 (ΔE en el la figura VI.27). De esta manera, en la aproximación de Hartree, el apantallamiento producido por los electrones en la primera sub-banda es tan fuerte que los estados excitados están por encima de la energía del pozo, con lo que dichos estados serán prácticamente deslocalizados. Estas características se ven modificadas si se tienen en cuenta los efectos de interacción entre electrones (interacción de intercambio y correlación), como demostró Ando [1976] para zonas de acumulación en estructuras MOS de silicio. Ando demostró que la profundidad del pozo de potencial crece y que la primera sub-banda excitada se convierte también en localizada, encontrando que la diferencia $E_1 - E_0 \approx 20$ meV para $n_s \approx 1.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. En el InSe, la masa efectiva m_{\parallel}^* es alrededor de un décimo de la masa longitudinal del Si y la constante dieléctrica ϵ_{\parallel} es la mitad de la del Si, por lo que esta diferencia será mayor, puesto que es proporcional, al igual que ΔE , a b^2 (ecuaciones V.79-80). Sin embargo, hemos visto que la diferencia entre el nivel del Fermi para esa concentración era del orden de 17 meV, por lo que, incluso para esa concentración tan elevada, la primera sub-banda no estaría ocupada. Mucho menos lo estarán para las concentraciones que nos interesan, $n_s \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, para las que $E_F - E_0 \approx 3$ meV, ya que el efecto de la interacción de correlación-intercambio es comparativamente mucho menor.

Todavía nos falta un elemento más en nuestro modelo. Si todos los electrones 2D provienen de las impurezas dadoras de las regiones ϵ , la concentración de aquellos no variaría con la temperatura. Como mucho tendríamos que algunos electrones 2D serían excitados a la banda de conducción 3D, dejando una cierta carga no compensada en el defecto plano, que sería apantallada por los electrones 3D formándose una zona de acumulación clásica, con una extensión del orden de la longitud de Debye (expresión V.82), que haría de región de transición entre las sub-bandas 2D y la región neutra de InSe.

Sin embargo, el valor de la movilidad de Hall en las muestras de estaño no dopadas o con poco contenido de estaño ($\mu_H < 0.5\mu_{3D}$ en muchas muestras) es indicativo de la predominancia de electrones 2D, frente a los 3D. También hemos visto que las muestras recocidas a 300 °C tienen una concentración n_H más de veinte veces mayor (en algunos casos) que antes del tratamiento térmico, así como una movilidad también mayor, cercana a la tridimensional en muchos casos. Las medidas de absorción en el infrarrojo lejano también muestran un aumento proporcional en la intensidad de la transición electrónica $1s-2p_{\pm}$. Ello quiere decir que el proceso de recocido conlleva la creación de impurezas hidrogenoides dadoras que antes no estaban en la zona neutra del InSe- γ . También hemos visto que nuestras muestras se relajan después del recocido para volver a tener valores muy parecidos, al menos de concentración, que antes del tratamiento térmico. Todo esto nos está diciendo que debe existir un mecanismo por el cual las impurezas dadoras hidrogenoides se transformen en centros profundos y viceversa. Podemos comprender este comportamiento si suponemos que los dadores hidrogenoides en el InSe no dopado provienen de átomos de indio intersticiales en la región no perturbada γ (capítulo IV). Estos átomos tienden a ser segregados hacia los defectos de apilamiento, donde el desorden y el campo eléctrico hacen que los niveles se vuelvan profundos. Es esto lo que ocurriría durante el proceso de relajación después del tratamiento térmico. Por tanto, la estructura electrónica de los defectos bidimensionales en el InSe debe incluir una concentración elevada de estados ligados localizados en energía por debajo de la sub-banda fundamental (ver figura VI.27). En el rango de temperaturas entre 100 y 300-400 K estos electrones se pueden excitar desde los centros profundos a los que están ligados hasta las sub-bandas 2D. Los átomos que quedan ionizados de esta manera aumentan el campo eléctrico en la interfase, disminuyendo la energía de la sub-banda fundamental. A temperaturas superiores al rango reseñado, para las que ya

hay una parte de dadores profundos ionizados, la repulsión eléctrica entre tales átomos provoca, paralelamente a la ionización de electrones, la difusión de muchos de ellos hacia la región γ , en la que se distribuyen homogéneamente en posiciones intersticiales, comportándose como impurezas hidrogenoides. Por encima de 550-600 K este proceso es ya predominante y se produce la disgregación completa de tales átomos hacia la región neutra, como se puede deducir de la gran energía de activación en las curvas de resistividad paralela al eje c a esas temperaturas. Con los átomos de estaño pasará prácticamente lo mismo, aunque éstos pasarán a ocupar posiciones sustitucionales. También hay que decir que su influencia es menor, ya que estaban en menor proporción que los de indio después de recocer la muestra, como vimos en el capítulo IV. De todas formas, volveremos sobre esta discusión cuando tratemos los resultados de alta temperatura.

En el modelo completo, el mínimo de la sub-banda de menor energía viene dado por la ecuación V.79, con una diferencia: los electrones 2D deben compensar las impurezas dadoras ionizadas en la región e y los dadores profundos ionizados en la zona de la interfase (defecto de apilamiento). La ecuación de neutralidad queda entonces como

$$n_s = \frac{N_D^E L}{2} + N_T^+ = n_{s0} + N_T^+ \quad (\text{VI.13})$$

donde n_{s0} es la concentración por unidad de superficie de electrones 2D en la sub-banda y N_T^+ es la concentración por unidad de superficie de dadores profundos en el defecto de apilamiento. Esta ecuación nos servirá para calcular la concentración de electrones bidimensionales a cada temperatura. El resultado dependerá de cómo se mueva el nivel de energía profundo con el aumento del pozo de potencial, aunque lo más razonable es suponer que se mueva con el mínimo de sub-banda fundamental, con lo que la ecuación VI.13 podremos escribirla como

$$n_s = n_{s0} + \frac{N_T}{1 + 2 \exp\left[\frac{E_F - E_0}{KT}\right] \exp\left[\frac{\Delta E_T}{KT}\right]} \quad (\text{VI.14})$$

donde la variación de $E_F - E_0$ se puede deducir de la ecuación V.55 para la sub-banda fundamental:

$$E_F - E_0 = KT \ln \left\{ \exp \left[\frac{\pi \hbar^2 n_s}{2m^* \perp KT} \right] - 1 \right\} \quad (\text{VI.15})$$

Por otra parte, podemos hacer una estimación del valor de N_T , si suponemos que la mayoría de los átomos adsorbidos en el defecto de apilamiento se difunden hacia la región neutra γ . En este caso, la relación N_T/n_s podremos encontrarla de la relación entre la concentración de electrones a temperatura ambiente, después de recocer la muestra, y la concentración de electrones a baja temperatura (por debajo de 20-30 K), antes del recocido, lo que nos da valores en el rango entre 20 y 100. En la figura VI.28 representamos la dependencia con la temperatura de n_s , calculada de las expresiones VI.14-15 mediante un algoritmo iterativo, incluido en el programa del apéndice VI.B, tomando $n_{s0} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y $N_T = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ y diferentes valores de ΔE_T entre 10 y 50 meV. Como apreciamos de esta figura, la concentración de electrones 2D a temperatura ambiente es, para casi todos los valores de ΔE_T , del orden de 10^{12} cm^{-2} . Si suponemos una distancia media entre defectos de $5 \mu\text{m}$, la concentración efectiva de electrones 2D sería del orden de 10^{15} cm^{-3} , que es muy parecida a los valores experimentales medidos en las muestras menos dopadas, para las que habíamos quedado en que su comportamiento estaba dominado por los electrones 2D, también compatible con la baja concentración de impurezas hidrogenoides, medida de la intensidad de los picos de absorción en el infrarrojo lejano ($< 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) en tales muestras.

Pasemos ahora a determinar la movilidad limitada por fonones, impurezas ionizadas y neutras, separadamente, en base a la discusión y expresiones que dedujimos en el párrafo V.3.3.

Estudiemos, en primer lugar, la movilidad limitada por el fonón óptico homopolar A'_1 de 14.3 meV. En el párrafo anterior dedujimos la constante de acoplamiento electrón(3D)-fonón, del cálculo de la movilidad en las muestras con comportamiento tridimensional, que resultaba ser de 0.028. Este valor nos sirve para calcular la constante de acoplamiento g_{var}^2 , según la ecuación V.91, que también depende del valor de n_s a través del parámetro variacional b (expresión V.78, con la constante dieléctrica ϵ_{\parallel} en lugar de ϵ , puesto que nuestro material es anisótropo). Con este valor de la constante de acoplamiento ya podemos calcular la movilidad mediante la expresión V.83 y el tiempo de relajación V.92.

En la gráfica VI.29 representamos cuatro curvas de movilidad, dos correspondientes a n_s constante (la curva 1 con 10^{11} cm^{-2} y la 2 con 10^{12} cm^{-2}), y otras dos utilizando la variación de n_s dada por las expresiones VI.14-

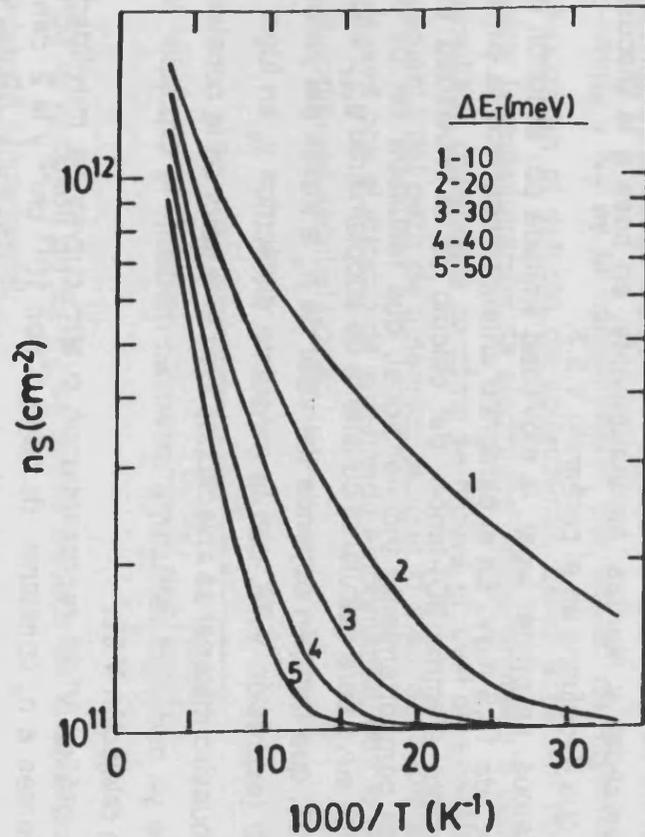


FIGURA VI.28. Variación de la concentración de electrones bidimensionales en función de la temperatura, para varios valores de la energía del nivel profundo: 10 (curva 1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) y 50 meV (5), suponiendo que $n_{s0} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y $N_T = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

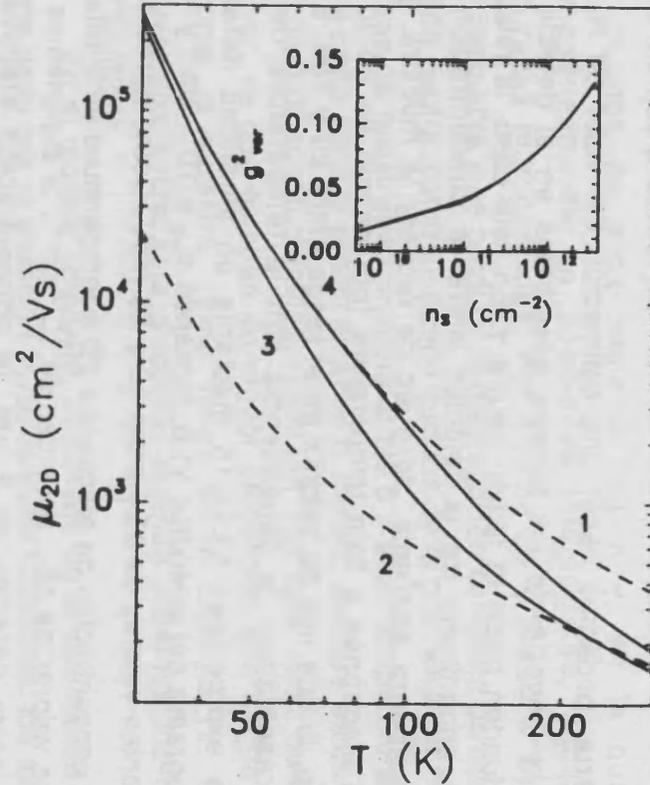


FIGURA VI.29. Variación de la movilidad 2D limitada por fonones ópticos homopolares en función de la temperatura, con n_s constante: 10^{11} (curva 1) y 10^{12} cm^{-2} (2) y variable: $\Delta E_D = 10$ (3) y 50 meV (4) y 50 meV (5), suponiendo que $n_{s0} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y $N_T = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. También se ha insertado la variación de la constante de acoplo electrón(2D)-fonón variacional con n_s .

15, con $n_{s0} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y $N_T = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (la curva 3 con $\Delta E_T = 10 \text{ meV}$ y la 4 con 50 meV). También hemos insertado dentro de esta figura la variación de la constante de acoplamiento variacional g_{var}^2 con n_s , de la que observamos que vale casi tres veces el valor tridimensional a temperatura ambiente, suponiendo que a esta temperatura n_s vale del orden de 10^{12} cm^{-2} , como comentábamos antes, y del orden del valor tridimensional a baja temperatura, para la que $n_s \approx n_{s0}$. Todos estos cálculos se han realizado mediante el programa del apéndice VI.B.

De la movilidad calculada en esta gráfica podemos confirmar las bajas movilidades asociadas a los electrones 2D. De ahí que las movilidades observadas sean tanto más pequeñas cuanto más se aparte la muestra del comportamiento tridimensional. También podemos advertir un aumento de la pendiente γ (definida como el valor absoluto de la pendiente de la curva de movilidad en una representación doble-logarítmica) con el aumento de ΔE_T , pasando de 1.3 a 1.75 entre 10 y 50 meV, por lo que puede llegar a ser mayor que la pendiente en el caso tridimensional.

Estos valores de movilidad nos confirman, por otra parte, que no es necesario tener en cuenta la movilidad 2D limitada por fonones polares (equivalente a la 3D por lo que comentamos en el parágrafo V.3.3), ya que ésta es un orden de magnitud superior a la debida a fonones homopolares, por lo que despreciaremos su efecto para el resto de nuestras estimaciones.

Por supuesto, la dispersión por fonones homopolares sólo será dominante para temperaturas altas (por encima de 100 K, como veremos más adelante), como ocurre en el caso 3D. Para muy baja temperatura, los mecanismos dominantes serán la dispersión por las impurezas ionizadas en la región ϵ y la dispersión por impurezas en la interfase.

Para el cálculo de la movilidad 2D limitada por impurezas ionizadas hemos utilizado la expresión V.98-97, según la definición V.83 para el promedio del tiempo de relajación. La distancia L que aparece en la expresión V.98 es la anchura de la zona ϵ en nuestro modelo, que también hemos llamado igual, y la concentración N_i es ahora N_D^ϵ , relacionada con n_s y L a través de la expresión VI.9. En la gráfica VI.30 hemos representado cuatro curvas de movilidad correspondientes a varios valores de n_s (especificados en el pie de figura), para cada uno de los cuales podemos conocer L (mediante la expresión VI.14) y N_D^ϵ (mediante la VI.9), según la tabla VI.4. Sólo hemos representado el rango de temperatura entre 4 y 20 K, que es en el que decíamos que sólo había electrones bidimensionales, y en el que n_s es prácticamente constante con la temperatura. La variación de la movilidad en

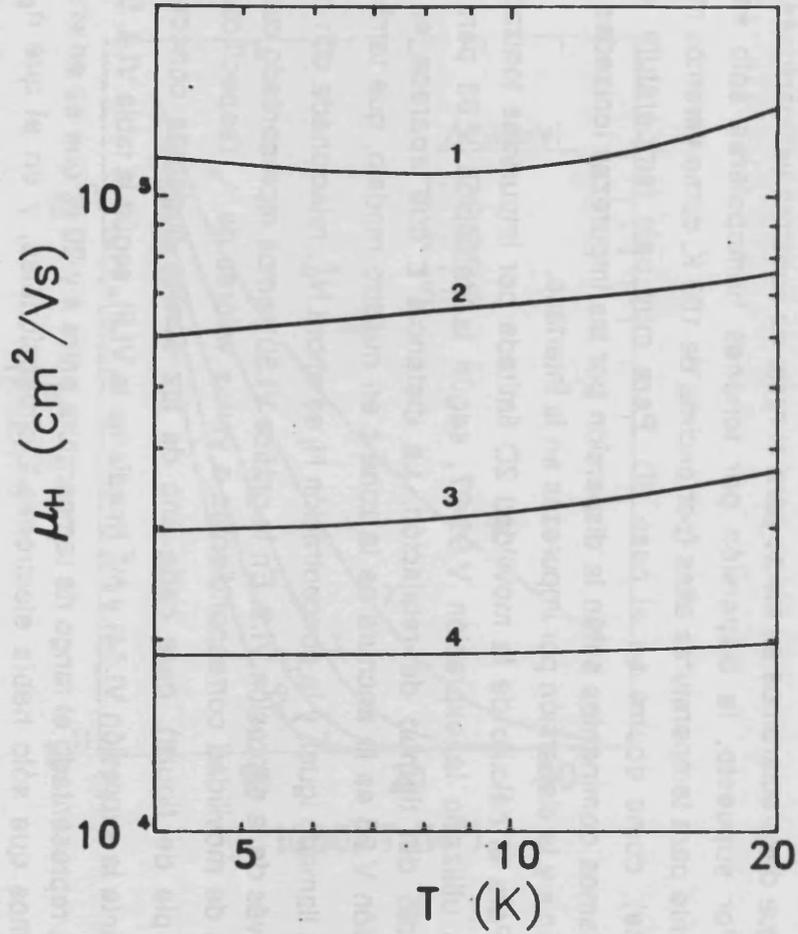


FIGURA VI.30. Variación de la movilidad 2D limitada por impurezas ionizadas en el rango de temperatura entre 4 y 20 K, con n_s constante: 3.3×10^{10} (curva 1), 10^{11} (2) 3.3×10^{11} (3) y 10^{12} cm^{-2} (4).

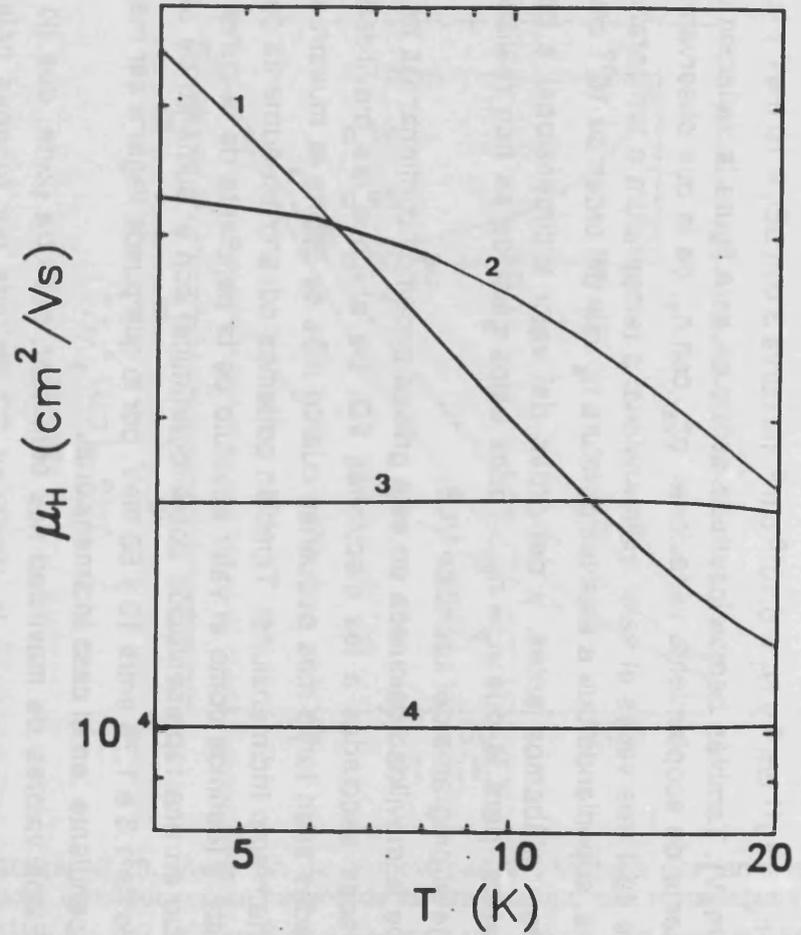


FIGURA VI.31. Variación de la movilidad 2D limitada por impurezas neutras en el rango de temperatura entre 4 y 20 K, con n_s constante: 3.3×10^{10} (curva 1), 10^{11} (2) 3.3×10^{11} (3) y 10^{12} cm^{-2} (4), usando $c_N = 1$.

este rango de temperatura es muy suave, y menor cuanto mayor es la concentración de electrones 2D. El valor de la movilidad a 4 K disminuye casi proporcionalmente con n_s y oscila entre $3 \cdot 10^4$ y $6 \cdot 10^4$ cm^2/Vs entre 10^{11} y $3.3 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} , que son las concentraciones que más nos interesan.

Estos cálculos se han hecho mediante el programa del apéndice C, al igual que el de la movilidad limitada por impurezas neutras, que ahora veremos. Para impurezas ionizadas hemos empleado la función de apantallamiento $F(q)$ (expresión V.97), aunque la diferencia es menor del 10 % para $n_s = 10^{11}$ cm^{-2} , y prácticamente despreciable para 10^{12} cm^{-2} , si aproximamos dicha función por 1, que es lo que hemos hecho para las impurezas neutras, donde el margen de aproximación es mucho mayor.

La movilidad limitada por la dispersión con impurezas neutras en la interfase la hemos calculado empleando el tiempo de relajación dado por la expresión V.100, con una pequeña modificación. Según esa ecuación, teníamos dos parámetros de ajuste: el momento dipolar p y la concentración de impurezas ionizadas por unidad de superficie N_{SN} . Si escribimos el momento dipolar como el producto de la carga eléctrica del electrón por una longitud, característica del dipolo, $p = eD_p$, podemos hallar la movilidad empleando como parámetro de ajuste la cantidad adimensional $C_N = D_p^2 N_{SN}$. En la gráfica VI.31 hemos representado cuatro curvas de movilidad 2D limitada por impurezas neutras, para los mismos valores de n_s que hemos utilizado en la gráfica VI.30 con impurezas ionizadas. En todas ellas hemos tomado $C_N = 1$, obteniendo valores entre 16000 a 32000 cm^2/Vs para concentraciones de electrones 2D de 10^{11} a $3.3 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} . La variación con la temperatura es más acusada que en el caso de impurezas ionizadas, aunque solo para concentraciones inferiores a $2 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} , siendo prácticamente constante por encima de esa concentración.

Hasta aquí hemos calculado las diferentes contribuciones a la movilidad de los electrones bidimensionales, y se puede comprobar que las movilidades medidas en el InSe no dopado o dopado con poco contenido de estaño (sección VI.1) tienen valores entre las movilidades 2D y 3D calculadas. Para obtener la movilidad de Hall efectiva necesitamos tener en cuenta que en el InSe existen dos tipos de electrones: bi y tridimensionales, como hemos venido diciendo. De hecho, también se ha demostrado la coexistencia de ambos tipos de portadores en las de medidas de resonancia ciclotrónica de Kress-Rogers *et al.* [1982] y de Nicholas *et al.* [1982] entre 15 y 95 K. Por encima de 95 K las líneas de resonancia son demasiado intensas para ser observadas, pero no hay ninguna razón para que alguno de estos dos tipos

de electrones desaparezca. Supongamos, pues, que nuestro material es homogéneo en la dirección de las láminas, pero inhomogéneo en la dirección perpendicular, debido a la presencia de defectos planos en los que están localizados los electrones 2D. De esta manera, la concentración de electrones se puede expresar como:

$$n(z) = n_3 + \sum_i n_s^i \delta(z-z_i) \quad (\text{VI.16})$$

donde z es la coordenada a lo largo del eje c , n_3 la concentración de electrones 3D, n_s^i la densidad por unidad de área de electrones 2D en el defecto plano localizado en z_i . En un experimento de efecto Hall, con la corriente fluyendo en la dirección de las láminas, ambos tipos de portadores tomarán parte en el transporte de carga. Para obtener la conductividad y el coeficiente de Hall del material tendremos que resolver integrales del tipo:

$$I_1 = \frac{1}{d} \int_0^d n(z) \mu(z) dz \quad (\text{VI.17})$$

$$I_2 = \frac{1}{d} \int_0^d n(z) \mu^2(z) dz$$

donde d es el grosor de la muestra.

Usando las expresiones VI.16-17 obtenemos:

$$I_1 = n_3 \mu_3 + \left[\sum_i \frac{n_s^i}{d} \right] \mu_2 \quad (\text{VI.18})$$

$$I_2 = n_3 \mu_3^2 + \left[\sum_i \frac{n_s^i}{d} \right] \mu_2^2$$

donde hemos llamado μ_2 y μ_3 a las movilidades de cada tipo de electrones. Si definimos la concentración efectiva de electrones 2D como

$$n_2 = \left[\sum_i \frac{n_s^i}{d} \right] \quad (\text{VI.19})$$

el coeficiente de Hall, la conductividad y la movilidad de Hall quedan como (ver [Kiréev, 1975], por ejemplo):

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{n_2 \mu_2^2 + n_3 \mu_3^2}{[n_2 \mu_2 + n_3 \mu_3]^2} \quad (\text{VI.20})$$

$$\sigma = e [n_2 \mu_2 + n_3 \mu_3] \quad (\text{VI.21})$$

$$\mu_H = \frac{n_2 \mu_2^2 + n_3 \mu_3^2}{n_2 \mu_2 + n_3 \mu_3} \quad (\text{VI.22})$$

De la ecuación 11 vemos que si dominan los electrones 2D, como en las muestras de bajo contenido en estaño, $\mu_H \approx \mu_2$. Al aumentar el contenido de estaño, n_3 aumenta y μ_H tendrá valores intermedios entre μ_2 y μ_3 . Para las muestras de alto contenido de estaño, $\mu_3 \gg \mu_2$ y μ_H será del orden de μ_3 , pudiendo emplearse el modelo 3D del párrafo anterior.

El cálculo de la movilidad de Hall en las muestras medidas en este trabajo lo haremos por tramos de temperatura, ya que la cantidad de parámetros que intervienen en un cómputo total, así como la complejidad de llevarlo a cabo (juntar todos los programas de los apéndices de este capítulo en uno único) es tal, que enmascararían nuestro objetivo final, que es estimar la influencia de cada uno de ellos en los distintos rangos de temperatura analizados y comprobar la aplicabilidad de nuestro modelo. Evidentemente, todo sería más fácil conociendo ciertos parámetros, como hemos apuntado, mediante experiencias paralelas que nos dieran información microscópica específica de nuestro sistema.

VI.2.3. APLICACION A MUY BAJA TEMPERATURA

Como ya hemos dicho a lo largo de esta discusión los electrones 2D deben dominar en el límite de muy baja temperatura, esto es, por debajo de 20-25 K. En una primera aproximación, pues, podríamos decir que la movilidad de Hall para este rango de temperatura es del orden de μ_2 , y, por lo que hemos visto en el parágrafo anterior, la limitación más importante en la movilidad viene de la dispersión por impurezas neutras. Ya hemos dicho que las concentraciones de electrones 2D típicas en el InSe deben oscilar entre 10^{11} y $3 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} , para las que la movilidad limitada por impurezas ionizadas era superior a $30000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, mientras que con impurezas neutras, para $C_N=1$, era más de un 40 % inferior. Veamos lo que ocurre cuando comparamos ambas contribuciones con las movilidades medidas a baja temperatura.

En este trabajo hemos llegado a medir alguna muestra hasta la temperatura del Helio líquido, pero no han resultado ser de las más representativas, además de que necesitábamos un tiempo más largo para poner a punto la experiencia de efecto Hall a tales temperaturas, con el criostato de Helio líquido de nueva adquisición, con el objeto de solventar el problema de las medidas eléctricas en las muestras con poco contenido de estaño, que tienen problemas de no linealidad en los contactos, óhmicos a alta temperatura, cuando ésta disminuye. Por ello, hemos utilizado los resultados de Segura *et al.* [1984] en las muestras de InSe de alta movilidad (dopado isoelectrónicamente con GaS) y otras dopadas con Sn, con el objeto de comprobar la aplicabilidad de nuestro modelo.

En las figuras VI.32 y VI.33 representamos varias de las muestras medidas en ese trabajo, más las movilidades calculadas, teniendo en cuenta dispersión por impurezas ionizadas y neutras (programa del apéndice VI.C) con $n_s = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y $n_s = 3.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Las diferentes curvas en cada gráfica corresponden, pues, a n_s constante y diferentes valores de C_N (especificados en el pie de figura), con el objeto de reproducir el valor más pequeño de la movilidad, esto es, a la temperatura del Helio líquido. Lo primero que nos llama la atención es que las curvas de μ_2 apenas varían con la temperatura, como ya nos podíamos imaginar de las gráficas VI.30-31, del parágrafo anterior, mientras que las experimentales aumentan en más de un factor dos de 4 a 20 K. Por otra parte, también observamos la tendencia a la saturación de la movilidad experimental a medida que la temperatura disminuye. Por tanto, lo único que podemos decir es que la movilidad de los electrones 2D, como mucho, es el límite para temperaturas

inferiores a 10 K. Antes de intentar resolver la contradicción entre la variación de la movilidad calculada y la experimental, veamos de sacar alguna conclusión más de esta comparación, aunque sea en el límite mencionado.

Como puede observarse en las curvas calculadas en la figuras VI.32-33, podemos encontrar los mismos valores (a 4 K) de movilidad, calculados con distinta concentración n_s , sin más que variar el valor de C_N . Dado que no podemos conocer, para cada una de nuestras muestras, la concentración de electrones bidimensionales, n_s , ya que estamos midiendo concentraciones por unidad de volumen, tenemos que acudir a los valores medidos por SdH en los trabajos ya citados, y tomarlos como punto de partida para nuestras estimaciones de movilidad y concentración de Hall. Por tanto, supondremos que la concentración de electrones 2D es menor que $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ en todas las estimaciones que hagamos a partir de ahora.

También hemos dicho que la dispersión por impurezas neutras venía determinada por el parámetro C_N , producto del cuadrado de la longitud característica del dipolo por la concentración de impurezas neutras, situadas en la superficie más próxima a la interfase entre el defecto de apilamiento y el InSe- γ . Esta longitud característica podríamos definirla como la distancia a la que es más probable encontrar un electrón ligado a una impureza situada en $z = 0$ (interfase), que fue el problema que planteamos al final del parágrafo V.3.3. Allí vimos que la función de ondas variacional V.103 representaba el estado fundamental de este sistema, cuya simetría era análoga a la de una función de ondas de un estado 2p hidrogenoide y planteamos el problema de mínimos a resolver, cosa que hemos hecho mediante el programa del apéndice VI.D. En la tabla VI.5 se representan los parámetros variacionales obtenidos con el análisis numérico realizado, para varios valores de n_s . A partir de estos valores ya podemos hallar la longitud característica del dipolo, definida, como hemos dicho, por la integral:

$$D_p = \langle z \rangle = 2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} z |\chi(r,z)|^2 r dr dz = \frac{15}{4\beta} \quad (\text{VI.23})$$

mientras que la distancia media de un electrón en la sub-banda 2D de menor energía, utilizando la función de ondas V.72, es $3/b$, por lo que no existirá la misma proporción entre ambas cantidades que entre β y b . Con estas cantidades tabuladas estimaremos ahora el rango de valores de la concentración de impurezas neutras en la interfase, para las muestras representadas en la figura VI.32, a partir de los valores de C_N empleados en las curvas calculadas con $n_s = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, también representadas allí.

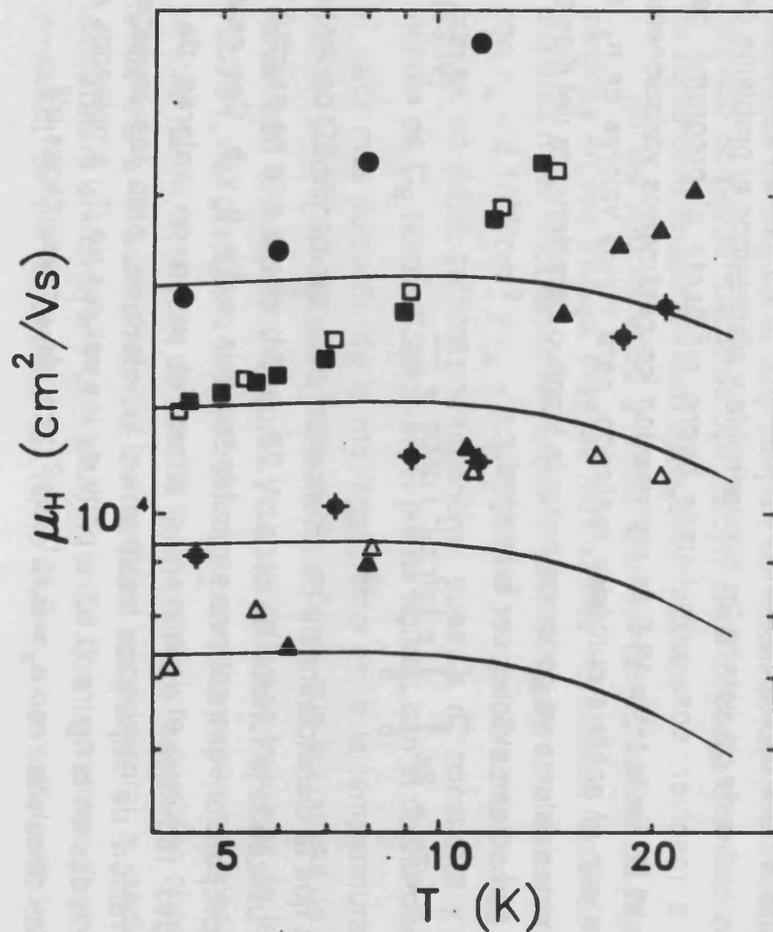


FIGURA VI.32. Valores experimentales de movilidad de Hall entre 4 y 30 K de varias muestras del trabajo de Segura [1984], así como cuatro curvas de movilidad limitada por impurezas ionizadas y neutras, calculadas con $n_s = 2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y varios valores de C_N (tabla VI.6).

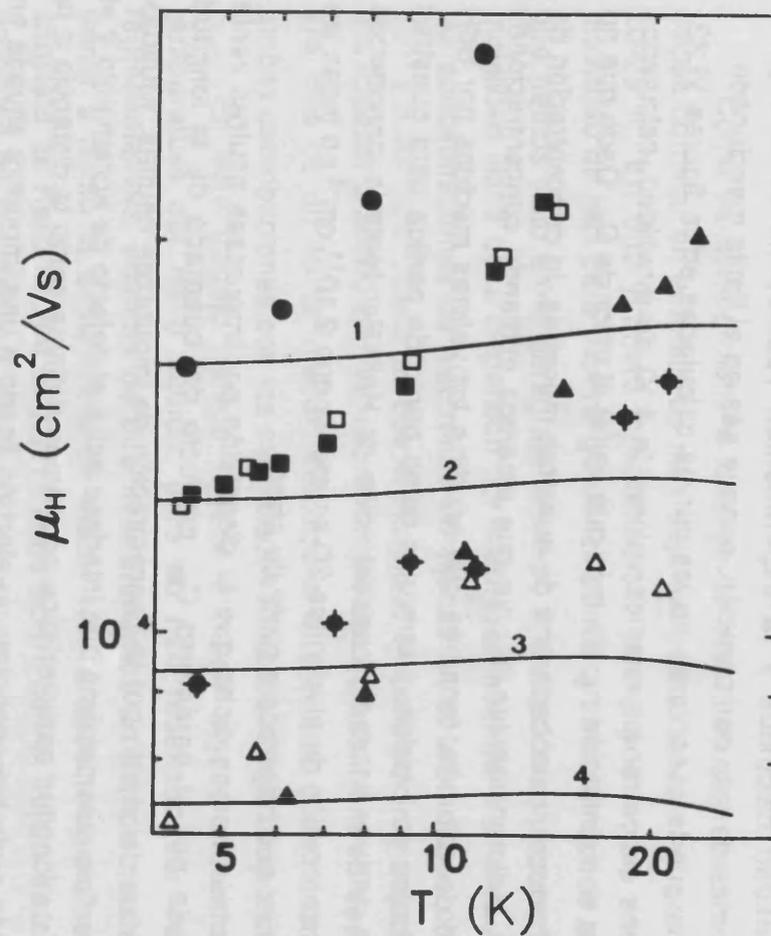


FIGURA VI.33. Mismos valores experimentales que en la gráfica VI.32, pero con movilidades calculadas con $n_s = 3.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y otros valores de C_N : 0.47 (curva 1), 0.75 (2), 1.21 (3) y 1.68 (4).

TABLA VI.5. Parámetros variacionales de la función de ondas V.103, relativos al parámetro b de la función de ondas de la primera sub-banda 2D (V.72) y el valor de la inversa de estos dos parámetros en Å.

n_s cm ⁻²	α/b	β/b	α^{-1} Å	β^{-1} Å
6.10 ¹⁰	1.75	1.89	34.2	31.7
8.10 ¹⁰	1.64	1.82	33.1	29.8
10 ¹¹	1.56	1.78	32.2	28.4
2.10 ¹¹	1.35	1.66	29.5	24.1
4.10 ¹¹	1.17	1.56	27.0	20.4
6.10 ¹¹	1.09	1.51	25.5	18.4
8.10 ¹¹	1.02	1.47	24.6	17.1
10 ¹²	0.98	1.45	23.9	16.2

Estos resultados se muestran en la tabla VI.6, para los que se ha utilizado un valor de $D_p = 90$ Å, correspondiente a esa concentración. De los valores de esta tabla observamos que la concentración de impurezas neutras en la interfase es un orden de magnitud superior a la concentración de electrones 2D en la sub-banda fundamental, en concordancia con nuestra estimación de la concentración de impurezas N_T , aunque no tenga que coincidir exactamente, ya que no hemos hecho ninguna hipótesis de su distribución en el defecto de apilamiento, ni de su grosor, ni el cálculo de movilidad limitada por impurezas neutras es todo lo realista que quisiéramos. Algo parecido ocurre con el cálculo de la movilidad limitada por impurezas ionizadas, para el que hemos dicho que estábamos sobrestimando su valor al no tener en cuenta la posible penetración de la función de ondas electrónica en la región ϵ .

Pasemos ahora a discutir el origen de la gran diferencia observada entre la variación de la movilidad experimental y la calculada. En los trabajos de Segura *et al.* [1983,1984] nos encontramos con que, tanto la curva de movilidad de hall como la de concentración, están ajustadas de forma casi perfecta, mediante un modelo tridimensional (sin incluir los fonones polares)

TABLA VI.6. Concentración de impurezas neutras en la interfase, obtenida del cálculo de movilidad, en el límite a muy baja temperatura, para las muestras representadas en la gráfica VI.32.

μ_0 cm ² /Vs	C_N	N_{SN} cm ⁻²
16000	0.75	9.26×10^{11}
12600	1.15	1.42×10^{12}
9350	1.75	2.16×10^{12}
7350	2.38	2.94×10^{12}

"modificado", es decir, teniendo en cuenta la presencia de un nivel dador de concentración N_2 , degenerado a baja temperatura, que daba cuenta de los electrones 2D, como comentábamos a propósito de la figura VI.23. De ese cálculo deducía una concentración $N_2 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ y $N_D = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Según nuestro modelo, tenemos electrones 2D y 3D por separado, con los parámetros de Hall calculados según las expresiones VI.20-22. El cálculo de movilidad que hemos hecho con nuestro modelo 3D sobre la misma muestra (curva 5 de la figura VI.19) nos daba un acuerdo perfecto por encima de 50 K con $N_D = 1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Por debajo de esa temperatura, la movilidad calculada tiende a saturarse hacia un valor de unos $7 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, determinado por la dispersión por las N_D impurezas neutras. Sin embargo, el valor a 4 K de la movilidad experimental es de $12600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, cinco veces más pequeño, que hemos dicho coincide con μ_2 . Examinando la expresión VI.22, nos damos cuenta que, incluso con concentraciones de electrones 3D dos órdenes de magnitud inferiores a n_2 , podemos tener una contribución apreciable de aquellos electrones a la movilidad de Hall, que es la que medimos.

Siguiendo este razonamiento, hemos calculado la movilidad de Hall con la expresión VI.22, para tres muestras de InSe, utilizando las curvas de μ_2 correspondientes al límite a 4 K, acorde a las gráficas VI.32-33 (el trazo discontinuo corresponde a $n_s = 3.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Para calcular n_2 hemos tenido en cuenta que la distancia media entre defectos planos es el cociente entre la n_H observada a esas temperaturas y la n_s utilizada para cada una de las curvas calculadas. El valor de N_D utilizado corresponde al valor de la concentración medida en estas muestras a temperatura ambiente. El resultado se muestra en la figura VI.34, en la que seguimos observando un

desajuste en la variación experimental, respecto a la calculada. La movilidad de Hall experimental comienza a aumentar a temperaturas más pequeñas que la calculada. Una explicación posible a esta discrepancia es que estamos comparando movilidades de arrastre calculadas con movilidades de Hall experimentales. El factor de Hall $\mu_H/\mu_d = \langle\tau^2\rangle/\langle\tau\rangle^2$ es muy alto para las movilidades 3D a baja temperatura (del orden de 2), lo que podría contribuir a realizar el efecto de los electrones 3D desde temperaturas más bajas.

Para comprobar esta hipótesis hemos comparado nuestros cálculos con la movilidad de magneto-resistencia, medida en una muestra del lingote de alta movilidad con configuración de disco de Corbino [Segura *et al.*, 1984]. En dichos resultados se puede observar que en la movilidad de magneto-resistencia, μ_{mr} , se alcanzan las condiciones de campo intenso para campos magnéticos más débiles. En dichas condiciones ($\mu B \gg 1$), las movilidades μ_{mr} y μ_H coinciden con la de arrastre. Pues bien, en la figura 6 de la citada referencia se puede observar que la μ_{mr} medida a 0.6 T empieza a aumentar en torno a 7 K, mientras que para 0.8 T se mantiene prácticamente constante hasta 10 K. Para realizar el ajuste hemos empleado la expresión correspondiente a μ_{mr} , para dos portadores, en la aproximación de campo intenso [Kiréev, 1975]:

$$\mu_{mr} = \sqrt{\frac{n_2\mu_2 + n_3\mu_3}{n_2/\mu_2 + n_3/\mu_3}} \quad (VI.24)$$

En la gráfica VI.34 se observa que el ajuste es mucho mejor, por lo que parece razonable admitir que nuestra hipótesis es plausible.

En lo que respecta a la variación de la concentración medida por efecto Hall, no se observa ninguna influencia de los electrones 3D, y resulta constante en todo el rango de temperatura (4-25 K), puesto que, según la fórmula VI.20, ahora se compara $n_2\mu_2$ frente a $n_3\mu_3$, algo parecido a como ocurre en la movilidad de magneto-resistencia.

En cualquier caso, hemos dejado establecido el dominio de los electrones bidimensionales frente a los tridimensionales en este rango de temperatura y hemos deducido el orden de magnitud de la concentración de impurezas neutras en la interfase, responsables de la limitación de la movilidad a estas temperaturas, a través de un modelo relativamente sencillo.

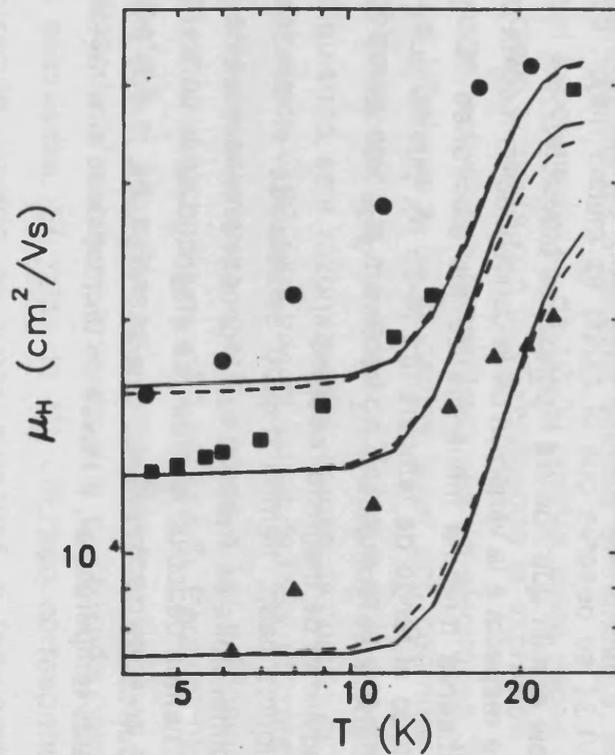


FIGURA VI.34. Valores experimentales de movilidad de Hall entre 4 y 30 K de tres de las muestras de las gráficas VI.32-33. Las movilidades calculadas con la fórmula VI.22 aparecen en trazo continuo ($n_s = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) y en trazo discontinuo ($n_s = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). El valor de C_N es el dado en las gráficas nombradas y el valor de N_D para la movilidad 3D es en todos los casos del orden de $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

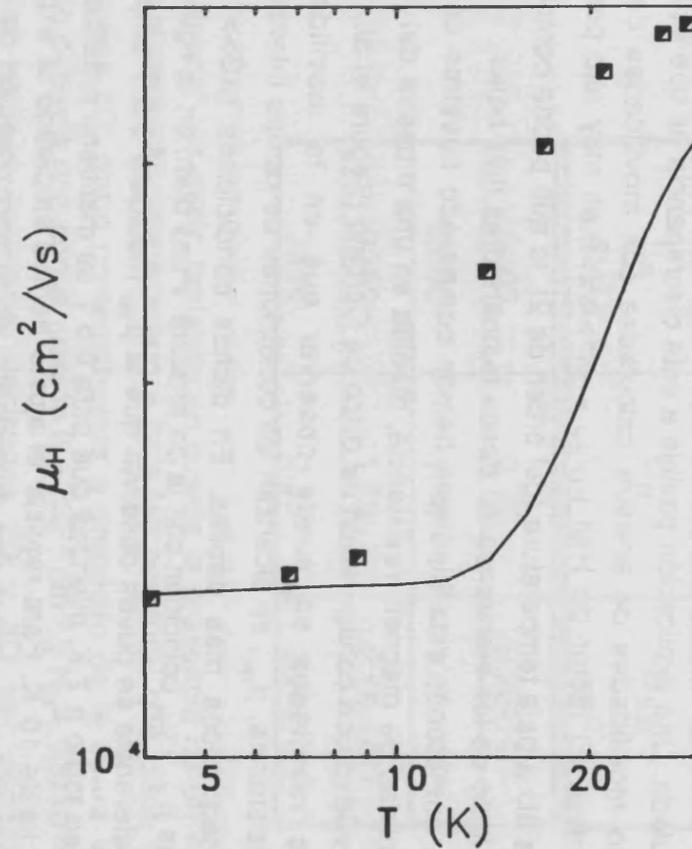


FIGURA VI.35. Movilidad de magnetoresistencia [Segura *et al.*, 1984], experimental (■) y calculada a través de la expresión VI.24. Los parámetros de ajuste son: $n_s = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $C_N = 1.035$ y $N_D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

VI.2.4. APLICACION A TEMPERATURAS INTERMEDIAS

Este rango de temperatura vendrá caracterizado por la estimación de la movilidad de Hall entre 100 y 300 K, a través de la expresión VI.22, con n_2 calculada con las expresiones VI.14-15-19, n_3 mediante la expresión VI.6 con un solo nivel dador, la movilidad μ_2 limitada sólo por el fonón homopolar de 14.3 meV y μ_3 limitada por la dispersión por este fonón y el fonón polar LO de 27.3 meV. Por lo que hemos visto en los párrafos anteriores, nos podemos imaginar que, tanto el valor de μ_H como de la pendiente g , estarán determinados por el cociente n_2/n_3 , aunque también necesitaremos el valor de n_2 o n_3 para comparar simultáneamente las magnitudes μ_H y n_H medidas. De esta manera, podremos explicar la gran dispersión en los resultados experimentales de este trabajo, así como los publicados en trabajos anteriores (ver sección I.3).

Las figuras VI.36-37 muestran las curvas de movilidad y concentración de Hall, típicas de los lingotes de InSe dopado con el 0.01, 0.03 y 0.1 % de Sn entre 100 y 300 K (de las medidas por Marí [1988]), así como las correspondientes calculadas de la forma señalada, utilizando los parámetros listados en la tabla VI.7 y que, repetimos, no son más que una estimación para contrastar las posibilidades de nuestro modelo, dado el desconocimiento que tenemos de n_s , N_T , ΔE_T y N_D para cada muestra medida.

TABLA VI.7. Parámetros utilizados en el ajuste de la movilidad y concentración de Hall, medida entre 100 y 300 K, en los lingotes del 0.01, 0.03 y 0.1 % de estaño.

PARAMETROS COMUNES:				
$n_{s0} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$		$N_T = 2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$		$\Delta E_T = 20 \text{ meV}$
LINGOTE % Sn	μ_H (300 K) cm^2/Vs	n_H (300 K) cm^{-3}	d_m μm	N_D cm^{-3}
0.01	436	2.26×10^{15}	2.25	3.6×10^{14}
0.03	600	1.79×10^{15}	2.85	5.5×10^{14}
0.1	640	5.57×10^{15}	1.03	2.3×10^{15}

También hay que señalar que el cálculo de μ_H es poco sensible al cambio en ΔE_T y N_T , dentro de valores razonables, aunque sí modifican apreciablemente el valor de μ_2 y n_2 , por lo que ello sería más importante para aquellas muestras con mucha menos movilidad a temperatura ambiente.

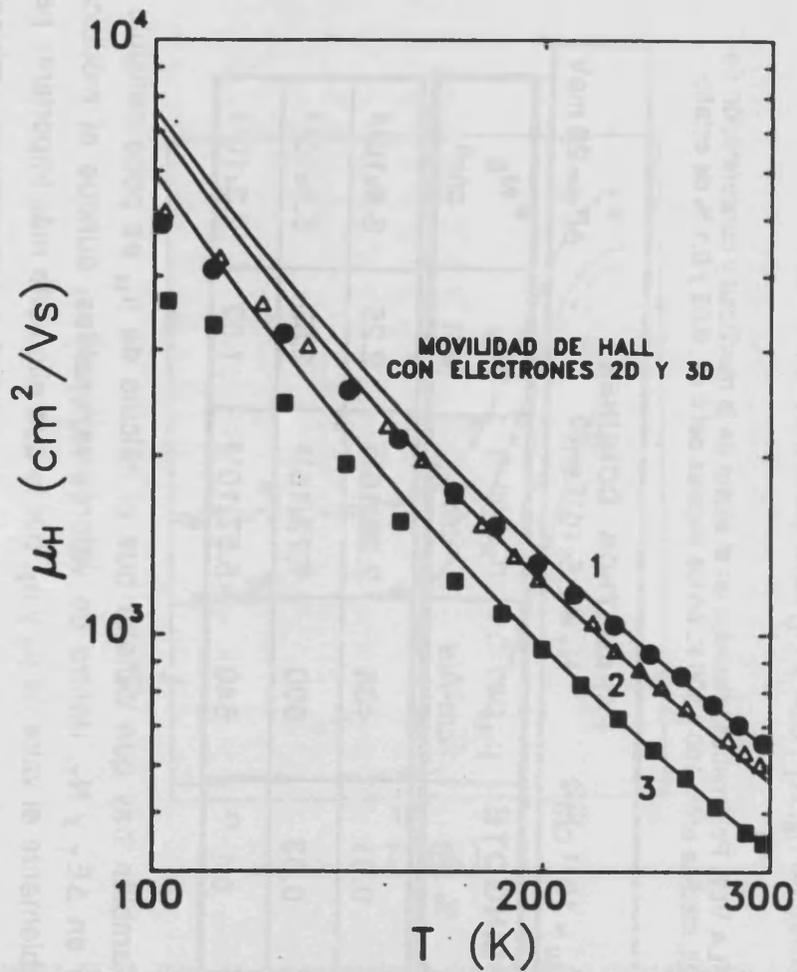


FIGURA VI.36. Movilidad de Hall experimental para tres muestras representativas [MARI, 1988] de cada lingote con bajo contenido de Sn: 0.01 (■), 0.03 (▲) y 0.1 % (●). Las líneas de trazo continuo corresponden a las movilidades calculadas con la expresión VI.22, utilizando los parámetros de la tabla VI.7.

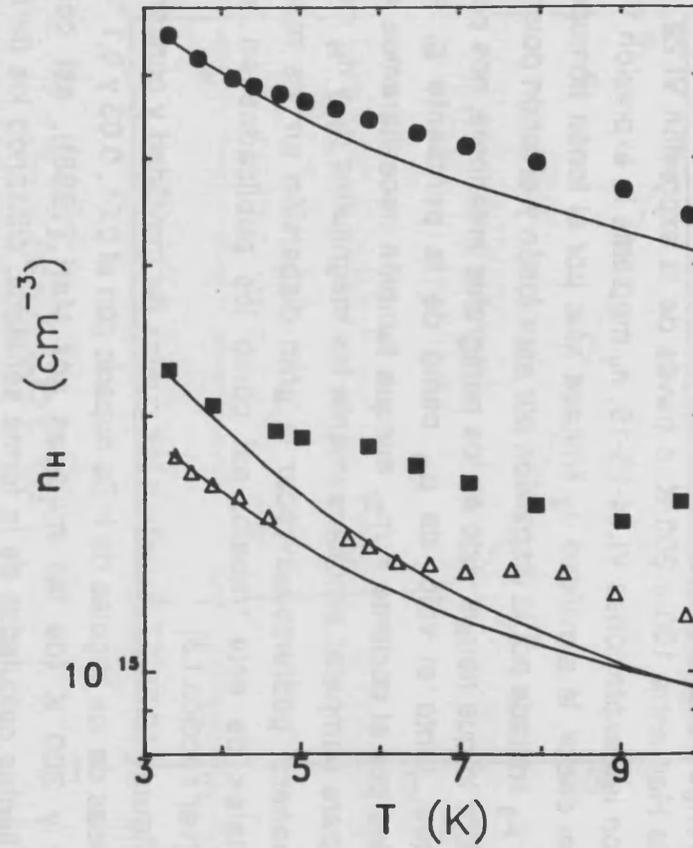


FIGURA VI.37. Concentración de Hall experimental para las mismas muestras que en la gráfica VI.36. Las líneas de trazo continuo corresponden a las concentraciones calculadas con la expresión VI.20, utilizando los mismos parámetros de la tabla VI.7.

En las muestras analizadas, al aumentar N_T de 2.5 a $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, por ejemplo, basta con aumentar ligeramente (un 20-25 %) el valor de la distancia media entre defectos para compensar su efecto, en lo que respecta al valor absoluto y variación de μ_H y n_H . Así, hemos utilizado los órdenes de magnitud adecuados, con el objeto de reproducir la pendiente de μ_H , su valor absoluto y el valor de n_H a 300 K.

De las gráficas VI.36-37 observamos que tanto la movilidad como la concentración calculadas se apartan de los valores experimentales a medida que la temperatura disminuye, porque no hemos tenido en cuenta la dispersión por impurezas, como ya hemos dicho, y por el problema que suponía incluirla (para electrones 2D y 3D), según explicamos en el párrafo anterior. Lo más destacable de esta estimación es el aumento de la concentración de impurezas dadoras hidrogenoides, necesario para explicar el aumento de movilidad y concentración experimentales de las muestras de menor contenido de estaño, las del 0.01 y 0.03 %, a las del 0.1 %, y que es de casi un orden de magnitud. Si recordamos los valores estimados de la absorción por impurezas en el infrarrojo lejano (tabla IV.12), teníamos una diferencia muy parecida, esto es, pasábamos de $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ en la muestra del 0.03 % a $1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en la del 0.1 %. Este hecho no hace más que confirmarnos que nuestro modelo funciona, a pesar del desconocimiento de los valores exactos de los parámetros reseñados.

VI.2.5. APLICACION A ALTA TEMPERATURA

Si en este rango de temperatura siguiéramos el mismo procedimiento que en el párrafo anterior, es decir, suponer que la variación de n_2 proviene únicamente de la ionización de impurezas del nivel profundo, no podríamos explicar la variación experimental observada en μ_H y n_H , en la que destaca el acusado aumento de n_H y la existencia, en algunas muestras, de zonas de temperatura para las que la pendiente de μ_H es muy próxima a cero o positiva. En el párrafo VI.2.2 de esta discusión ya apuntábamos la necesidad de incluir un mecanismo de disgregación de las impurezas localizadas en los defectos de apilamiento, así como su posterior difusión en la región γ del InSe, con el objeto de explicar el aumento observado en n_H y en la concentración de impurezas hidrogenoides (capítulo IV) en las muestras tratadas a alta temperatura.

Llegados a este punto, nos encontramos otra vez con el problema de no conocer los nuevos parámetros microscópicos que intervendrían en los procesos comentados: disgregación y difusión. Para evitarlo hemos procedido como sigue: obtener el valor de n_2 y n_3 para cada par de valores n_H y μ_H experimentales a cada temperatura, suponiendo para ello que el valor de n_s a 300 K tiene el mismo valor en todos los casos, igual a $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, que es el valor que se obtendría a esa temperatura con $N_T = 7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ y $\Delta E_T = 20 \text{ meV}$. El valor de la distancia promedio se obtiene del cociente entre n_s y n_2 a temperatura ambiente. Para calcular n_H y μ_H utilizaremos las expresiones VI.20 y VI.22, en las que las únicas incógnitas son n_2 y n_3 , y supondremos que la limitación más importante en las movilidades μ_2 y μ_3 proviene de la dispersión por fonones, al igual que hicimos en el párrafo anterior. Con este procedimiento intentaremos inferir algunas de las particularidades de los procesos de disgregación y difusión, a las que habrá que añadir las que obtengamos de las medidas de resistividad paralela al eje c, que veremos en el siguiente párrafo.

Es obvio que un cálculo de este tipo tiene enormes limitaciones ya que sus resultados dependen críticamente del modelo elegido para determinar μ_2 . Una subestimación de μ_2 implicaría una sobrestimación de n_2 . Vamos a discutir primero los resultados del cálculo para dos muestras (figuras VI.38 y VI.39) cuyo comportamiento corresponde al modelo propuesto. En dichas figuras pueden observarse tres zonas en la evolución de n_2 y n_3 con la temperatura. En la primera zona (300 a 360 K, aproximadamente), n_2 y n_3 varían muy suavemente, lo que correspondería al rango de temperaturas en

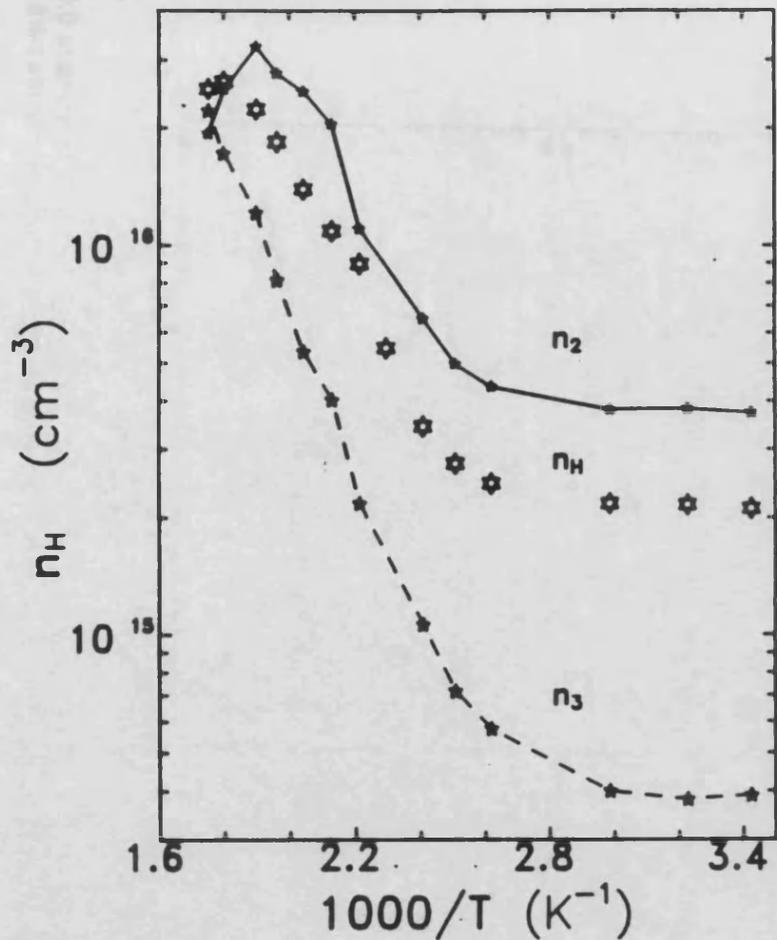


FIGURA VI.38. Concentración de Hall en la zona de alta temperatura para la muestra 0.03-1 del lingote del 0.03 % de Sn (*). En trazo continuo se representa la variación deducida para n_2 y en trazo discontinuo la de n_3 .

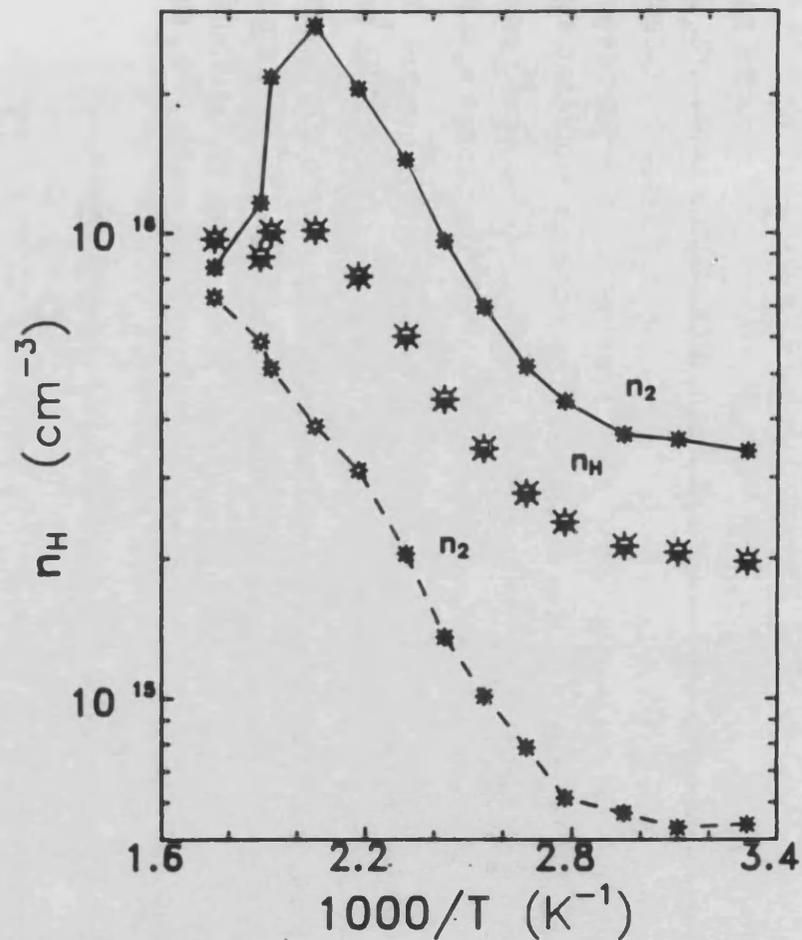


FIGURA VI.39. Concentración de Hall en la zona de alta temperatura para la muestra GaS-2 del lingote dopado isoelectrónicamente con GaS (*). En trazo continuo se representa la variación deducida para n_2 y en trazo discontinuo la de n_3 .

que los niveles hidrogenoides existentes están todos ionizados (n_3 es prácticamente constante) y n_2 aumenta suavemente por ionización de los intersticiales adsorbidos a los defectos de apilamiento. Una segunda zona (360 a 500 K) en la que n_2 y n_3 aumentan más rápidamente, lo que correspondería al inicio de la difusión de los intersticiales desde los defectos de apilamiento hasta las zonas ϵ y γ . La concentración de electrones 3D aumenta porque lo hace N_D y a esas temperaturas todas las impurezas están ionizadas. La concentración de electrones 2D sigue aumentando por la ionización de los intersticiales, y por difusión de éstos a las zonas ϵ , lo que haría aumentar N_D^E y, por tanto, n_2 (ecuaciones VI.14-15), aunque más lentamente que n_3 porque N_T disminuye. Una tercera zona (500-600 K), en la que la ionización de las trampas 2D es casi completa y, debido a la repulsión electrostática, se disgregan y difunden rápidamente tales trampas, convirtiéndose en niveles hidrogenoides homogéneamente distribuidos. Como consecuencia, n_2 disminuye (al disminuir bruscamente N_T) y n_3 sigue aumentando (al aumentar N_D).

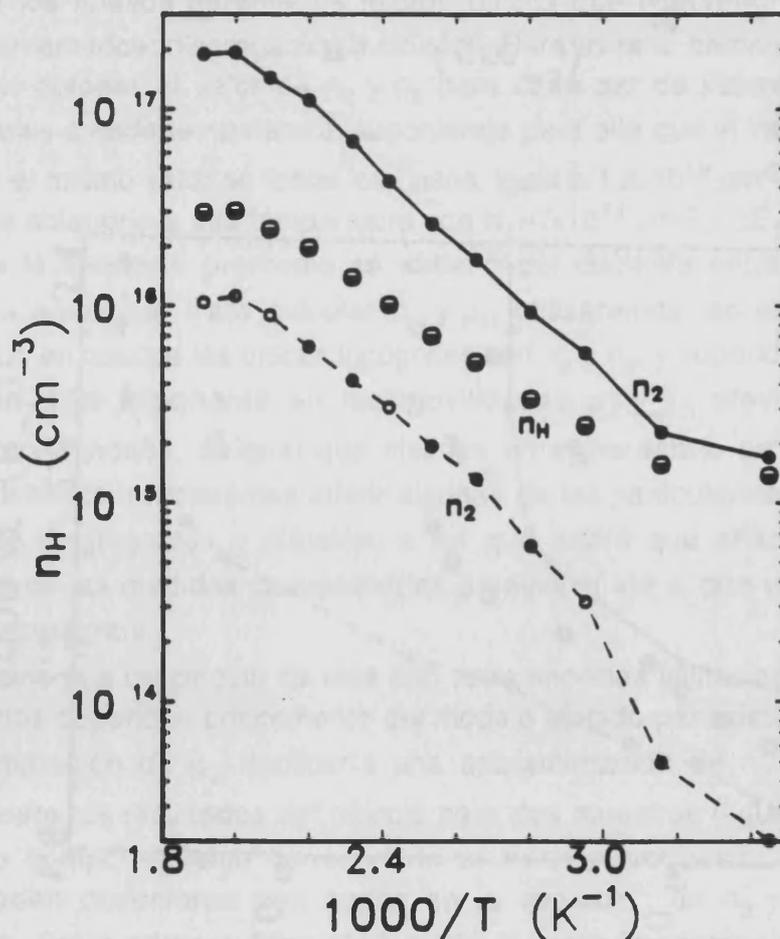


FIGURA VI.40. Concentración de Hall en la zona de alta temperatura para la muestra 0.01-7 del lingote del 0.01 % de Sn (●). En trazo continuo se representa la variación deducida para n_2 y en trazo discontinuo la de n_3 .

Los resultados obtenidos para la muestra 0.01-7 (del lingote del 0.01 %), de las que tienen una movilidad muy baja a 300 K y ésta tiende a aumentar con la temperatura, pueden servirnos para ilustrar las limitaciones de este cálculo. Como vemos en la figura VI.40, no se observa lo que hemos llamado tercera zona, sino un aumento continuo de n_2 y n_3 . Parece claro que al aumentar n_2 por encima de $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ la subestimación de μ_2 conduce a valores de n_2 físicamente poco plausibles. Dicha subestimación tiene su origen en las hipótesis del modelo en las que:

- 1) Hemos despreciado completamente los electrones 2D en sub-bandas excitadas, que, al estar menos localizados, tienen mayor movilidad.
- 2) Hemos despreciado también la posibilidad de que electrones de las trampas 2D y sub-bandas se exciten a la banda de conducción 3D. Al dejar un carga positiva no compensada en los defectos planos, dichos electrones permanecerían cerca de dichos defectos formando una zona de acumulación clásica que se extendería hasta una longitud de Debye ($\approx 1000 \text{ \AA}$). Esto supondría un mecanismo de aumento de n_3 sin modificación de N_D .

TABLA VI.8. Energías de activación para las curvas calculadas $n_2(T)$ y $n_3(T)$, deducidas de las curvas de concentración de Hall, en algunas de las muestras de la tabla VI.2. Se ha añadido la energía de activación de n_H para una mejor comparación.

MUESTRA	E_{aH} (meV)	E_{a2} (meV)	E_{a3} (meV)
0.01-7	224	344	332
0.01-9	285	388	326
0.03-1	310	280	398
0.1-4	182 a7	206	156
0.1-5	72	90	110
GaS-1	124	≥ 139	159
GaS-2	189 a17	249	≥ 223

^aEnergías de activación en la zona de temperatura entre 300 y 400 K, en la que la n_H es constante en la mayoría de los casos.

Estas limitaciones no deben hacernos olvidar que los resultados del cálculo son coherentes con el modelo de disgregación y difusión propuesto, e

incluso nos permiten estimar las energías de activación que regulan dichos procesos. En la tabla VI.8 se muestran las energías de activación obtenidas a partir de las curvas $n_H(T)$, $n_2(T)$ y $n_3(T)$. Si el aumento de n_3 corresponde al aumento de niveles hidrogenoides, dicha energía de activación puede estar asociada al proceso de difusión de los átomos de In desde los defectos de apilamiento hasta la zona γ .

TABLA VI.9. Valores de n_2 y n_3 a 300 K, así como la distancia media entre defectos, deducidas de las curvas de concentración de Hall, en algunas de las muestras de la tabla VI.2. Se ha añadido el valor de n_H a temperatura ambiente con el objeto de facilitar la comparación.

MUESTRA	n_H (10^{15} cm^{-3})	n_2 (10^{15} cm^{-3})	n_3 (10^{14} cm^{-3})	d_m (μm)
0.01-7	1.4	1.7	0.2	7.1
0.01-9	1.1	1.9	1.8	6.4
0.03-1	2.0	3.7	3.9	3.2
0.1-4	3.8	6.5	11.2	1.9
0.1-5	3.5	5.7	12.9	3.5
GaS-1	4.4	6.9	18.1	1.7
GaS-2	2.0	3.4	5.4	3.5

De los cálculos realizados también podemos constatar que el valor de n_2 a 300 K es del mismo orden en todas las muestras (ver tabla VI.9), dentro de la limitación que hemos impuesto de suponer la misma concentración de electrones 2D por unidad de área en las sub-bandas. Es de destacar, además, la apreciable diferencia en el valor de esta magnitud entre las muestras con menor n_H y μ_H a 300 K (las menos dopadas) y aquellas en las que estos valores son más altos (GaS-1 y las del 0.1 %), que podría indicar, dentro de la limitación apuntada, un incremento del número de defectos de apilamiento o de la concentración n_s (por el aumento de N_T y N_D^E), o ambas cosas. Como vimos en el capítulo IV, la concentración de impurezas hidrogenoides asociadas al Sn sustitucional, en la muestra del 0.1 %, era mayor que en el caso de intersticiales de In, al igual que ocurre al recocer la muestra (ver tabla IV.12). Es lógico pensar, pues, que la concentración de impurezas hidrogenoides en la región ε , así como la de impurezas profundas en el defecto de apilamiento, sea mayor que en las menos dopadas y, como consecuencia, sea mayor la concentración n_s de electrones 2D en las sub-

bandas. Las curvas de concentración de Hall en estas muestras, a baja temperatura (ver figura 5.2 de la tesis de Marí [1988]), tiende a saturarse a un valor del orden de $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, más de dos veces superior a las menos dopadas, lo que también apoya esta hipótesis.

VI.2.6. ANISOTROPIA

Como vimos en el parágrafo VI.1.3, los valores característicos de la resistividad paralela al eje c a 300 K oscilan entre 20000 Ω .cm, para las muestras del 0.01 %, a 500 Ω .cm, para las del 0.1 %, mientras que el cociente de anisotropía, $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$, muestra un cambio mucho menos acusado: de 800 a 200 (ver gráficas VI.41-42). La variación de la resistividad paralela al eje c con la temperatura tiene tres tramos, siendo los dos primeros iguales en forma en las muestras de menor contenido de estaño, mientras que todas tienden hacia un valor bajo de resistividad en el último tramo, por encima de 550 K (figura VI.41). En la gráfica de anisotropía sólo pudimos representar los dos primeros tramos, el primero de los cuales está caracterizado por ser casi constante o por aumentar con la temperatura (figura VI.42).

Según nuestro modelo, tenemos una serie de barreras de potencial que se oponen al movimiento de los electrones 3D en la dirección del eje c. Dichas barreras harían que sólo participaran en el transporte a lo largo del eje c aquellos portadores 3D con energía mayor que la barrera (obviamente los electrones 2D no participan por estar localizados en esta dirección), con lo cual la resistividad ρ_{\parallel} sería:

$$\rho_{\parallel} = \frac{1}{en_3\mu_{3\parallel}} e^{\frac{e\Phi(T)}{kT}} \quad (VI.25)$$

donde $e\Phi(T)$ sería una energía relacionada con la altura de tales barreras, que en principio podría depender de la temperatura. Esta expresión permite interpretar el cambio de la resistividad paralela al eje c, que disminuye en un factor 30-40 entre las muestras del 0.01 % y las del 0.1 % de Sn. Dicha disminución sería esencialmente debida al aumento de n_3 , consecuencia del aumento de la concentración de impurezas hidrogenoides, coherentemente con los valores de n_3 deducidos anteriormente (ver tabla VI.9 del parágrafo anterior).

El factor de anisotropía se podría expresar como

$$\frac{\rho_{\parallel}}{\rho_{\perp}} = \frac{n_2\mu_{2\perp} + n_3\mu_{3\perp}}{n_3\mu_{3\parallel}} e^{\frac{e\Phi(T)}{kT}} \quad (VI.26)$$

Como ya hemos dicho, la variación experimental de dicho factor es menos acusada, consecuentemente con el hecho de que ρ_{\perp} está también

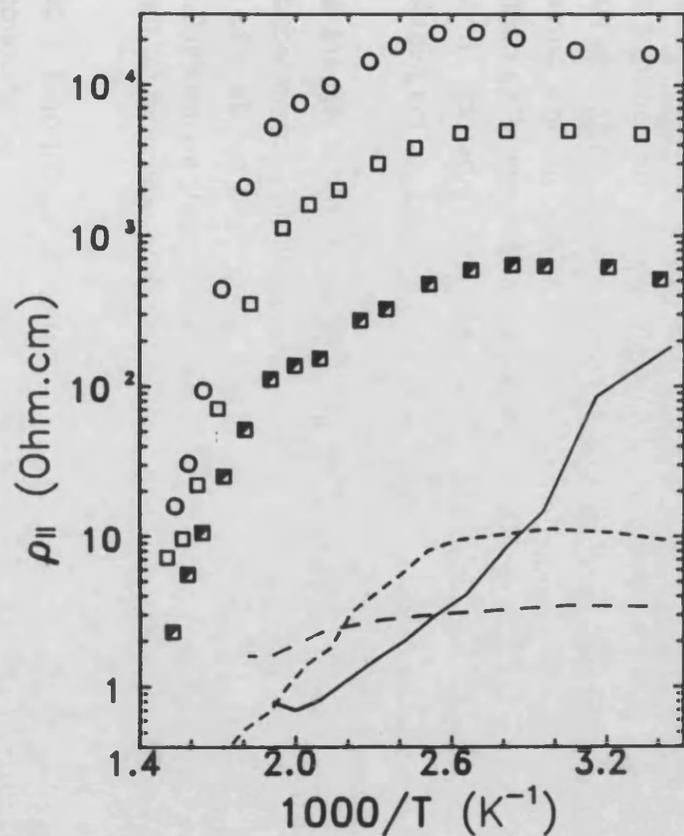


FIGURA VI.41. Variación de la resistividad paralela al eje c en la zona de alta temperatura para las muestras de los lingotes con menos contenido de Sn: (○) 0.01 %, (□) 0.03 %, (■) 0.1 %. Las curvas calculadas corresponden al factor pre-exponencial en la fórmula VI.24, utilizando los valores de n_3 y μ_3 obtenidos en las muestras: 0.01-7 (1), 0.03-1 (2) y 0.1-4 (3).

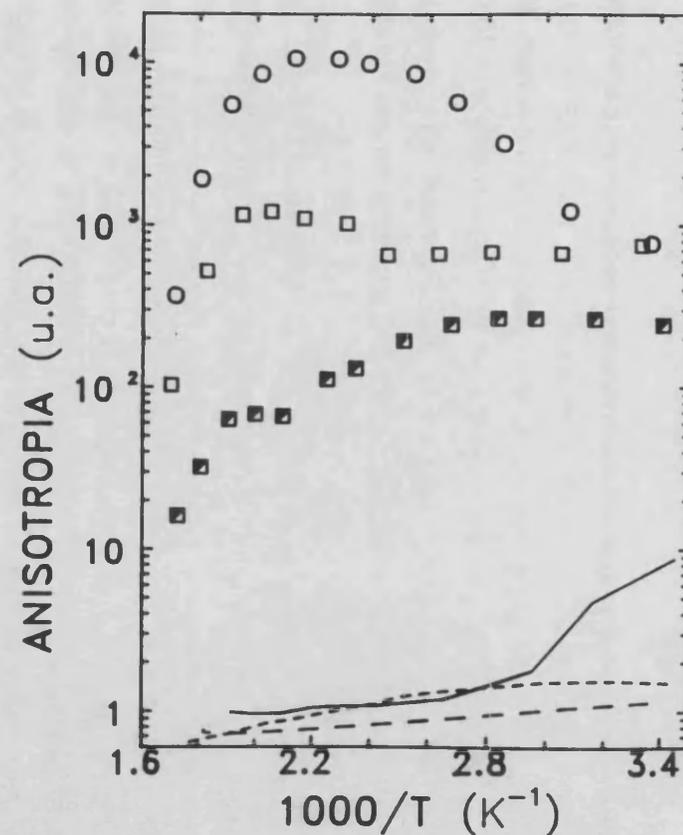


FIGURA VI.42. Variación del cociente de anisotropía en la zona de alta temperatura para las muestras de los lingotes con menos contenido de Sn: (○) 0.01 %, (□) 0.03 %, (■) 0.1 %. Las curvas calculadas corresponden al factor pre-exponencial en la fórmula VI.25, utilizando los valores de n_3 y μ_3 obtenidos en las muestras: 0.01-7 (1), 0.03-1 (2) y 0.1-4 (3).

determinada por el término $n_2\mu_2$, que aumenta al pasar de las muestras del 0.01 a las del 0.1 %.

Con estas expresiones y los resultados obtenidos en el párrafo precedente hemos estimado el factor pre-exponencial, para ambas expresiones, en función de la temperatura, suponiendo que la movilidad 3D $\mu_{3\parallel}$ difiere de $\mu_{3\perp}$ únicamente por el diferente valor de la masa efectiva. Siendo así, la movilidad paralela será 1.75 veces más alta que la perpendicular. El resultado de las estimaciones se muestra en las figuras VI.41-42.

Fijémonos en estas curvas (señaladas en las gráficas VI.41-42). Lo primero que observamos es la diferencia cuantitativa a 300 K entre las curvas calculadas (sin factor exponencial) y las experimentales: en todos los casos hay una diferencia superior a un factor 100, que hemos de asimilar al factor exponencial. Por otra parte, se observa una menor dispersión en los valores del cociente de anisotropía a 300 K, que en los valores de la resistividad paralela, al igual que en las curvas experimentales. Sin embargo, la variación con la temperatura de los términos pre-exponenciales de las expresiones VI.25-26 es diferente a la observada experimentalmente. Esta es casi constante en el primer tramo de temperatura (300-400 K), salvo en la muestra del 0.01 % para la que el cociente de anisotropía aumentaba de forma acusada con la temperatura, mientras que en el segundo tramo disminuye linealmente con la inversa de la temperatura (400-550 K), con una energía de activación asociada del orden de la observada para la concentración de Hall medida en la dirección perpendicular a c (tabla VI.3). En las curvas calculadas, el tramo de resistividad paralela constante aumenta al aumentar el contenido de estaño, acorde a lo que observábamos en la n_H perpendicular. Ello provoca que las curvas se crucen cuando las magnitudes calculadas empiezan a disminuir.

En cuanto al factor exponencial, la energía $e\Phi$ a 300 K deberá ser superior a 100 meV, para llegar a obtener el valor medido de la resistividad y del cociente de anisotropía. Sin embargo, a 400 K $e\Phi$ debe ser de más de 200 meV para la muestra del 0.01 %, y del orden de 150 meV en las del 0.03 y 0.1 %. Así, la tendencia de $e\Phi(T)$ sería aumentar con la temperatura, tanto más acusadamente cuanto menor es el contenido de estaño.

Si recordamos los resultados de las medidas de anisotropía a baja temperatura [Pomer *et al.*, 1988], encontramos que el factor de anisotropía tiene un comportamiento activado, aumentando al disminuir la temperatura, con una energía de activación entre 12 y 16 meV, totalmente insuficiente para

explicar su valor absoluto. Esta contradicción sugiere que el problema del transporte a lo largo del eje c es más complicado, que lo que indicaría el modelo sencillo que nos ha conducido a la ecuación VI.25. De hecho, no hay que olvidar que hemos supuesto que las zonas γ y en las que se encuentran los electrones 3D (los únicos que pueden participar en dicho transporte), se encuentran aisladas entre sí, separadas por zonas ϵ completamente deshabitadas y muy aislantes. Los resultados experimentales parecen indicar que, en efecto, la resistividad ρ_{\parallel} depende inversamente de n_3 , pero debe incluir un factor multiplicativo que reduzca el número efectivo de electrones 3D capaces de atravesar dichas zonas. Dicho factor sería la inversa de la transmitancia por efecto túnel de dichas barreras para los electrones 3D.

El comportamiento de la resistividad y anisotropía por encima de 500 K es coherente con los resultados del párrafo anterior. Por encima de dicha temperatura ambas magnitudes disminuyen rápidamente con un comportamiento activado, lo que resulta coherente con el abrupto proceso de disgregación de las impurezas adsorbidas a los defectos de apilamiento, como discutimos anteriormente.

APENDICE VI.A. PROGRAMA MOVPOLAR

Este programa, realizado en Fortran 77, nos calcula la movilidad de deriva de los electrones en un semiconductor no degenerado de tipo n, parcialmente compensado. El algoritmo de cálculo de ésta se basa en la integral de la función $\Phi(E)$ por el método de cuadratura de Gauss. Dicha función se obtiene en base a todos los mecanismos de dispersión envueltos, a través del método iterativo, brevemente explicado en el párrafo V.2.1. Dichos mecanismos son: dispersión por impurezas ionizadas (expresión V.32), dispersión por impurezas neutras (expresión V.33), dispersión por fonones ópticos polares (expresiones V.42-43) y dispersión por fonones ópticos no polares (expresión V.49-50).

C

C ***** PROGRAMA MOVPOLAR

C

C ESTE PROGRAM CALCULA LA MOVILIDAD DE ARRASTRE PARA
C ELECTRONES, PARA LOS SIGUIENTES MECANISMOS DE
C DISPERSION:

- C 1. DISPERSION POR FONONES OPTICOS POLARES
- C 2. DISPERSION POR FONONES OPTICOS NO POLARES
- C 3. DISPERSION POR IMPUREZAS IONIZADAS
- C 4. DISPERSION POR IMPUREZAS NEUTRAS

C LA ECUACION BOLTZMANN SE HA RESUELTO POR EL METODO
C ITERATIVO

C REFERENCIAS:

- C 1. B.R. NAG, ELECTRON TRANSPORT IN COMPOUND
C SEMICONDUCTORS
- C 2. D.L. RODE, PHYS. REV. B2, 1012 (1970)

C *****

INTEGER*4 NPP,NKT,NIP

```
REAL*8    T,OMGPP,OMGNP,TINI,TFIN,Z,DELTAT,CONC,CPOP,ND,  
&         TE,NFP,NFN,LAMBDA,ALPHA,HWPKT,HWNKT,MEF,EPSO,NA,  
&         SO(80,20,16),SP(80,20,16),SM(80,20,16),FO,FON,  
&         PHI(80,20,16),PHIOLD(80,20,16),MOB,FI,FIN,ECO,  
&         MDS,ED,MEC,XA,EC,NII,NNEU,CNEU,CI1,CI2,G2N,CPON
```

```
COMMON/MFP/
```

```
HWPKT,HWNKT,NFP,NFN,LAMBDA,CPOP,CNEU,CI1,CI2,CPON
```

```
COMMON/ECC/MDS,ED
```

```
OPEN (1,FILE=/' M3DTBT-3 DAT',ACTION='WRITE')
```

```
C
```

```
*****
```

```
*****
```

```
C  DATOS DEL MATERIAL:
```

```
C
```

```
*****
```

```
*****
```

```
C          1. ENERGIA DEL FONON OPTICO POLAR (EV)
```

```
OMGPP = 2.73D-2
```

```
C  OMGPP = 3.60D-2 (Valor para el GaAs)
```

```
C          2. ENERGIA DEL FONON OPTICO NO POLAR (EV)
```

```
OMGNP = 1.43D-2
```

```
C          3. CONSTANTE DE FROEHLICH (ADIMENSIONAL)
```

```
C  ALPHA = 0.070D0 (Valor para el GaAs)
```

```
ALPHA = 0.144D0
```

```
C          4. CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO ELECTRON-FONON NO  
POLAR
```

```
G2N = 0.028
```

```
C          5. MASA EFECTIVA (MEL)
```

```
C  MEF = 0.067D0 (Valor para el GaAs)
```

```
MEF = 0.140D0
```

```
C          6. CONSTANTE DIELECTRICA
```

C EPSO = 12.90D0 (Valor para el GaAs)
EPSO = 10.00D0

C 7. MASA EFECTIVA DENSIDAD DE ESTADOS (MDS)
MDS = .116

C 7. ENERGIA DEL NIVEL DADOR (ED = EC-ED)
ED = .0185

C

C LECTURA DE LA CONCENTRACION MAXIMA DE ELECTRONES
C Y FACTOR DE COMPENSACION

C

WRITE (6,*) 'GIVE ME "MEC" AND "XA"
READ (6,*) MEC,XA

C

**

C PROGRAMA PRINCIPAL

C

*

C

C VARIACION DE LA MOVILIDAD CON LA TEMPERATURA

C

*

NIP = 16
TINI = 4.D0
TFIN = 40.D0
DELTAT = 2.D0
NTEMP = (TFIN-TINI)/DELTAT
DO I=0,NTEMP

VI. Estudio del transporte electrónico en el InSe de tipo n

```

T = TINI+I*DELTAT
TE = T*8.61738569D-5
EC = CONC(TE,MEC,XA)
ND = MEC/(1.D0-XA)
NA = ND*XA
NII = 2.D0*NA+EC
NNEU = MEC-EC
ECO = (EC+NA)*(1.D0-(EC+NA)/ND)+EC
HWPKT = OMGPP/TE
HWNKT = OMGNP/TE
NPP = INT(10.D0*TE/OMGPP)+5
NKT = INT(50/NPP)+1
NFP = 1.D0/(DEXP(HWPKT)-1.D0)
NFN = 1.D0/(DEXP(HWNKT)-1.D0)
LAMBDA = 1.450490D21*MDS*EPSO*TE*TE/EC
CPOP = DSQRT(HWPKT)*OMGPP*1.519266D15*ALPHA
CPON = 1.5196D15*DSQRT(HWNKT)*TE*G2N
CNEU = 1.2236D-7*EPSO*NNEU/MDS**2
CI1 = 1.9365D-6*NII/EPSO**2/DSQRT(MDS)/TE**1.5
CI2 = 5.7977D21*EPSO*TE**2*MDS/EC
Z = MOB(SO,SP,SM,PHI,PHIOLD,NPP,NKT,NIP)
Z=Z*1.323076D15/MEF*HWPKT/2/NKT
WRITE (6,200) T,Z,EC,ECO,NNEU
WRITE (1,100) T,Z,EC
END DO
100 FORMAT(1X,F8.2,2(2X,1PE11.4))
200 FORMAT(1X,F8.2,4(2X,1PE11.4))
END

```

```

C
*****
****
C ***** FUNCION MOB: CALCULA LA INTEGRAL POR EL METODO DE
GAUS ***
C ***** E INCLUYE EL METODO ITERATIVO
*****

```

C

**

```
REAL FUNCTION MOB*8(SO,SP,SM,PHI,PHIOLD,NPP,NKT,NIP)
INTEGER*4   SGN,I,J,K,NPP,NIP,NKT,CONT
REAL*8     EKTPM,EKTPP,EKTNM,EKTNP,EMAX,
&          SO(NPP,NKT,NIP),SP(NPP,NKT,NIP),SM(NPP,NKT,NIP),
&          PHI(NPP,NKT,NIP),PHIOLD(NPP,NKT,NIP),
&          X(16),W(16),EKT,HWPKT,Z,TE,FO,FI,FON,FIN,
&          ERR,NFP,LAMBDA2,LAMBDA,T,CPOP,NFN,HWNKT,
&          CNEU,CI1,CI2,CPON,MUT,
&          SONEU,SOII,SON,SPN,SMN,SOP,SPP,SM
```

```
COMMON/GS/W,X
```

```
COMMON/FUN/LAMBDA2,SGN
```

```
COMMON/MFP/
```

```
HWPKT,HWNKT,NFP,NFN,LAMBDA,CPOP,CNEU,CI1,CI2,CPON
```

C

C NECESITAMOS CALCULAR LAS MATRICES DE DISPERSION:

C CALCULO DE SO,SP Y SM

C

C ERROR RELATIVO PARA EL CALCULO DE LAS PHI'S, ERR = 1.D-3

C

C NUMERO DE INTERVALOS EN UNIDADES DE FONON:

C $NPP = 10 \cdot KT/hw + 5$

C

C NUMERO DE SUBINTERVALOS EN QUE SE DIVIDE CADA UNIDAD DE FONON:

C $NKT = 50/NPP$

C

C NUMERO DE PUNTOS DE INTEGRACION POR GAUSS

C $NIP = 16$

C

```

EMAX = NPP*HWPKT
DO I = 1,NPP
  DO J=1,NKT
    DO K=1,NIP
      EKT = (I-1+(DFLOAT(2*J-1)+X(K))/2/NKT)*HWPKT
      LAMBDA2 = 1.D0/EKT/LAMBDA
      SONEU = CNEU
      MUT = 1.D0+ CI2*EKT
      SOII = CI1*(DLOG(MUT)-(MUT-1.D0)/MUT)/EKT**1.5
      EKTPP = EKT+HWPKT
      EKTPM = EKT-HWPKT
      EKTNP = EKT+HWNKT
      EKTNM = EKT-HWNKT
      SGN = 1
      SOP = CPOP*DSQRT(EKTPP)*NFP*FO(EKT)/EKT
      IF (EKTPM.GT.0.D0) THEN
        SGN = -1
        SOP = SOP+CPOP*DSQRT(EKTPM)*(NFP+1.D0)*FO(EKT)/EKT
      END IF
      SGN = 1
      SPP = CPOP*DSQRT(EKTPP)*NFP*FI(EKT)/EKT
      SMP = 0.D0
      IF (EKTPM.GT.0.D0) THEN
        SGN = -1
        SMP = CPOP*DSQRT(EKTPM)*(NFP+1.D0)*FI(EKT)/EKT
      END IF
      SGN = 1
      SON = CPON*DSQRT(EKTNP)*NFN*FON(EKT)
      IF (EKTNM.GT.0.D0) THEN
        SGN = -1
        SON = SON+CPON*DSQRT(EKTNM)*(NFN+1.D0)*FON(EKT)
      END IF
      SO(I,J,K) = SON+SOP+SONEU+SOII
      SP(I,J,K) = SPP
      SM(I,J,K) = SMP
    END DO
  END DO
END DO

```

```

C
*****
*****
C   ESCRITURA DE LOS OPERADORES DE SCATTERING (SI SE DESEA)
C
*****
*****

C   DO I=1,NPP
C     DO J=1,NKT
C       DO K=1,NIP
C         EKT = (I-1+(DFLOAT(2*J-1)+X(K))/2/NKT)*HWPKT
C         WRITE (1,'(F8.3,2X,E11.4)') EKT,SO(I,J,K)
C       END DO
C     END DO
C   END DO
C
*****
**

C   PROCESO ITERATIVO PARA CALCULAR LAS PHI'S
C
*****
**

DO I=1,NPP
  DO J=1,NKT
    DO K=1,NIP
      PHIOLD(I,J,K) = 1.D0/SO(I,J,K)
    END DO
  END DO
END DO
CONT=0
13 DO I=1,NPP
  DO J=1,NKT
    DO K=1,NIP
      EKT = (I-1+(DFLOAT(2*J-1)+X(K))/2/NKT)*HWPKT
      PHI(I,J,K) = 1.D0
      IF (I.LT.NPP) THEN

```

VI. Estudio del transporte electrónico en el InSe de tipo n

```

        PHI(I,J,K) = PHI(I,J,K)+SP(I,J,K)*PHIOLD(I+1,J,K)
    END IF
    IF (I.GT.1) THEN
        PHI(I,J,K) = PHI(I,J,K)+SM(I,J,K)*PHIOLD(I-1,J,K)
    END IF
    PHI(I,J,K) = PHI(I,J,K)/SO(I,J,K)
END DO
END DO
END DO

DO I=1,NPP
    DO J=1,NKT
        DO K=1,NIP
            Z = DABS((PHI(I,J,K)-PHIOLD(I,J,K))/PHI(I,J,K))
            IF(Z.GT.ERR) GOTO 14
        END DO
    END DO
END DO
GOTO 15
14 DO I=1,NPP
    DO J=1,NKT
        DO K=1,NIP
            PHIOLD(I,J,K) = PHI(I,J,K)
        END DO
    END DO
END DO
CONT=CONT+1
C  WRITE (6,*) 'CONT = ',CONT
GOTO 13
15 MOB = 0.D0
DO I=1,NPP
    DO J=1,NKT
        DO K=1,NIP
            EKT = (I-1+(DFLOAT(2*J-1)+X(K))/2/NKT)*HWPKT
            Z = W(K)*PHI(I,J,K)*EKT**1.5D0*DEXP(-EKT)
            MOB = MOB+Z
        END DO
    END DO
END DO

```

```
END DO
RETURN
END
```

C

**

C FUNCIONES ANGULARES QUE INTERVIENEN EN LAS PHI'S

C

**

```
REAL FUNCTION FO*8(X)
```

```
REAL*8      X,LAMBDA2,HWPKT,HWNKT,AA,BB,CC,Z,
1          NFP,NFN,LAMBDA,CPOP,CNEU,CI1,CI2,CPON
INTEGER*4   SGN
```

```
COMMON/FUN/LAMBDA2,SGN
```

```
COMMON/MFP/
```

```
HWPKT,HWNKT,NFP,NFN,LAMBDA,CPOP,CNEU,CI1,CI2,CPON
```

```
Z = DSQRT((X+SGN*HWPKT)/X)
```

```
CC = 1.D0+Z*Z
```

```
BB = -2.D0*Z
```

```
AA = CC+LAMBDA2
```

```
FO = 2.D0*(CC-AA)/(AA**2-BB**2)
```

```
FO = FO+(DLOG(AA+BB)-DLOG(AA-BB))/BB
```

```
RETURN
```

```
END
```

```
REAL FUNCTION FON*8(X)
```

```
REAL*8      X,LAMBDA2,HWPKT,HWNKT,AA,BB,CC,Z,
1          NFP,NFN,LAMBDA,CPOP,CNEU,CI1,CI2,CPON
INTEGER*4   SGN
```

```
COMMON/FUN/LAMBDA2,SGN
```

```

COMMON/MFP/
HWPKT,HWNKT,NFP,NFN,LAMBDA,CPOP,CNEU,CI1,CI2,CPON

Z = DSQRT((X+SGN*HWNKT)/X)
CC = 1.D0+Z*Z
BB = -2.D0*Z
AA = CC+LAMBDA2
FON = 1.D0 + (CC-AA)**2/(AA**2-BB**2)
FON = 2D0*(FON+(CC-AA)*(DLOG(AA+BB)-DLOG(AA-BB))/BB)
RETURN
END

```

```

REAL FUNCTION FI*8(X)

```

```

REAL*8      X,LAMBDA2,HWPKT,HWNKT,AA,BB,CC,Z,
1          NFP,NFN,LAMBDA,CPOP,CNEU,CI1,CI2,CPON
INTEGER*4   SGN

```

```

COMMON/FUN/LAMBDA2,SGN
COMMON/MFP/
HWPKT,HWNKT,NFP,NFN,LAMBDA,CPOP,CNEU,CI1,CI2,CPON

```

```

Z = DSQRT((X+SGN*HWPKT)/X)
CC = 1.D0+Z*Z
BB = -2.D0*Z
AA = CC+LAMBDA2
FI = 2.D0*(1.D0-AA*(CC-AA)/(AA**2-BB**2))/BB
FI = FI+(CC-2.D0*AA)*(DLOG(AA+BB)-DLOG(AA-BB))/BB/BB
RETURN
END

```

```

C
.....
****
C          FUNCION CONC(X,Y,Z)
C  ESTA FUNCION CALCULA LA CONCENTRACION DE ELECTRONES
EN UN
C  SEMICONDUCTOR COMPENSADO Y NO-DEGENERADO DE TIPO n.

```

VI. Estudio del transporte electrónico en el InSe de tipo n

C

C ARGUMENTOS DE LA FUNCION:

C $TE=KT/e= X$

C MEC = CONCENTRACION MAXIMA DE ELECTRONES = Y

C XA = FACTOR DE COMPENSACION = Z

C

REAL FUNCTION CONC*8(X,Y,Z)

REAL*8 T,X,Y,Z,CNC,EED,CND,CNA,CA,CB,MDS,ED

COMMON/ECC/MDS,ED

C CNC = NC; CND = ND; CNA = NA

CNC = 6.0456D21*(MDS*X)**1.5D0

EED = DEXP(-ED/X)

WRITE (6,*) EED

CND = Y/(1.D0-Z)

WRITE (6,*) CND

CNA = CND*Z

T = X/8.62D-5

WRITE (6,*) T,CNA

CA = CNC*EED/2.D0+CNA

CB = 2.D0*CNC*(CND-CNA)*EED+CA*CA

WRITE (6,*) CA,CB

CONC = (DSQRT(CB)-CA)/2.D0

RETURN

END

C

**

C PESOS Y COORDENADAS NORMALIZADAS ENTRE -1 Y 1

C UTILIZADAS EN LA INTEGRAL POR GAUS

C

**

BLOCK DATA CONSTANT

REAL*8 W(16),X(16)

DATA W/.189450610,.182603415,.169156519,.149595989,

& .124628971,.095158512,.062253524,.027152459,

& .189450610,.182603415,.169156519,.149595989,

& .124628971,.095158512,.062253524,.027152459/

DATA X/.095012510,.281603551,.458016778,.617876244,

& .755404408,.865631202,.944575023,.989400935,

& -.095012510,-.281603551,-.458016778,-.617876244,

& -.755404408,-.865631202,-.944575023,-.989400935/

COMMON/GS/W,X

END

APENDICE VI.B. PROGRAMA M2DFON

Este programa, realizado en Basic, nos calcula la movilidad de los electrones localizados en las zonas bidimensionales, según V.91, utilizando la expresión V.90 para la constante de acoplamiento variacional, que depende de la concentración de electrones bidimensionales. Esta concentración está calculada para cada temperatura mediante un algoritmo autoconsistente, teniendo en cuenta el modelo expuesto en la discusión realizada en este capítulo. La integración se ha hecho mediante la suma de Simpson.

```
.....
*****
'
'          PROGRAMA M2DFON
'  PROGRAMA PARA CALCULAR LA MOVILIDAD DE ELECTRONES 2D
'.....
*****
'
'  CONSTANTES:
'
'      EPA,EP,EMPA,EMPE,HWN,G2N,ED
'.....
'.....
'
'          DEFINICION DE VARIABLES Y LECTURA DE PARAMETROS
'.....
DEFDBL A-H,M-Z
READ EPA,EP,EMPA,EMPE
READ HWN,G2N
READ NS0,NT,ET,ED
READ M0,Q,HB,KB,EPS0
READ FAC,IN2,IN4
PI=4#*ATN(1#)
PPI=4#/3#/SQR(PI)
AF2D=4#*PI*HWN/HB

INPUT "NOMBRE DEL FICHERO DE MOVILIDAD BIDIMENSIONAL : ",B$
OPEN B$ FOR OUTPUT AS #1
```

```

.....
'          CALCULO DE LA MOVILIDAD BIDIMENSIONAL O
'          ALTERANDO LIGERAMENTE,  $n_S(T)$ ,  $g^2_{var}(n_S)$  o  $E_F(T)$ 
.....
'
INPUT "DAME LA TEMPERATURA INICIAL Y LA FINAL: ",T1,T2
NPTS=INT((T2-T1)/10+.1):PRINT NPTS

FOR J=1 TO NPTS STEP 1
    T = T1+J*10
    TE = T*8.6173857D-5
    FAC=1#:DELTANS0=1D-1:NSI0=1
1    DELTANS=DELTANS0/FAC
    K=0
10    NSI=NSI0+K*DELTANS:NS=NSI*NS0
        EF0=2.3925D-15*NS/EMPE
        EX1=EXP(EF0/TE)-1#
        EX2=EXP(ET/TE)
        F2=NS0+NT/(1#+2#*EX1*EX2):F1=NS
        K=K+1
        IF F2>F1 AND ABS(F1-F2)>1D-5 THEN GOTO 10
        IF ABS(F1-F2)/F1<5D-4 THEN GOTO 30
        NSI0=NSI-DELTANS
        FAC=FAC*10#
    GOTO 1
    G2VAR = (NS/EPA/SQR(EMPA)/HWN^1.5D0)^.33333333333#
    G2VAR = 4.9201D5*G2VAR*G2N
    AF2T=AF2D*G2VAR
    U0=HWN/TE
    NF=1#/(EXP(U0)-1#)
    V1=HB*NS*HB*PI/M0/EMPE
    XF=V1/TE
    EX1=EXP(XF)-1#
    GOSUB 1111
    PRINT #1,USING "####.##  #####.##";T,MU2D
NEXT J
CLOSE

```

STOP

.....

' SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE LOS COEFICIENTES CINETICOS
.....

1111 K2=0#:K3=0#:H=(15#+XF)/1200

FOR I=1 TO IN4 STEP 2

 X=I*H

 GOSUB 2850

 K2=K2+Z2:K3=K3+Z3

NEXT I

K2=2#*K2:K3=2#*K3

FOR I=2 TO IN2 STEP 2

 X=I*H

 GOSUB 2850

 K2=K2+Z2:K3=K3+Z3

NEXT I

K2=2#*K2:K3=2#*K3

X=15#+XF

GOSUB 2850

K2=K2+Z2:K3=K3+Z3

K2=K2*H/3#:K3=K3*H/3#

MU2D=K2/EMPE/M0/K3

MU2D=MU2D*10000#

RETURN

.....

' SUBROUTINA PARA EL CALCULO DEL TIEMPO DE RELAJACION
.....

2850 IF X>U0 THEN GOTO 2880

 TAUF2D=AF2T*NF

GOTO 2910

2880 TAU2D=AF2T*(2*NF+1)

2910 TAU2=1#/TAUF2D

Z2=TAU2*EXP(X)*EX1*X/(EXP(X)+EX1#)^2:Z3=EXP(X)*EX1*X/(EXP(X)+EX1#)^2

RETURN

' FIN PROGRAMA M2DFON

DATA 8.165#,1.0D1,8D-2,1.4D-1

DATA 1.43D-2,2.8D-2

DATA 1D11,1D13,2.0D-2,1.8D-2

DATA 5.685726D-12,1.6021D-19,6.58196755D-16,8.61706535D-5,5.526609D7

DATA 1#,1198,1199

END

APENDICE VI.C. PROGRAMA MOV2DIN

Este programa, realizado en Fortran 77, calcula la movilidad de los electrones confinados en una zona bidimensional, debida a la dispersión por impurezas ionizadas y neutras, en base a las expresiones V.82, V.97 y V.100, suponiendo que la función F(q) dada en la expresión V.96 es igual a 1. El algoritmo principal se reduce a utilizar una subrutina de integración doble de tipo Simpson. La energía está escrita en forma adimensional al dividir por KT y escribir los vectores de onda en función de ésta.

```
C
*****
*****
C      *****                      PROGRAMA  MOV2DIN
*****
C
*****
*****

REAL*8    L,THETA,B0,NI,PI,KMAX,CKXT,EMEF,M2DI,QST,XFT,
1         NS,BK,HB,EMPE,EMPA,Q,E0,EF,EPA,EM,QS0,CN,CI,
2         XMAX,B0T,SIMP2D,CKX,LT,T,XF,EKF,E1,NN
INTEGER*4  I

DATA BK,HB,EM,Q/1.38D-23,6.624D-34,9.11D-31,1.602D-19/
DATA EPA,E0,EMPA,EMPE/8.165D0,8.842D-12,8D-2,1.4D-1/

COMMON/PAR/QST,B0T,LT
COMMON/PC/EKF,CKXT,CN,CI,EMEF,NN,NI

C      *****                      LECTURA  DE  DATOS
*****

WRITE (6,*) 'DAME NS,NN Y L:'
READ (6,*) NS,NN,L
L=L*1.D-10
```

NI=2.D-2*NS/L

OPEN (1,FILE=/' M2D-16 DAT',ACTION='WRITE')

C ***** PARAMETROS

EMEF=2.D0/EMPE

EMEF=EMEF+1.D0/EMPA

EMEF=1.D0/EMEF

PI=4*DATAN(1.0D0)

HB=HB/2.D0/PI

E1=E0

E0=1.3D0*E0*4.D0*PI

C *****

C ***** MAGNITUDES QUE NO VARIAN CON LA TEMPERATURA

C *****

EF=HB*PI*NS*1.D4/EM/EMPE

XF=HB*EF/BK

CKX=DSQRT(2.D0*EMEF*EM)/HB

CKX=CKX*DSQRT(BK)

B0=3.3D1*Q*NS*Q*1.D4*EMPA*EM/8.D0/EPA/E1/HB/HB

B0=B0**3.333333333D-1

QS0=2.D0*PI*Q*NS*1.D4*Q/EPA/E0/BK

CI=2.56D2*PI*EM*EMEF/HB

CI=CI*(Q**2/HB/E0/EPA)**2*EM/Q

CN=6.4D1*PI*EM*EMEF/HB

CN=CN*(Q**2/HB/E0/EPA)**2*EM/Q

C *****


```

C          *****          PROGRAMA PRINCIPAL
*****
C
*****
****

```

KMAX=PI/2

NK=201

NX=501

DO I=4,30,2

T=DFLOAT(I)

CKXT=CKX*DSQRT(T)

B0T=B0/CKXT

XFT=XF/T

LT=L*CKXT

EKF=DEXP(XFT)-1.D0

QST=(1.D0+EKF)*DLOG(1.D0+EKF)/EKF

QST=QS0/QST/CKXT/T

XMAX=1.4D1+DLOG(EKF)

M2DI=SIMP2D(XMAX,NX,KMAX,NK)

WRITE(6,100)T,M2DI

WRITE(1,100)T,M2DI

END DO

STOP

100 FORMAT(1X,F7.2,4X,1PE11.4)

END

```

C
*****
****

```

```

C          *****          FUNCION PARA CALCULAR  $\tau_1$ 
*****

```

```

C
*****
****

```

REAL FUNCTION TAU1*8(THETA,X)

VI. Estudio del transporte electrónico en el InSe de tipo n

```
REAL*8 THETA, QS, B0, K, L, X, SENT, TAU1, TAU2
```

```
COMMON/PAR/QS, B0, L
```

```
K=DSQRT(X)
```

```
SENT=2*K*DSIN(THETA)
```

```
TAU1=8.D0*(SENT+B0)**3*SENT
```

```
TAU2=QS*(8.D0*B0**3+9.D0*SENT*B0**2+3.D0*B0*SENT**2)
```

```
TAUI=TAU1+TAU2
```

```
TAUI=TAUI*TAUI
```

```
TAUI=DSIN(THETA)*(1.D0-DEXP(-2*L*SENT))/TAUI
```

```
RETURN
```

```
END
```

```
C
```

```
*****
```

```
****
```

```
C ***** FUNCION PARA CALCULAR  $\tau_N$ 
```

```
*****
```

```
C
```

```
*****
```

```
****
```

```
REAL FUNCTION TAUN*8(THETA, X)
```

```
REAL*8 THETA, QS, B0, K, L, X, SENT
```

```
COMMON/PAR/QS, B0, L
```

```
K=DSQRT(X)
```

```
SENT=2*K*DSIN(THETA)
```

```
TAUN=(SENT+B0)**3*(SENT+QS)
```

```
TAUN=TAUN*TAUN
```

```
TAUN=DSIN(THETA)**4/TAUN
```

```
RETURN
```

```
END
```

VI. Estudio del transporte electrónico en el InSe de tipo n

```
C
*****
****
C          *****          SUBROUTINA  SIMPSON
*****
C  ***** Esta subrutina calcula la doble integral: una en q y otra en E/KT
*****
C
*****
****
```

```
REAL FUNCTION SIMP2D*8(KMAX,NK,QMAX,NQ)
REAL*8      DK,KMAX,K,DQ,QMAX,Q,SN,SI,S1,S2,S,QST,B0T,LT,
1          TAUN,TAUI,EKF,CKXT,CN,CI,EMEF,NN,NI
```

```
COMMON/PAR/QST,B0T,LT
COMMON/PC/EKF,CKXT,CN,CI,EMEF,NN,NI
```

```
SIMP2D = 0.D0
DK = KMAX/(NK-1)
DQ = QMAX/(NQ-1)
S1=0.D0
S2=0.D0
```

```
DO J=1,NK-2,2
  K=DK*J
  SN = 0.D0
  SI = 0.D0
  DO I=1,NQ-2,2
    Q = DQ*I
    SN = SN+TAUN(Q,K)
    SI = SI+TAUI(Q,K)
  END DO
  SN = 2*SN
  SI = 2*SI
  DO I=2,NQ-1,2
    Q = DQ*I
    SN = SN+TAUN(Q,K)
```

```

        SI = SI+TAUI(Q,K)
    END DO
    SN = 2*SN
    SI = 2*SI
    Q = QMAX
    SN = SN+TAUN(Q,K)
    SI = SI+TAUI(Q,K)
    SN = SN*DQ/3.D0
    SN = SN*CN*B0T**6/1D4
    SN = SN*NN*EMEF
    SI = SI*DQ/3.D0
    SI = SI*CI*1D2*B0T**6/CKXT**3/K/DSQRT(K)
    SI = SI*NI*EMEF
    S = SI + SN
    S1 = S1+DEXP(K)*EKF/(DEXP(K)+EKF)**2/S
    S2 = S2+DEXP(K)*EKF*K/(DEXP(K)+EKF)**2
END DO
S1 = 2*S1
S2 = 2*S2

DO J=2,NK-1,2
    K=DK*J
    SN = 0.D0
    SI = 0.D0
    DO I=1,NQ-2,2
        Q = DQ*I
        SN = SN+TAUN(Q,K)
        SI = SI+TAUI(Q,K)
    END DO
    SN = 2*SN
    SI = 2*SI
    DO I=2,NQ-1,2
        Q = DQ*I
        SN = SN+TAUN(Q,K)
        SI = SI+TAUI(Q,K)
    END DO
    SN = 2*SN
    SI = 2*SI

```

```
Q = QMAX
SN = SN+TAUN(Q,K)
SI = SI+TAUI(Q,K)
SN = SN*DQ/3.D0
SN = SN*CN*B0T**6/1D4
SN = SN*NN*EMEF
SI = SI*DQ/3.D0
SI = SI*CI*1D2*B0T**6/CKXT**3/K/DSQRT(K)
SI = SI*NI*EMEF
S = SI + SN
S1 = S1+DEXP(K)*EKF/(DEXP(K)+EKF)**2/S
S2 = S2+DEXP(K)*EKF*K/(DEXP(K)+EKF)**2
END DO
S1 = S1*2
S2 = S2*2

K = KMAX
SN = 0.D0
SI = 0.D0
DO I=1,NQ-2,2
    Q = DQ*I
    SN = SN+TAUN(Q,K)
    SI = SI+TAUI(Q,K)
END DO
SN = 2*SN
SI = 2*SI
DO I=2,NQ-1,2
    Q = DQ*I
    SN = SN+TAUN(Q,K)
    SI = SI+TAUI(Q,K)
END DO
SN = 2*SN
SI = 2*SI
Q = QMAX
SN = SN+TAUN(Q,K)
SI = SI+TAUI(Q,K)
SN = SN*DQ/3.D0
SN = SN*CN*B0T**6/1D4
```

VI. Estudio del transporte electrónico en el InSe de tipo n

```
SN = SN*NN*EMEF
SI = SI*DQ/3.D0
SI = SI*CI*1D2*B0T**6/CKXT**3/K/DSQRT(K)
SI = SI*NI*EMEF
S = SI + SN
S1 = S1+DEXP(K)*EKF/(DEXP(K)+EKF)**2/S
S2 = S2+DEXP(K)*EKF*K/(DEXP(K)+EKF)**2
SIMP2D = S1/S2
RETURN
END
```

APENDICE VI.D. PROGRAMA TAKADA

El presente programa, realizado en Fortran 77, calcula los parámetros α y β de la función de onda variacional V.102, minimizando la energía total dada por la expresión V.103, en función de la concentración de electrones bidimensionales. El algoritmo es simplemente el cálculo de las dos derivadas de la energía total (respecto a α y β) para dos intervalos dados de estos parámetros, que se puede ampliar o reducir sin más que cambiar los incrementos de α y β , con el objeto de encontrar aquel par de valores que anulan ambas derivadas. Estos parámetros los hemos escrito en forma adimensional al dividirlos por el parámetro b de la función de onda variacional V.72. El sistema de unidades elegido es el atómico, en el cual la longitud se da en unidades del radio de Bohr del Hidrógeno y la energía en unidades de 2 veces el Rydberg.

```

C
*****
C          *****          PROGRAMA
TAKADA*****
C
*****

      REAL*8 A,B,MXY,MZ,EPS,NS,BS,PI,AH,RH,DA,DB,Z1,Z2,DH,Z0
      REAL*16 DI,I
      COMMON/MP/ NS,MXY,MZ,EPS,BS,PI
      PI = DATAN(1.D0)*4
      AH = 0.529D0
      RH = 27.D0
C          *****
DATOS*****
      NS = 8.D-6*AH*AH
      MXY = .14D0
      MZ = .08D0
      EPS = 10.D0
C          *****          PROGRAM  PRINCIPAL
*****

      OPEN (2,FILE='/DERIV DAT',ACTION='WRITE')

```

VI. Estudio del transporte electrónico en el InSe de tipo n

BS = 33*PI*MZ*NS/2/EPS

BS = BS**.33333333333333D0

WRITE (6,101) BS,AH/BS

DB = 5.D-3

DA = 5.D-3

DO J=0,20

WRITE (2,*)

B = 1.79D0+J*DB

DO K=0,20

A = 1.60D0+K*DA

IF (DABS(A-B).LT.1.D-5) GOTO 11

C ***** ENERGIA TOTAL

Z0 = BS*BS*A*A/2.D1/MXY

Z0 = Z0+3.D0*BS*BS*B*B/4.D1/MZ

Z0 = Z0+1.5D1*PI*NS*(1.D0-H(1.D0/B))/EPS/BS/B

Z0 = Z0-3.D0*BS*A*DBLEQ(I(QEXTD((A/B)**2-1.D0)))/8.D0/EPS

C ***** DERIVADA RESPECTO A α

Z1 = BS*BS/1.D1/MXY*A

Z1 = Z1-3*BS/8/EPS*(DBLEQ(I(QEXTD((A/B)**2-1.D0)))+

& 2*(A/B)**2*DBLEQ(DI(QEXTD((A/B)**2-1.D0))))

C ***** DERIVADA RESPECTO A β

Z2 = 3*BS*BS*B/2.D1/MZ

Z2 = Z2-15*PI*NS/EPS/BS/B/B*(1.D0-H(1.D0/B)-DH(1.D0/B)/B)

Z2 = Z2+3*BS*(A/B)**3/4/EPS*DBLEQ(DI(QEXTD((A/B)**2-1.D0)))

WRITE (2,100) A,B,Z1,Z2,Z0

11 CONTINUE

END DO

END DO

100 FORMAT (5(1X,E11.4))

101 FORMAT (1X,1PE11.4,0PF9.3)

VI. Estudio del transporte electrónico en el InSe de tipo n

STOP
END

C ***** FUNCION H(x)

REAL FUNCTION H*8(X)
REAL*8 X

$$H = X^{**3}/(1.D0+X)^{**6}*(X^{**3}+5.2D0*X^{**2}+10.2D0*X+8.D0)$$

RETURN
END

C ***** FUNCION I(x)

REAL FUNCTION I*16(X)
REAL*16 X

IF (X.GT.0.D0) THEN

$$I = \frac{(\text{QSQR T}(1. Q 0 + X) - \text{QLOG}(\text{QSQR T}(1. Q 0 + X) + \text{QSQR T}(X)) / \text{QSQR T}(X))}{X}$$

RETURN

END IF

IF (X.LT.0.D0.AND.X.GT.-1.D0) THEN

$$I = (\text{QSQR T}(1. D 0 + X) - \text{QARCOS}(\text{QSQR T}(1. Q 0 + X)) / \text{QSQR T}(-X)) / X$$

RETURN

END IF

WRITE (6,'(A) 'X MENOR QUE -1'

RETURN
END

C ***** FUNCION DERIVADA DE I(x)

REAL FUNCTION DI*16(X)
REAL*16 I,X

$$DI = 1. Q 0 / X / \text{QSQR T}(1. Q 0 + X) - 3 * I(X) / 2 / X$$

```
RETURN
END
C ***** FUNCION DERIVADA DE H(x)
*****
REAL FUNCTION DH*(X)
REAL*8 X

DH = H(X)*(3*X**4+14.4D0*X**3+25.8D0*X*X+20.4D0*X+8.D0)
DH = DH/(X+1.D0)/X/(X**3+5.2D0*X*X+10.2D0*X+8.D0)

RETURN
END
```


CONCLUSIONES

I. NIVELES HIDROGENOIDES EN EL InSe

1) Se ha llevado a cabo, por primera vez, un estudio detallado de las transiciones electrónicas, asociadas a impurezas hidrogenoides, en el InSe de tipo n, mediante espectroscopía de transformada de Fourier en el infrarrojo lejano.

2) Se han identificado tres transiciones electrónicas asociadas a impurezas de In en posición intersticial: $1s-2p_{\pm}$, $1s-2p_0$ y $1s-3p_{\pm}$. Utilizando la fuerza de oscilador calculada para la primera de estas transiciones, hemos hallado la concentración de impurezas presente en la muestra. Así, se han medido concentraciones de impurezas hidrogenoides del orden de 10^{14} cm^{-3} en las muestra nada o poco dopadas. Después de recocer estas muestras, la concentración de impurezas hidrogenoides obtenida es hasta 20 veces mayor.

La concentración de impurezas calculada de esa forma, a su vez, nos ha servido para obtener las fuerzas de oscilador experimentales de las otras dos transiciones, lo que nos ha permitido compararlas con las calculadas teóricamente. La energía de ionización deducida, haciendo uso de la teoría de Guerlach & Pollmann [1975a], es de 17.6 meV.

3) También se han identificado estas tres transiciones para electrones ligados a átomos de impureza de Sn, cuando éste sustituye a átomos de In en la red cristalina. La concentración de impurezas hidrogenoides, deducida del valor teórico de la fuerza de oscilador de la transición $1s-2p_{\pm}$ aumenta con el contenido de estaño, desde un valor muy parecido a la concentración de impurezas de In intersticial, hasta casi 10^{17} cm^{-3} en el lingote con un 10 % de Sn.

Las fuerzas de oscilador asociadas al estaño, tanto teóricas como experimentales, son menores que las asociadas al In, debido al corrimiento químico observado en el nivel fundamental (del orden de 10 cm^{-1}). La energía

de ionización de los electrones ligados al Sn es, entonces, ligeramente mayor que para el In: 18.8 meV.

4) En el caso de impurezas hidrogenoides de Si, que también sustituyen al In en la red cristalina, sólo se han podido identificar las transiciones electrónicas $1s-2p_{\pm}$ y $1s-3p_{\pm}$. La concentración obtenida en estas muestras es del orden de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, bastante menor que la concentración de electrones libres medida a temperatura ambiente por efecto Hall [Riera, 1990].

El corrimiento químico observado para este tipo de impurezas es muy pequeño, del orden de 3.5 cm^{-1} , por lo que la energía de ionización es muy parecida a la del In (18.1 meV), al igual que ocurre con las fuerzas de oscilador de estas transiciones.

5) En el caso de impurezas hidrogenoides de Cl, que sustituyen a átomos de Se en la red cristalina, sólo se ha identificado la transición $1s-2p_{\pm}$. La energía de ionización es la más alta, 19 meV, debido al mayor corrimiento químico observado. La concentración obtenida es del mismo orden que la del nivel nativo.

6) En las muestras con mayor contenido de impurezas se observa una nueva línea de absorción por debajo de todas las demás (en torno a 80 cm^{-1}), que hemos identificado como la transición del estado fundamental del sistema formado por dos átomos de impureza, o molécula D_2 , al primer estado excitado D^+D^- , conocido como estado de transferencia de carga. Esta absorción es más intensa para impurezas de In intersticial.

7) A lo largo de este trabajo hemos observado la sencillez y aplicabilidad de la teoría de Guerlach y Pollmann al problema de los estados ligados a impurezas hidrogenoides en semiconductores anisótropos.

Haciendo uso de esta teoría, y suponiendo que el nivel nativo de In apenas perturba la red cristalina de InSe, es decir, que es el más hidrogenoide de todos, hemos deducido los valores de las constantes dieléctricas paralela y perpendicular al eje c con una precisión mayor que en otro tipo de experiencias y que la dispersión en los valores encontrados en la bibliografía:

$$\epsilon_{\perp} = (10.3 \pm 0.8)\epsilon_0$$

$$\epsilon_{\parallel} = (7.85 \pm 0.10)\epsilon_0$$

Conclusiones

8) Hemos visto que la anchura natural de las líneas de absorción por impurezas en el InSe no puede explicarse a través de la teoría usual del potencial de deformación asociado a las ondas acústicas longitudinales. En este trabajo proponemos un mecanismo, que actuaría únicamente en los semiconductores laminares, en el que el efecto de compresión y expansión sobre el espaciado interlaminar hace variar la constante dieléctrica paralela al eje c y, como consecuencia, las energías de las transiciones electrónicas, ensanchando los picos de absorción.

9) El aumento de la anchura de la línea de absorción principal, la $1s-2p_{\pm}$, a baja temperatura (5-10 K), con la concentración de impurezas, se puede asimilar a la interacción de los electrones ligados con el campo eléctrico interno creado por impurezas ionizadas, cuyo origen es un cierto grado de compensación en el InSe.

II. ELECTRONES 2D Y 3D EN EL InSe DE TIPO N

1) Se ha elaborado un modelo tridimensional que explica las propiedades de transporte en el InSe de tipo n de alta movilidad, que incluye un nuevo mecanismo de dispersión, que no había sido tenido en cuenta hasta ahora: dispersión de electrones 3D por los fonones ópticos polares de 27.3 meV. Su inclusión está fundada en la gran constante de acoplamiento de la interacción electrón-fonón, o constante de Fröhlich, que es del orden de 0.3 en la dirección del eje c y de 0.07 en la dirección perpendicular. Los cálculos de movilidad se han hecho utilizando una constante de acoplamiento promedio, cuyo valor es 0.144.

Al tener en cuenta este mecanismo, la importancia de la interacción entre electrones 3D y los fonones ópticos homopolares de 14.3 meV disminuye. Así, al hacer el ajuste de la movilidad medida en muestras con carácter tri-dimensional, obtenemos una constante de acoplamiento electrón-fonón $g^2 = 0.028$, casi la mitad que el valor más pequeño que se había deducido hasta ahora en el InSe de tipo n [Segura *et al.*, 1984], sin utilizar el nuevo mecanismo de dispersión.

2) Dado el hecho de que no podemos explicar las bajas movilidades medidas en el InSe con bajo contenido de Sn o no dopadas, y el comportamiento de su movilidad y concentración por encima de 300 K, así

como otras evidencias experimentales comentadas en la discusión, hemos desarrollado un modelo que contempla la coexistencia de electrones 2D y 3D en el semiconductor.

Este modelo se basa en la existencia de zonas muy estrechas del politipo ϵ del InSe, separadas por barreras de potencial del politipo predominante, el InSe- γ , que surgen cuando tiene lugar el cambio de politipo. Esta estrecha zona de InSe- ϵ está despoblada de electrones, por el aumento de energía de todos los niveles electrónicos por confinamiento cuántico. Estos electrones son los que están en las sub-bandas eléctricas bidimensionales, en la interfase entre el defecto de apilamiento y el InSe- γ , y que surgen de la diferencia energética entre el defecto y la banda de conducción del InSe- γ .

También hemos supuesto, en este modelo, la existencia de una concentración elevada de impurezas adsorbidas en la interfase, que dan lugar a un nivel localizado profundo. Por una parte, por ionización de estas impurezas, podemos explicar la diferencia en la concentración de electrones 2D a temperatura ambiente y a baja temperatura (< 20 K), que es de casi un orden de magnitud. Por otra parte, por disgregación de estas impurezas a alta temperatura (del orden de 300 °C), podemos entender el aumento, de casi dos órdenes de magnitud, en la concentración de impurezas hidrogenoides. Cuando la energía de repulsión coulombiana entre impurezas ionizadas es suficientemente elevada, se produce la disgregación de éstas y su posterior difusión fuera del defecto de apilamiento, transformándose en niveles hidrogenoides.

3) A muy baja temperatura (4-25 K) las propiedades de transporte del InSe-n están determinadas por las del gas bidimensional de electrones. Hemos demostrado que la movilidad de los electrones 2D está limitada, en este rango de temperaturas, por la dispersión por impurezas neutras en la interfase y por la dispersión por las impurezas ionizadas en la zona ϵ , aunque la mayor limitación proviene de las impurezas neutras.

4) Hemos ajustado la variación de movilidad entre 100 y 300 K en las muestras de menor contenido de estaño (0.01, 0.03 y 0.1 %), teniendo en cuenta que la dispersión por los fonones ópticos homopolares de 14.3 meV es la principal limitación a la movilidad de los electrones 2D, obteniendo, en todos los casos, que la concentración de electrones 2D es mayor (del mismo orden en la del 0.1 % de Sn) que la de electrones 3D.

Conclusiones

5) El modelo propuesto también nos explica la evolución de la concentración y movilidad de Hall por encima de 300 K en las muestras de bajo contenido de Sn. Así, la variación suave de estas dos magnitudes entre 300 y 360 K, aproximadamente, se explica mediante la ionización de los intersticiales adsorbidos a los defectos de apilamiento. La zona activada de la concentración de Hall (360-500 K) corresponde al inicio de la difusión de las impurezas profundas desde los defectos de apilamiento a las zonas ϵ y γ , que hacen aumentar, a la vez, la concentración de electrones 2D y 3D. Por último, cuando la ionización de tales impurezas es casi completa, éstas se disgregan, debido a la repulsión electrostática, y difunden rápidamente, dando lugar a niveles hidrogenoides homogéneamente distribuidos. Ello produce la zona de saturación de la concentración de Hall (entre 500 y 600 K), caracterizada por la saturación y disminución de electrones 2D, a la vez que sigue aumentando la concentración de electrones 3D.

6) El comportamiento de la resistividad paralela al eje c y del cociente de anisotropía es coherente con el modelo que hemos expuesto, aunque lo hemos explicado cualitativamente, a través de un modelo sencillo. Evidentemente, éste no es suficiente, dada la complejidad del problema del transporte a lo largo del eje c, en el que nos encontramos con zonas de InSe- γ , separadas por zonas muy aislantes de InS- ϵ (están despobladas de electrones), y barreras de potencial muy estrechas a ambos lados de esta zona ϵ , correspondientes a los defectos de apilamiento.

BIBLIOGRAFIA

- Aggarwal, R.L. (1964), *Solid State Commun.*, **2**, 1963.
- Aggarwal, R.L., y A.K. Ramdas (1965), *Phys. Rev.*, **137**, A602.
- Aggarwal, R.L., y A.K. Ramdas (1965), *Phys. Rev.*, **140**, A1246.
- Aliev, N.G., I.G. Kerimov, y M.M. Kurbanov (1973), *Sov. Phys. Solid State*, **14**, 3106.
- Alieva, L.N., G.L. Belen'kii, I.I. Reshina, y E.Yu. Salaev (1979), *Sov. Phys. Solid State*, **21**, 90.
- Allakherdiev, K.R., S.S. Babaev, E. Yu. Salaev, y M.M. Tagyev (1979), *Phys. Stat. Sol. b*, **96**, 177.
- Altshul, U.Ya., y V.K. Bashenov (1980), *Phys. Stat. Sol. b*, **98**, K 5.
- Ando, T. (1976), *Phys. Rev. B*, **13**, 3468.
- Atakishiev, S.M., y G.A. Akhundov (1969), *Phys. Stat. Sol.*, **32**, K 33.
- Aulich, E., J.L. Brebner, y E. Mooser (1969), *Phys. Stat. Sol.*, **31**, 129.
- Baldereschi, A., y M.G. Diaz (1970), *Nuovo Cimento B*, **68**, 217.
- Balkanski, M. (1972), capítulo 8 del libro "*Optical Properties of Solids*", editado por F. Abelès, North-Holland.
- Baltensberger, W. (1953), *Phyl. Mag.*, **44**, 1355.
- Baranovskii, S.D., B.L. Gel'mont, E.A. de Andrada e Silva, y I.C. da Cunha Lima (1988), *Sov. Phys. Semicond.*, **22**, 1002.
- Bardeen, J., y W. Shockley (1950), *Phys. Rev.*, **80**, 72.
- Barrie, R., y K. Nishikawa (1963), *Can. J. Phys.*, **41**, 1823.
- Bassani, F., G. Iadonisi, y B. Preziosi (1974), *Rep. Prog. Phys.*, **37**, 1099.
- Belen'kii, G.L., L.N. Alieva, R.Kh. Nani, E. Yu. Salaev (1977), *Phys. Stat. Sol. b*, **82**, 705.
- Belen'kii, G.L., M.O. Godzaev, y V.N. Zverev (1986), *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **43**, 594.

Bibliografía

- Belen'kii, G.L., E.A. Vydrov, y V.N. Zverev (1988), *Sov. Phys. JETP*, **67**, 2548.
- Bhatt, R.N., y T.M. Rice (1980), *Phyl. Mag. B*, **42**, 859.
- Bhatt, R.N., y T.M. Rice (1981), *Phys. Rev. B*, **23**, 1920.
- Bhatt, R.N. (1987), *Physica B*, **146**, 99.
- Brandt, N.B., V.A. Kulbachinskii, Z.D. Kovalyuk, y G.V. Lashkarev (1987), *Sov. Phys. Semic.*, **21**, 613.
- Burstein, E., E.E. Bell, J.W. Davisson, y M. Lax (1953), *J. Phys. Chem.*, **57**, 849.
- Capizzi, M., G.A. Thomas, F. De Rosa, R.N. Bhatt (1979), *Solid State Commun.*, **53**, 611.
- Chattopadhyay, D., y H.J. Queisser (1981), *Reviews of Modern Physics*, **53**, 745.
- Cheung, C.Y., y R. Barrie (1966), *Can. J. Phys.*, **45**, 1421.
- Chevy, A. (1981), *Thèse d'état*, Université de Paris VI.
- Chevy, A. (1984), *J. Appl. Phys.*, **56**, 978.
- Cingolani, R., L. Vasanelli, y A. Rizzo (1985), *Il Nuovo Cimento*, **6D**, 383.
- Damon, R.W., R.W. Redington (1954), *Phys. Rev.*, **96**, 1498.
- De Blasi, C., G. Micocci, A. Rizzo, y A. Tepore (1983), *Phys. Rev. B*, **27**, 2429.
- De Blasi, C., D. Manno, S. Mongelli, y A. Rizzo (1986), *Il Nuovo Cimento*, **7D**, 795.
- De la Cruz, R.M., R. Pareja, A. Segura, y A. Chevy (1988), *J. Phys. C*, **21**, 4403.
- Deupersinge, Y. (1981), *Il Nuovo Cimento B*, **64**, 111.
- Déverin, J.A. (1969), *Helv. Phys. Acta*, **42**, 397.
- Dickey, D.H., y D.M. Larsen (1968), *Phys. Rev. Letters*, **20**, 65.
- Doni, E., R. Girlanda, V. Grasso, A. Balzarotti, y M. Piacentini (1979), *Il Nuovo Cimento B*, **51**, 154.
- Erginsoy, C. (1950), *Phys. Rev.*, **79**, 1013.
- Faulkner, R.A. (1969), *Phys. Rev.*, **184**, 713.
- Fivaz, R., y E. Mooser (1967), *Phys. Rev.*, **163**, 743.
- Fivaz, R., y Ph. Schmid (1976), *Optical and Electrical Properties*, editado por P.A. Lee (Reidel Pub. Co., Dordrecht).

Bibliografía

- Gasalny, N.M., B.M. Yavadov, V.I. Tagirov, y E.A. Vinogradov (1978), *Phys. Stat. Sol. b*, **89**, K 43.
- Gauthier, M., A. Polian, J.M. Besson, y A. Chevy (1989), *Phys. Rev. B*, **40**, 3837.
- Gillman, G., P. Bois, E. Barbier, B. Vinter, D. Lavielle, M. Stohr, S. Najda, A. Briggs, y J.C. Portal (1988), *Semic. Sci. Technol.*, **3**, 620.
- Gofi, A.R., A. Cantarero, U. Schwarz, K. Syassen, y A. Segura (1990), *Meeting of the American Physical Society*, Marzo 1990.
- Guatenko, Yu.P., Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, y V.M. Kaminskii (1986), *Sov. Phys. Solid State*, **28**, 2024.
- Guerlach, B., y J. Pollmann (1975a), *Phys. Stat. Sol. b*, **67**, 93.
- Guerlach, B., y J. Pollmann (1975b), *Phys. Stat. Sol. b*, **67**, 477.
- Houdy, Ph. (1982), *Thèse de Troisième Cycle*, Université de Paris VII.
- Houdy, Ph., J.L. Maurice, J.M. Besson, J.Y. Laval, A. Chevy, y O. Gorochov (1987), *J. Appl. Phys.*, **61**, 5267.
- Howell, D.F., R.J. Nicholas, C.J.G.M. Langerak, J. Singleton, T.J.B.M. Janssen, y A. Chevy (1989), *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 7493.
- Ikari, T., S. Shigetomi, Y. Koga, y S. Shigetomi (1981), *Phys. Stat. Sol. b*, **103**, K 81.
- Jouanne, M., C. Julien, y M. Balkanski (1987), *Phys. Stat. Sol. b*, **144**, K 147.
- Kane, E.O. (1960), *Phys. Rev.*, **119**, 40.
- Kiréev, P. (1975), *La Physique des Semiconducteurs*, Editorial MIR, Moscú.
- Kittel, C., y A.H. Mitchell (1954), *Phys. Rev.*, **96**, 1488.
- Kogan, Sh.M., y T.M. Lifshits (1977), *Phys. Stat. Sol. a*, **39**, 11.
- Kogan, Sh.M., N. Van Lien, y B.I. Shklovskii (1980), *Sov. Phys. JETP*, **51**, 971.
- Kogan, Sh.M., N. Van Lien (1981), *Sov. Phys. Semicond.*, **15**, 26.
- Kohn, W., y J.M. Luttinger (1955), *Phys. Rev.*, **98**, 915.
- Kolos, W., y L. Wolniewicz (1965), *J. Chem. Phys.*, **43**, 2429.
- Kolos, W., y L. Wolniewicz (1966), *J. Chem. Phys.*, **45**, 509.
- Kolos, W., y J. Rychlewski (1976), *J. Mol. Spectrosc.*, **62**, 109.
- Korbutyak, D.V., L.A. Dumchina, V.G. Litovchenco, y Z.D. Kovalyuk (1983), *Sov. Phys. Semic.*, **17**, 508.

Bibliografia

- Kress-Rogers, E., R.J. Nicholas, J.C. Portal, y A. Chevy (1982), *Solid State Comm.*, **44**, 379.
- Kress-Rogers, E., G.F. Hoppert, R.J. Nicholas, W. Hayes, J.C. Portal, y A. Chevy (1983a), *J. Phys. C*, **16**, 4285.
- Kress-Rogers, E., R.J. Nicholas, y A. Chevy (1983b), *J. Phys. C*, **16**, 2439.
- Kubo, R., y Y. Toyozawa (1955), *Progr. Theoret. Phys.*, **13**, 160.
- Kunc, K., y R. Zehyer (1988), *Europhysics Lett.*, **7**, 611.
- Kuroda, N., y Y. Nishina (1978), *Solid State Commun.*, **28**, 439.
- Kuroda, N., y Y. Nishina (1980), *Solid State Commun.*, **34**, 481.
- Kuroda, N., O. Ueno, y Y. Nishina (1986), *J. Phys. Soc. Japan*, **55**, 581.
- Lang, I.G., y U.S. Pashabekova (1965), *Sov. Phys. Solid State*, **6**, 2913.
- Larsen, D.M. (1976), *Phys. Rev. B*, **13**, 1681.
- Larsen, P.K., S. Chiang, y N.V. Smith (1977), *Phys. Rev. B*, **15**, 3200.
- Lax, M., y E. Burstein (1977), *Phys. Rev.*, **100**, 592.
- Likforman, A., D. Carre, L. Hillel, y B. Bachet (1978), *Acta Cryst. B*, **34**, 1.
- Lukyanyuk, V.K., M.V. Tovarnitskii, y Z.S. Kovalyuk (1987), *Phys. Stat. Sol. a*, **104**, K 41.
- Marí, B., A. Segura, y A. Chevy (1985), *Phys. Stat. Sol. b*, **130**, 793.
- Marí, B., A. Segura, y A. Chevy (1988), *Appl. Phys. A*, **46**, 125.
- Marí, B. (1988), *Tesis Doctoral*, Universitat de València.
- Maschke, K., y Ph. Schmid (1975), *Phys. Rev. B*, **12**, 4312.
- Maschke, K., y H. Overhof (1977), *Phys. Rev. B*, **15**, 2058.
- Mc Canny, J.V., y R.B. Murray (1977), *J. Phys. C*, **10**, 1211.
- Nag, B.R. (1980), *Electron Transport in Compound Semiconductors*, editado por H.J. Queisser, Springer-Verlag series in Solid-State Science, vol. **11**.
- Nagel, S., A. Baldereschi, y K. Maschke (1979), *J. Phys. C*, **12**, 1625.
- Nicholas, R.J., E. Kress-Rogers, J.C. Portal, J. Galibert, y A. Chevy (1982), *Surf. Sci.*, **113**, 339.
- Nishikawa, K., y R. Barrie (1963), *Can. J. Phys.*, **41**, 1135.
- Onton, A., P. Fisher, y A.K. Ramdas (1967), *Phys. Rev.*, **163**, 686.

Bibliografía

- Pantelides, S.T. (1978), *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 797.
- Phillips, J.C. (1970), *Phys. Rev. B*, **1**, 1540.
- Piacentini, M., E. Doni, R. Girlanda, V. Grasso, y A. Balzarotti (1979), *Il Nuovo Cimento B*, **54**, 269.
- Piccioli, N., R. Le Toulec, F. Bertrand, y J.C. Chervin (1981), *J. Physique*, **42**, 1129.
- Pollmann, J. (1974), *Phys. Stat. Sol. b*, **63**, 501.
- Pollmann, J. (1976), *Solid State Commun.*, **19**, 361.
- Pomer, F., X. Bonet, A. Segura, y A. Chevy (1988), *Phys. Stat. Sol. b*, **145**, 261.
- Portal, J.C., R.J. Nicholas, E. Kress-Rogers, A. Chevy, J.M. Besson, J. Galibert, y D. Perrier (1980), *Proc. 15th Int. Conf. of Physics of Semiconductors, Kyoto 1980, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.*, **A49**, 879.
- Price, P.J. (1981), *Annals of Physics*, **133**, 217.
- Price, P.J. (1982), *Surf. Sci.*, **113**, 199.
- Ramdás, A.K., y S. Rodríguez (1981), *Rep. Prog. Phys.*, **44**, 1297.
- Riede, V., H. Neumann, F. Lévy, y H. Sobotta (1982), *Phys. Stat. Sol. b*, **109**, 275.
- Riera, J. (1990), *Tesis Doctoral*, Universitat de València.
- Robertson, J. (1979), *J. Phys. C*, **12**, 4777.
- Rode, D.L. (1970), *Phys. Rev. B*, **2**, 1012.
- Rodríguez, S., y T.D. Shultz (1969), *Phys. Rev.*, **178**, 1252.
- Sasa, S., S. Muto, K. Kondo, H. Ishikawa, y S. Hiyamizu (1985), *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**, L602.
- Schlüter, M. (1973), *Il Nuovo Cimento B*, **13**, 313.
- Schmid, Ph. (1974), *Il Nuovo Cimento B*, **21**, 258.
- Schubert, E.F., B. Ullrich, R.D. Harris, y J.E. Cunningham (1988), *Phys. Rev. B*, **38**, 8305.
- Seeger, K. (1982), *Semiconductor Physics*, Editado por M. Cardona, P. Fulder y H.J. Queisser, Springer-Verlag series in Solid-State Science, vol. **40**.
- Segura, A. (1977), *Thèse de Troisième Cycle*, Université de Paris VI.
- Segura, A., J.P. Guesdon, J.M. Besson, y A. Chevy (1979), *Rev. Phys. Appl.*, **14**, 253.

Bibliografía

- Segura, A., K. Wünnstel, y A. Chevy (1983), *Appl. Phys. A*, **31**, 139.
- Segura, A., F. Pomer, A. Cantarero, W. Krause, y A. Chevy (1984), *Phys. Rev. B*, **29**, 5708.
- Segura, A., M.C. Martínez-Tomás, B. Marí, A. Casanovas, y A. Chevy (1987), *Appl. Phys. A*, **44**, 314.
- Shigetomi, S., T. Ikari, Y. Koga, y S. Shigetomi (1981), *Jap. J. Appl. Phys.*, **20**, L 343.
- Shigetomi, S., T. Ikari, Y. Koga, y S. Shigetomi (1984), *Phys. Stat. Sol. a*, **86**, K 69.
- Stoneham, (1975), *Theory of Defects in Solids*, Clarendon Press.
- Summers, C.J., R.B. Dennis, B.S. Wherrett, P.G. Harper, y S.D. Smith (1968), *Phys. Rev.*, **170**, 755.
- Takada, Y. (1979), *J. Phys. Soc. Japan*, **46**, 114.
- Thomas, G.A., M. Capizzi, F. De Rosa (1980), *Phyl. Mag. B*, **42**, 913.
- Thomas, G.A., M. Capizzi, F. De Rosa, R.N. Bhatt, y T.M. Rice (1981), *Phys. Rev. B*, **23**, 5472.
- Triboulet, R., C. Levy-Clemant, B. Theys, y A. Chevy (1986), *J. Cryst. Growth*, **79**, 984.
- Walukiewicz, W., H. Ruda, J. Lagowski, y H.C. Gatos, *Phys. Rev. B*, **30**, 4571.
- Wieting, T.J., y J.L. Verble (1972), *Phys. Rev. B*, **5**, 1473.
- Zimmermann, R. (1971), *Phys. Stat. Sol. b*, **46**, K 111.
- Zrenner, A. (1987), *Thesis*, Technical University of München.
- Zrenner, A., F. Koch, y K. Ploog (1988), *Surf. Sci.*, **196**, 671.

