

2eji 6

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS



**ESTUDIO DE IMPUREZAS EN LA INTERFAZ DE SILICIO
CRISTALINO Y OXIDO DE SILICIO AMORFO**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

MARCELA REGINA BELTRAN SANCHEZ

MEXICO, D. F.

1987.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

Introducción.....	1.
-------------------	----

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

Sec 1.1

La Aproximación de un Electrón.....	6
Funciones de Bloch.....	11
Aproximación de Enlace Fuerte.....	14
Número de Estados en La Banda Permitida.....	22

Sec 1.2

Los Amorfos : El Oxido de Silicio SiO_2	29
La Red de Bethe.....	34
Las Funciones de Green.....	35

Sec 1.3

La Interfaz.....	43
Gráficas Tablas e ilustraciones.....	49

CAPITULO 2

EL CENTRO Pb

Sec 2.1

El centro Pb.....	68
La Estructura Hiperfina del Centro Pb.....	71

Modelos Teóricos.....	72
-----------------------	----

Sec 2.2

Modelo de Carrico para el Centro Pb <111>.....	75
El Cristal Si.....	76
El Vidrio SiO ₂	79
La Interfaz Perfecta c-Si-aSiO ₂	83
Un Enlace Suelto en la Interfaz.....	90
Gráficas tablas e Ilustraciones.....	93

CAPITULO 3 CALCULO AUTOCONSISTENTE EN LA INTERFAZ c-Si/a-SiO₂

Sec 3.1

Cálculo Autoconsistente en la Interfaz c-Si/a-SiO ₂	110
--	-----

Sec 3.2

Modelo autoconsistente de un Cristal Semi-Infinito de Si.....	117
--	-----

Sec 3.3

El Cálculo computacional.....	128
-------------------------------	-----

Sec 3.4

Resultados	132
Gráficas, tablas e ilustraciones	138

Conclusiones	150
Apéndice A	153
Apéndice B	161
Bibliografía	177

INTRODUCCION

La física del estado sólido es un tema de gran actualidad. Esto se debe no sólo a la natural curiosidad humana por los materiales sino también a sus múltiples aplicaciones tecnológicas. En esta tesis discutimos un tema que ilustra muy bien esta dualidad. Aquí haremos un tratamiento teórico del llamado centro Pb, impureza característica de la interfaz de silicio cristalino y óxido de silicio amorfo. Esta impureza es fundamental en el comportamiento de un dispositivo electrónico llamado MOS (metal-óxido-semiconductor) muy importante en la construcción de circuitos integrados.

Hay otra dualidad importante en la física del estado sólido que también se ilustra claramente en este trabajo, que es el estudio de los materiales cristalinos con respecto al estudio de los materiales amorfos. Como se discutirá ampliamente, las técnicas de estudio tienen que ser diferentes, ya que en el caso cristalino la periodicidad nos permite el uso de una matemática que deja de ser válida en los materiales desordenados.

En suma, los dos aspectos importantes del problema a tratar son: primero, que se tiene un sistema compuesto de cristal y amorfo cuyas propiedades electrónicas son totalmente diferentes, y segundo, se obtiene un defecto precisamente en la interfaz : el centro Pb, capaz de modificar macroscópicamente el funcionamiento de los dispositivos.

Antes de poder atacar la teoría que aquí se discute hubo que hacer una revisión crítica de los trabajos que ya existían para

modelar el centro Pb. También se tuvo que hacer una revisión de los resultados experimentales existentes, principalmente de resonancia de espín paramagnética (EPR). La conclusión de este análisis fué que si se quería mejorar lo ya existente había que hacer un cálculo autoconsistente, ya que con parámetros se había llegado lo mas lejos que se podía llegar. Es clara la ventaja de un cálculo autoconsistente, sobre uno parametrizado, en éste caso particular al parametrizar no se consigue reproducir los resultados experimentales completamente: Según EPR el centro Pb produce dos estados en la brecha energética y el modelo parametrizado sólo es capaz de reproducir uno, en la brecha del silicio. Así pues decidimos mejorar el modelo teniendo como meta una mejor comprensión de este interesante defecto.

En el capítulo I de esta tesis hacemos una revisión de toda la información necesaria para tener los antecedentes teóricos para nuestro estudio. Se revisa el silicio cristalino, el óxido de silicio amorfo y la interfaz entre ambos materiales. En el capítulo II se presenta la revisión teórica y experimental del estudio del centro Pb, desarrollando en particular el modelo de Carrico et al (1985). Finalmente, una vez que tenemos todos los elementos necesarios, en el capítulo III se presenta un nuevo modelo autoconsistente para el óxido de silicio amorfo (Barrio et al (1985,1986)) y se discute nuestra aportación, que es resolver el cristal semi-infinito en forma autoconsistente. Utilizando los resultados de la autoconsistencia, la simulación del centro Pb ahora sí reproduce el espectro completo. También se presentan los resultados para la densidad de estados locales en cada capa del cristal. En las conclusiones se analiza la relevancia de estos resultados, También se discuten posibles extensiones y se especula con una interpretación mas completa del centro Pb.

CAPITULO 1.

ANTECEDENTES

Un cristal ideal es un conjunto ordenado de átomos, que puede obtenerse por la repetición de un arreglo elemental llamado celda unitaria (figura 1.1). Cuando este arreglo se extiende a lo largo de una porción "considerable" del material, se habla de un monocristal. Este concepto es exclusivamente teórico, mas resulta una aproximación útil en el estudio de los materiales cristalinos. Cuando la periodicidad se interrumpe en varias fronteras (de grano) a lo largo del material, entonces hablamos de un material policristalino. Finalmente, cuando el tamaño de los granos es comparable a el de la celda unidad, ya no tenemos ningún tipo de cristal, sino un material amorfo.

Una de las características específicas de los cristales es la anisotropía de muchas de sus propiedades físicas, es decir la variación de dichas propiedades según la dirección desde la cual se las observe. Con este criterio se pueden dividir las propiedades de un cristal en escalares y vectoriales; (Enrique León López 1984) las propiedades vectoriales por supuesto son afectadas por un cambio en la dirección, y se les suele subdividir en continuas si no varían "mucho" ante pequeños cambios en la dirección(como por ejemplo la velocidad de propagación de la luz, la dilatación térmica, y el efecto piezoeléctrico); mientras que en las llamadas discontinuas sí se observan comportamientos distintos a la menor variación en la dirección,(como por ejemplo: la difracción de electrones y rayos X y las emisiones iónica y electrónica). Estas propiedades nos servirán para distinguir a un cristal de un amorfo, en particular, los patrones de difracción de rayos X nos sirven para conocer la estructura de los materiales, y son muy diferentes para un cristal y un amorfo. En las figuras

1.2a y 1.2b se muestra el patrón de difracción para un sólido amorfo y un sólido cristalino respectivamente.

Nuestro interés particular es el silicio cristalino (c-Si). La configuración electrónica del silicio es la siguiente:

CAPA.	K	L	M
NIVEL DE ENERGIA.	1S	2S, 2P	3S, 3P
No. DE ELECTRONES.	2	2,6	2,2

Al silicio le faltan cuatro electrones para llenar su última capa por lo que su número de valencia es 4. Compartiendo estos cuatro electrones (llamados electrones de valencia) con los átomos vecinos, construye con cada uno un enlace covalente formando ángulos de 109.25° entre ligadura y ligadura ; constituyendo de esta manera un tetraédro unidad. (Guy 1980). La estructura cristalina que conforma el silicio es la llamada FCC , misma que forma el diamante, (cúbica centrada en las caras) con una base de dos átomos (ver figura 1.3).

Las ligaduras covalentes imparten características muy específicas a los materiales, son muy fuertes y altamente direccionales, puesto que es más probable que los electrones se localicen cerca de estas ligaduras que en cualquier otra parte. En los materiales cuyos átomos están ligados de esta manera, la conductividad eléctrica se ve fuertemente afectada por el grado de superposición de sus enlaces, resultando del grado de ésta que el material se comporte como metal, semiconductor o inclusive como aislante, tal y como se discutirá un poco más adelante.

Esto es una ilustración de que la estructura química de un material juega un papel muy importante en la determinación del comportamiento de un material sólido.

Uno de los principales objetivos de cualquier teoría de sólidos debe ser, evidentemente, la explicación de por qué el estado sólido se manifiesta en tipos tan fundamentalmente diferentes como son los metales y los aislantes .

De acuerdo con la teoría cuántica las energías de los electrones en un átomo están cuantizadas. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger son funciones de onda (ψ) que están estrechamente ligadas con la densidad de probabilidad de encontrar a un electrón en un determinado punto del espacio, es decir la densidad de carga de ese punto. es $e|\psi|^2$.

Correspondientes a estas funciones existen ciertas energías permitidas para los electrones, definidas y discretas, mientras que hay otros valores de energías que están prohibidos. Las energías permitidas que corresponden a funciones de onda particulares (las órbitas del electrón) se designan por números cuánticos.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli no pueden existir dos electrones que posean un estado cuántico idéntico. Cada estado descrito por los primeros tres números cuánticos (n, l, m) puede por tanto poseer a lo sumo dos electrones , uno con cada espín. El principio de exclusión de Pauli ocupa un papel clave en la descripción del comportamiento de los sólidos. Ahora si aumentamos el número de átomos próximos los orbitales atómicos resultantes de la interacción se modifican. Cuando el espacio entre átomos disminuye, los niveles atómicos comienzan a unirse en bandas de energías permitidas tal y como se muestra en la figura

1.4, las bandas contienen los niveles permitidos $1s, 2s, 2p, etc...$

Cuando aumenta el número de átomos que interaccionan, el número de subniveles aumenta paralelamente, pero sin aumentar la anchura de la banda para una cierta separación interatómica, dado que los extremos representan los estados totalmente coherentes. De esta forma los niveles se van aproximando dentro de la banda aunque siempre permanecen discretos. El número de electrones que se pueden acomodar en una banda claramente es dos veces el número de subniveles debido al principio de exclusión de Pauli.

En sólidos reales, donde el número de átomos es del orden de 10^{23} por cm^3 , el número de niveles dentro de la banda llega a ser del mismo orden y estarán extremadamente próximas; sin embargo se conserva el espaciado entre las bandas permitidas, por tanto vemos que en un sólido las separaciones discretas de los niveles de energía de los átomos y moléculas, se reemplazan por bandas de energía conteniendo cada una un número de niveles discretos, pero con la posibilidad de grandes separaciones de energía entre las bandas. (K. V. Shalimova 1975 p.p 41)

See 1.1 LA APROXIMACION DE UN ELECTRON.

Uno de los métodos de resolución al problema de muchos electrones para el cristal es el método de Hartree-Fock, que permite reducir el problema de muchos electrones a uno de un electrón. En éste la energía de interacción de electrones de dos en dos se substituye por la interacción de cada electrón con el campo promediado de todos los demás electrones. Supongamos que la energía potencial del i -ésimo electrón en este caso sea v_i . Ella

depende no sólo del movimiento de todos los electrones restantes, sino también del movimiento del primero, ya que su movimiento influye en el movimiento de los otros electrones. Puesto que el campo v_i no sólo determina el movimiento del electrón que se fija sino también depende de su movimiento, este campo se ha denominado autoconsistente, y puede ser determinado por el método de aproximaciones sucesivas o iterativo.

Si fuésemos muy estrictos, la función de onda para un cristal sería una función de tres coordenadas para cada electrón del cristal y tres coordenadas para cada núcleo del mismo, una función tal es imposible de calcular y aún si lo fuera tendría poco valor interpretativo por su complejidad. Por lo tanto se han desarrollado una serie de aproximaciones como lo es la recién mencionada aproximación del electrón independiente.

Los electrones de capas completas se agregan a los núcleos para formar iones. Entonces tenemos un sistema de iones y electrones. (Los electrones de las capas completas entran en el potencial producido por los iones y en las interacciones entre iones). Finalmente consideremos que los iones están fijos en los puntos centrales de sus continuas vibraciones, (la llamada aproximación Born-Openheimer) así el problema queda enteramente electrónico. Con estas aproximaciones, el Hamiltoniano electrónico puede expresarse como:

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_j \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \right) + U(r_n, R_n) \right\} \psi = E\psi \quad 1.1$$

en donde:

n va de 1..... N (número de partículas)

R_n representa las posiciones de los iones (nodos de la red),
 r_i representa las coordenadas de los electrones de valencia,
 U representa la interacción entre ión y electrón, y

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{x_i^2} + \frac{\partial^2}{y_i^2} + \frac{\partial^2}{z_i^2}$$

Esta ecuación no tiene por supuesto una solución exacta. En la aproximación del electrón independiente, supondremos que el término:

$$\frac{1}{2} \sum \sum_{i,j} \left| \frac{e^2}{R_{i,j}} \right| \quad 1.2$$

en el hamiltoniano, puede reemplazarse por algún potencial que sólo sea función de la coordenada r_i ; ya que representa un promedio de la influencia de todos los otros electrones sobre el primero. El potencial es el mismo para todos los electrones. Esto es

$$\sum_i V_i(r_i) \quad 1.3$$

y se desprecian las correlaciones entre el movimiento de uno y otro electrón. Cada término de la ecuación anterior depende de las coordenadas de un electrón, así $V_i(r_i)$ es la energía potencial del i -ésimo electrón en el campo de todos los demás electrones. Análogamente la energía potencial de interacción de los electrones con los núcleos se representa como:

$$U(r_1, r_2, \dots) = \sum_i U_i(r_i) \quad 1.4$$

en donde $U_i(r_i)$ es la energía potencial del i -ésimo electrón en el campo de todos los núcleos. De esta forma el hamiltoniano lo podemos escribir como sigue :

$$H_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(r_i) + U_i(r_i) \right) \quad 1.5$$

La introducción de un campo potencial autoconsistente nos ha permitido considerar los electrones del cristal como un sistema de partículas que interactúan con un medio efectivo. En este caso el hamiltoniano no considera correlaciones entre los electrones. Por lo tanto la función de onda del sistema se puede representar en forma de un producto de funciones de onda de electrones individuales:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \psi(r_1)\psi(r_2)\dots = \prod_i \psi_i \quad 1.6$$

Y la energía total del sistema es igual a la suma de las energías de los electrones individuales:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \dots = \sum_i E_i \quad 1.7$$

Sea $\prod_{(1)} \psi_i$ el producto de todas las funciones de onda excepto ψ_1 . Es decir:

$$\left(\prod_{(1)} \psi_i \right) \psi_1 = \left(\prod_{(2)} \psi_i \right) \psi_2 = \dots = \prod \psi_i \quad 1.8$$

Teniendo en cuenta que el operador H_i actúa sólo en la función de onda ψ_i , de las ecuaciones 1.6 y 1.8 obtenemos:

$$\left(\prod_1 \psi_i \right) H_1 \psi_1 + \left(\prod_2 \psi_i \right) H_2 \psi_2 + \dots = E \prod \psi_i \quad 1.9$$

Dividimos por $\prod \psi_i$

$$\left(\frac{1}{\psi_1}\right)H_1\psi_1 + \left(\frac{1}{\psi_2}\right)H_2\psi_2 + \dots = E_1 + E_2 + \dots \quad 1.10$$

en donde cada término del primer miembro de la ecuación depende de las coordenadas de un solo electrón. Esta ecuación equivale al sistema de ecuaciones de un electrón :

$$H_1\psi_1 = E_1\psi_1 \quad 1.11$$

$$H_2\psi_2 = E_2\psi_2$$

De este modo la introducción de un campo autoconsistente permite reducir el problema de muchas partículas a uno de un solo electrón:

$$H\psi(r) = E\psi(r) \quad 1.12$$

donde $\psi(r)$ y E son respectivamente la función de onda y la energía del electrón en el cristal.

Ahora si se introduce la función $\mathcal{V}(r)$ como la energía potencial en el cristal:

$$U(r) + V(r) = \mathcal{V}(r) \quad 1.13$$

Entonces la ecuación de Schrödinger para el electrón del cristal se escribe en la forma :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathcal{V}(r)\right)\psi(r) = E(r) \quad 1.14$$

para escoger una $\psi(r)$ se utilizan los estados del electrón que se encuentran en el campo de potencial periódico o sea se supone que el término $\psi(r)$ es una cierta función que posee la periodicidad de una red cristalina tridimensional.

FUNCIONES DE BLOCH

A causa de la simetría traslacional, el cristal resulta sencillo de estudiar. A pesar de ser un problema de interacción entre 10^{23} partículas por cm^3 , existen técnicas matemáticas que haciendo uso de la periodicidad, resuelven analíticamente el problema. Tal es el caso del teorema de Bloch, que para un hamiltoniano como el considerado en la ecuación 1.14, donde el potencial $\psi(r)$ es periódico

$$\psi(r) = \psi(r+a), \quad 1.15$$

con a el parámetro de la red, propone como solución un conjunto de funciones de onda periódicas, de la forma:

$$\psi(r) = \psi(r+a) \quad 1.16$$

que en el espacio k se pueden representar como :

$$U_{k1}(r) = e^{-ik_1} \psi(r) \quad 1.17.a$$

$$U_{k2}(r) = e^{-ik_2} \psi(r) \quad 1.17b$$

Por 1.16 es evidente que

$$U_{k1}(x+a) = U_{k1}(x) \quad 1.18.a$$

$$U_{k2}(x+a) = U_{k2}(x) \quad 1.18.b$$

De 1.15 se puede escribir :

$$\psi_k(r) = U_k(r) \exp(ikr)$$

1.19

Las funciones U_{k_1} y U_{k_2} son entonces periódicas y con periodo "a". En general las funciones $U_k(r)$ tienen la periodicidad de una red cristalina tridimensional, y k es el vector de onda del electrón en el cristal. Estas funciones contienen toda la información disponible del sistema.

Cada ψ_l tiene una energía $E_l(k)$ que varía según varía k en la primera zona de Brillouin (PZB), siendo $E_l(k)$ una función continua de k . La función $E_l(k)$ está definida para valores de k restringidos a la PZB. Dentro de este intervalo de k , $E_l(k)$ tiene un valor mínimo y un máximo. Los valores de las energías E tales que $E_{l_{min}} < E < E_{l_{max}}$ son valores de energías permitidas para los electrones en el cristal y la función $E_l(k)$ define, una "banda de energías permitidas". Gráficamente se puede indicar la existencia de una banda de energías permitidas como en la figura 1.5 en donde en la parte 1.5.b se especifican las energías $E_{l_{min}}$ y $E_{l_{max}}$.

Se definen las dos últimas bandas llenas como la banda de valencia y la de conducción, la primera es la última banda llena o semi llena en un material y primera vacía. Encontrándose en medio de ellas la banda de energías prohibidas; que dependiendo de su anchura y de la densidad de electrones en la banda de conducción, el material se comporta como un aislante, semiconductor o conductor (en un metal no existe la brecha de energías prohibidas) ya que al aplicar un voltaje actuará una fuerza sobre cada electrón en la banda de valencia, aumentando su energía cinética y provocando un flujo de corriente electrónica si existen estados a los cuales el electrón pueda moverse, o si puede saltar a la banda de conducción cuando hay brecha prohibida. Dependiendo

del tamaño de la brecha será más o menos fácil producir dicho flujo de corriente . En la figura 1.6a.,1.6.b y 1.6.c se muestra la estructura de bandas teórica para un aislante, un semiconductor y un metal.respectivamente La densidad de estados experimental de el silicio cristalino en la figura 1.7.en donde se presenta la densidad de estados, es decir cada valor de energía está pesado por el número de electrones en ese intervalo.

La información que se tiene sobre las estructuras de las bandas en grandes regiones de la PZB, proviene en su mayoría de cálculos teóricos, que consisten en la formulación de expresiones explícitas para el potencial periódico $V_p(r)$. En la práctica, los cálculos parametrizados reportados en la literatura se ajustan para hacer que concuerden con los datos experimentales.

Hemos discutido en líneas generales el teorema de Bloch. Todas las funciones de onda de un electrón para potenciales periódicos se pueden escribir en términos de las funciones de Bloch, de tal forma que se pueden considerar como la manera más general de escribir una solución de la ecuación de Schrödinger, con la misma densidad de probabilidad $|\psi|^2$ de encontrar a la partícula en cada celda unitaria del cristal. De esta manera la teoría moderna de la estructura electrónica de los sólidos aparece como una consecuencia inevitable de la solución de la ecuación de Schrödinger, con un potencial periódico originado por los átomos de la red. (Kittel 1968)

APROXIMACION DE ENLACE FUERTE

En el estudio de los materiales sólidos dentro de una visión muy general se pueden observar dos situaciones extremas. En una de ellas sucede que los electrones se comportan "casi" como si estuviesen libres, mientras que en la otra, están fuertemente ligados a sus respectivos núcleos. Para representar el primer caso se cuenta con el modelo del electrón libre, donde se supone que los átomos del cristal están tan cerca unos de otros o interactúan de tal manera, que las funciones de onda de los electrones de átomos vecinos se superponen en gran parte de tal forma que los electrones pueden cambiar (viajar) de un sitio a otro sin mayor problema, es decir que no pertenecen a ningún átomo en particular. Los estados de energía permisibles del cristal resultante, tienen muy poco parecido con las funciones de onda atómica de los átomos individuales de los que se compone el mismo. Por otro lado, en la otra situación mencionada, se cuenta con la aproximación de amarre fuerte que se basa en la suposición de que los átomos del cristal están tan separados que las funciones de onda de los electrones asociados con átomos vecinos casi no se superponen (es decir los electrones no cambian de átomo en átomo tan fácilmente) por lo que la interacción entre átomos vecinos es relativamente débil y las funciones de onda así como los niveles de energía permisibles de todo el cristal estarán íntimamente relacionados con las funciones de onda y los niveles de los átomos aislados. (Mc Kelvey 1980)

En esta última aproximación se pretende, entre otras cosas, que la energía potencial del electrón represente casi toda la energía, por lo tanto esta aproximación sólo es exacta para los electrones que se encuentran dentro de la coraza nuclear.

Por supuesto, la pregunta de cuál de las dos aproximaciones es correcta para una situación dada depende del material particular de que se pretenda estudiar o modelar.

Dichos métodos datan desde los primeros días de la mecánica cuántica en los sólidos (Bloch 1928). Más detalles al respecto se pueden consultar en el resumen realizado por Slater (Slater y Koster 1954).

El análisis de las propiedades físicas de los semiconductores se realiza en la aproximación de electrones firmemente ligados debido al carácter de los enlaces químicos que les une, mientras que en el caso de los metales se utiliza la aproximación del electrón libre para representarlos.

En la aproximación de amarre fuerte se trata de combinar orbitales atómicos, cada uno localizado en un átomo particular para representar estados extendidos en todo el cristal. Las funciones de onda del cristal en la aproximación de amarre fuerte se basan en las funciones de onda de átomos aislados. La ecuación de Schrödinger para un átomo aislado es:

$$H_a \psi_a = E_a \psi_a \quad 1.20$$

en donde E_a es la energía total del electrón y ψ_a es la función de onda correspondiente al nivel E_a . Buscamos la solución de la ecuación:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)\right) \psi(r) = E(r) \quad 1.21$$

en la aproximación de electrones fuertemente ligados que tenga la forma de una combinación lineal de funciones de onda atómicas :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}} \quad 1.22$$

Debido al espín del electrón las funciones de onda son antisimétricas. Esto suele expresarse en forma de un determinante de Slater :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = \det(\psi_i(r_j)) \quad 2.23$$

con la salvedad de que en esta ecuación se deben incluir las coordenadas de espín.

Estos coeficientes son periódicos en el caso de estudiar un cristal, de tal manera que para que la ecuación 1.21 tenga la forma de una función de Bloch dichos coeficientes deben tomar la siguiente forma :

$$a_{\mathbf{g}} = C \exp(i\mathbf{k}R_{\mathbf{g}}) , \quad 1.24$$

en la ecuación 1.23 sustituimos $\psi_{\mathbf{g}}$:

$$\sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}} \{H - E_{\mathbf{g}}\} \psi_{\mathbf{g}} = 0 \quad 1.25$$

El hamiltoniano para un átomo aislado tiene la forma:

$$H_{\alpha} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{\alpha}(r) , \quad 1.26$$

$U_{\alpha}(r)$ es el valor de la energía potencial del electrón en el átomo, y el hamiltoniano para el cristal es de la forma:

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad 1.27$$

$V(r)$ es el campo periódico de la red cristalina. Restando uno del otro:

$$H = H_\alpha + W(r) \quad 1.28$$

con :

$$W(r) = V(r) - U_\alpha(r) \quad 1.29$$

$W(r)$ la energía de perturbación para el electrón del cristal en comparación con el átomo aislado.

La ecuación 1.25 toma la siguiente forma :

$$\sum_g a_g [H_g \psi_g + W(r) \psi_g - E \psi_g] = 0 \quad 1.30$$

que con 1.20 y 1.21

$$\sum_g a_g \{ W(r) \psi_g + (E_\alpha - E) \psi_g \} = 0 \quad 1.31$$

Buscamos los valores propios de la energía del electrón en el cristal (suponiendo que conocemos el espectro energético el átomo aislado E_α), para esto multiplicamos por $\psi_{g_1}^*$ e integramos :

$$\sum_g a_g \left\{ \int \psi_{g_1}^* W(r) \psi_g d\Omega + (E_\alpha - E) \int \psi_{g_1}^* \psi_g d\Omega \right\} = 0 \quad 1.32$$

definamos:

$$\int \psi_{g_1}^* W(r) \psi_g d\Omega = A (R_g - R_{g_1}) \quad 1.33$$

que es una integral que depende del grado de superposición de las funciones de onda de los átomos y la energía de perturbación $W(r)$; determina por lo tanto la energía de interacción. Por otro lado definamos la integral de traslape como :

$$\int_{\Omega} \psi_{g_1}^* \psi_g d\Omega = S(R_g - R_{g_1}) \quad 1.34$$

que depende únicamente de la superposición de las funciones de onda atómica. La ecuación 1.30, llamada correlación, se puede escribir usando 1.33, 1.32, y 1.25 como

$$\sum_g A(R_g - R_{g_1}) \exp(ikR_g) + (E_a - E) \sum_g S(R_g - R_{g_1}) \exp(ikR_g) = 0 \quad 1.35$$

Ahora multipliquemosla por $\exp(ikR_{g_1})$ donde g_1 es constante:

$$\sum_g A(R_g - R_{g_1}) \exp(ikR_g - R_{g_1}) + (E_a - E) \sum_g S(R_g - R_{g_1}) \exp(-ik(R_g - R_{g_1})) = 0 \quad 1.36$$

si $R_g - R_{g_1} = q$ podemos simplificar 1.36

$$\sum_q A(q) \exp(ikq) + (E - E_a) \sum_q S(q) \exp(ikq) = 0 \quad 1.37$$

de donde la energía del electrón en el cristal es:

$$E = E_a + \frac{\sum_q A(q) \exp(ikq)}{\sum_q S(q) \exp(ikq)} \quad 1.38$$

Vemos que la energía del electrón en el cristal se compone de la energía correspondiente a un nivel de un átomo aislado y de un término que es una función periódica del vector de onda k . Así en vez de un nivel atómico en el cristal tenemos una banda de

energías cuyos límites se determinan por los valores máximo y mínimo del segundo término de la ecuación 1.38.

Para analizar este término simplifiquemos la ecuación para el caso de una red unidimensional de periodo a (ver figura 1.8). Basándonos en la aproximación de enlace fuerte se puede considerar que no hay superposiciones gracias al rápido decrecimiento de las funciones de onda atómicas. En este caso todos los términos de la $S(q)$ tienden a cero excepto el término con $q=0$ (que es uno,) debido a que las funciones de onda atómicas están normalizadas, así:

$$\begin{aligned} S(q) &= 1 && \text{si } q=0 \\ S(q) &= 0 && \text{si } q \text{ distinta de cero} \end{aligned}$$

de donde $\sum_q S(q) = 1$.

En la suma del numerador de la ec.1.38 también hay que considerar en primera aproximación los sumandos para los puntos contiguos $q=a$ y $q=-a$, entonces

$$\sum_q A(q) \exp(ikq) + A(0) + A(+a) \exp(ika) + A(-a) \exp(-ika) \quad 1.39$$

de tal forma :

$$A(0) = \int_{\Omega} \psi_0^*(r) W(r) \psi_0 \, d\Omega = \int_{\Omega} |\psi_0(r)|^2 W(r) d\Omega = C \quad 1.40$$

$A(+a)$ y $A(-a)$ depende del grado de superposición de las nubes electrónicas de los átomos de al lado. Para una red ideal, estos términos son iguales pues todos los puntos son equivalentes, por lo tanto :

$$A(+a) = A(-a) = A$$

de tal forma que :

$$\sum_q A(q)e^{(ikq)} = C + Ae^{(ika)} + Ae^{(-ika)} = C + 2A\cos(ka) \quad 1.41$$

así la energía de un electrón en un campo periódico de una red unidimensional tomaría la forma :

$$E = E_a + C + 2A\cos(ka) . \quad 1.42$$

Ahora si generalizamos para el caso de tener una estructura simple en tres dimensiones :

$$E = E_a + C + 2A(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \quad 1.43$$

De esta última expresión se pueden hacer muchas deducciones acerca del espectro energético de los electrones en ciertos cristales periódicos.

- 1.- Cuando tenemos una red cristalina, el nivel E_a del átomo aislado se desplaza la magnitud C , debido a la interacción de los otros átomos.
- 2.- Este nivel atómico de la red cristalina se descompone en una banda, en la cual la energía del electrón depende de las componentes del vector k .
- 3.- Los valores límite para la banda de energías dada por 1.42 se obtienen cuando el exponente $ika = \pm 1$ de tal forma que los límites para la energía vienen dados por :

$$E_{\max} = E_a + C + 6A ; \quad 1.44.a$$

$$E_{\min} = E_a + C - 6A . \quad 1.44.b$$

Para una red cúbica simple. El ancho de la banda de energía es $E_{\max} - E_{\min} = 12A$.

Es importante notar que el ancho de banda depende de la magnitud de la integral 1.33.

- 4.- Si en un átomo aislado existen niveles discretos de energía, en el cristal cada uno de ellos se descompone en una banda de energía. Y puesto que la magnitud de la integral 1.33 se determina por la superposición de las nubes electrónicas de los átomos contiguos, tenemos que cuanto más fuertemente se superpongan las funciones de onda de los átomos tanto mayor es la magnitud A y por lo tanto, la anchura de la banda de energía. En virtud de esto, para niveles más altos, debido a la gran superposición de las funciones de onda, se forma una banda de energía más ancha.
- 5.- En el caso general las bandas están separadas por intervalos de energía E_g , llamadas bandas prohibidas de energía o brecha de energías.
- 6.- Conforme se aumenta la energía, la anchura de la banda prohibida disminuye, debido a que se produce una fuerte descomposición de los niveles atómicos superiores.
- 7.- Si tenemos un átomo aislado, su nivel de energía E_0 puede estar degenerado. En una red cristalina esta degeneración puede ser en algunos casos eliminada por completo. En este caso, el nivel atómico se descompone en varias bandas, el número de éstas corresponde al grado de degeneración por ejemplo : a un estado p , en el cristal se le pueden asociar tres bandas.

8.- Para los electrones en un cristal, su estado depende de las componentes del vector k .

9.- Cuando se aplica presión a un cristal, o bien se eleva la temperatura. Se alteran las distancias entre sus átomos, y por lo tanto varía la región de superposición de las funciones de onda y por supuesto el valor de la integral (1.33). Esto provoca que varíe la anchura de las bandas, tanto las permitidas como prohibidas. En el caso del silicio cristalino, los cuatro enlaces de valencia ($3S^2, 3P^2$) se reacomodan, cuando se forma el sólido, a la configuración : ($3S, 3P^3$) y se producen orbitales híbridos (SP^3) altamente direccionales, los cuales ponen de manifiesto el carácter covalente de los enlaces (L. Pauling 1973).

Estos electrones pueden saltar de un sitio a otro y están bien descritos por los estados extendidos, estos estados pueden aproximarse por medio de combinaciones lineales de orbitales atómicos en cada sitio y los elementos de matriz del hamiltoniano son escogidos de tal forma que reproduzcan las características principales del sólido. El hamiltoniano de amarre fuerte que utilizaremos en este trabajo no será presentado sino hasta el capítulo tres en donde serán analizados ampliamente los parámetros involucrados.

NUMERO DE ESTADOS EN LA BANDA PERMITIDA.

Para calcular el número de estados en una banda hay que tener en cuenta las condiciones de los límites en los bordes del cristal. Al resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón,

cualesquiera que sean estas condiciones en los límites, no se refleja en algún modo sensible algo sobre el estado del electrón en el espacio, puesto que el número de átomos de volumen en el cristal es enorme. Para resolver este problema se suelen utilizar las condiciones periódicas de Born-Von Karman, que para un cristal en forma de paralelepípedo significan

$$\psi(x+\mathcal{L}_x, y+\mathcal{L}_y, z+\mathcal{L}_z) = \psi(x, y, z) \quad 1.45$$

con $\mathcal{L}_i = aN_i$

N_i = número de átomos dispuestos en las aristas del cristal
 a = al parámetro de la red

Tomando en cuenta la forma de la función de onda para el cristal obtenemos:

$$\psi(x+\mathcal{L}_x, y+\mathcal{L}_y, z+\mathcal{L}_z) = U_k(r) e^{ik_x \mathcal{L}_x} e^{ik_y \mathcal{L}_y} e^{ik_z \mathcal{L}_z} = \psi(x, y, z) e^{ik_x \mathcal{L}_x} e^{ik_y \mathcal{L}_y} e^{ik_z \mathcal{L}_z} \quad 1.46$$

Para que se cumpla 1.45 es necesario que

$$e^{ik_j \mathcal{L}_j} = 1 \quad ; \quad j=x, y, z. \quad 1.47$$

Igualdad que se cumple si :

$$k_j \mathcal{L}_j = 2\pi n_i \quad j=x, y, z \quad e \quad i=1, 2, 3 \quad 1.48$$

es cualquier número entero. Entonces:

$$K_j = (2\pi/\mathcal{L}_j) n_i \quad 1.49$$

De este modo las componentes del vector de onda k no varían continuamente, sino que toman una serie de valores discretos. De

acuerdo con esto la energía de los electrones en la banda permitida resulta también estar cuantizada. Si tenemos en cuenta los valores del vector k , de 1.49, se puede escribir la función de onda 1.24 para el caso unidimensional de la forma :

$$\psi_k^\alpha = C \sum_g e^{i k \alpha a g} \psi_g \quad 1.50$$

la componente k_x tiene N_x valores correspondientes a diferentes n_i , $n_i = 0, 1, 2, \dots, (n_x - 1)$. En este caso varía sólo entre los límites

$$0 \leq n_i < N_x \quad \text{o bien} \quad -N_x/2 \leq N_x/2 \quad 1.51$$

usando 1.49 y 1.51 los límites de variación para k_x

$$-\pi/a \leq k_j \leq \pi/a \quad (\text{para } j=x, y, z \text{ en tres dimensiones}) \quad 1.52$$

Las k_j toman respectivamente N_j valores diferentes. Por lo tanto en la banda permitida del cristal tridimensional existen sólo estados correspondientes a distintas k 's. Es decir un número igual al número de celdas elementales del cristal. Según el principio de Pauli, en cada nivel de energía de un átomo aislado pueden encontrarse no más de dos electrones con espín de sentido contrario. Por esto cada estado, que se determina por un valor del vector k tiene dos electrones. Por consiguiente, en una banda de energía simple existen $2N$ estados cuánticos, y en ella pueden existir $2N$ electrones. Si la banda es degenerada, el número de estados cuánticos es igual al número total de lugares en los niveles de átomos aislados, de los cuales se forma esa banda. Análogamente a la ecuación de De Broglie para un electrón libre, se puede introducir la magnitud :

$$p = \hbar k \quad 1.53$$

para un electrón que se mueve en un campo periódico de un cristal. Este cuasimpulso de acuerdo con el espectro discontinuo de k , también está cuantizado y varía de acuerdo a :

$$-\pi h/a \leq p_i \leq \pi h/a \quad i = x, y, z \quad 1.54$$

según las dos últimas ecuaciones. A diferencia de la expresión para la energía del electrón libre:

$$E = p^2/2m = h^2k^2/2m \quad 1.55$$

para el electrón en el cristal cúbico de la ecuación 1.43 obtenemos:

$$E = E_0 + C + 2A(\cos((2a/h)P_x) + \cos((a/h)p_y) + \cos((a/h)P_z)) \quad 1.56$$

De esta correlación se deduce que la energía del electrón en el cristal es una función par del cuasimpulso, es decir:

$$E(p) = E(-p) \quad 1.57$$

El número de estados permitidos como función de la energía, pueden determinarse sumando sobre todos las n 's posibles tomándose en cuenta desde luego el principio de exclusión de Pauli.

Una gráfica típica de la relación de dispersión para un semiconductor se muestra en la figura 1.9.a . Los estados ocupados se representan por el área sombreada ; los estados quedan ocupados por electrones empezando por los de las energías permitidas mas bajas hasta que se terminan todos los electrones de valencia. La forma de ocuparse se puede describir por medio de la distribución de Fermi-Dirac.

En el cero absoluto, el corte de los niveles ocupados esta claramente definido en el nivel de Fermi (en el caso de un metal, es el último estado ocupado); los estados de mayores energías están vacíos y los de energías menores a éste nivel se encuentran llenos. A temperaturas superiores, la agitación térmica produce estados vacantes en los estados próximos debajo del nivel de Fermi llenando por supuesto el mismo número de estados por encima de él. (Mc Kelvey 1980)

En el caso de un semiconductor, el nivel de Fermi se encuentra a la mitad de la brecha de energías prohibidas en un semiconductor intrínseco, mientras que en un extrínseco se encuentra ya sea arriba de la mitad superior o debajo de la mitad inferior dependiendo de la naturaleza y grado de contaminación que posea. Ver figura 1.10.a y 1.10.b.

Por semiconductor intrínseco debemos entender aquél en el cual la densidad de portadores negativos es igual a la densidad de portadores positivos ú hoyos. Estos se comportan como si fuesen electrones positivos por lo que se les denota como e^+ de tal forma que la ausencia de un electrón en la banda de valencia equivale a la presencia de un hoyo e^+ .

Y por semiconductor extrínseco debemos entender uno al que se le han añadido impurezas químicas en pequeñas cantidades. De esta manera podemos obtener un semiconductor extrínseco tipo n ó tipo p. Obtenemos un semiconductor extrínseco tipo n si, por ejemplo, a un cristal tetravalente lo contaminamos con átomos pentavalentes. Digamos que a un cristal de silicio, lo podemos contaminar con átomos de arsénico, obteniendose una estructura en la cual el arsénico substituye un lugar en el cual antes había un átomo de silicio, y se logra que haya un exceso de electrones.

Obtendremos un semiconductor extrínseco tipo p si en lugar de contaminar el silicio con arsénico lo contaminamos por ejemplo con boro que es un elemento trivalente logrando en general un exceso de "hoyos"

El concepto de energía de Fermi surge a partir de considerar la probabilidad $f(E)$ de encontrar un estado ocupado por un electrón a una temperatura T y en un instante dado. Esto nos lo dá la función de distribución de Fermi-Dirac.

$$f(E) = 1/(1+e^{(E-E_f)/k_B T}) \quad 1.58$$

Con k_B = constante. de Boltzmann y E_f una constante con dimensiones de energía (energía de Fermi).

En la ecuación anterior se ve fácilmente que a $T=0$ K todos los estados ocupados se encuentran debajo de esta energía como se muestra en la figura 1.9.b. Ésta también se relaciona con el potencial químico del sistema.

Aunque en principio los electrones obedecen la estadística cuántica de Fermi-Dirac, en general es suficiente tratar a los electrones en la banda de conducción de un semiconductor como si obedecieran la estadística de Boltzmann debido a los órdenes en las energías involucradas :

$$f(E) = e^{(-E/k_B T)} \quad 1.59$$

Ahora veamos como se puede estimar la distancia media entre niveles dentro de una banda de energías permitidas. Tomemos el parámetro de la red como $a=4 \times 10^{-8}$ cm. El número de celdas elementales en el cristal de volumen unidad $V=1$ cm³ es igual al

número de estados en la banda. De tal forma que cuando la anchura de la banda es de 1 eV la distancia media de sus niveles es del orden de 10^{-23} eV, es decir, la banda puede considerarse casi continua.

La energía cinética media del electrón en equilibrio termodinámico es igual a $(3/2)k_B T$, y a la temperatura ambiente ($T=300$ K) es aproximadamente de 0.04 eV. Por eso debido a la excitación o agitación térmica los electrones pueden saltar fácilmente a niveles de energía más altos si la brecha no es demasiado grande. Si hacemos una gráfica de k vs Energía veremos la dependencia de la energía de los electrones en la red recíproca. Para no contar el mismo estado más de una vez, se restringen los posibles valores de k a aquellos que se encuentran dentro de la primera zona de Brillouin (PBZ). Cualquier otra función fuera de la PBZ tiene una función gemela dentro de ésta con vector de onda igual a:

$$K = K - g_n \quad 1.60$$

en donde g_n es un vector de la red recíproca.

Con esto hemos discutido un poco las técnicas matemáticas esenciales en el estudio del comportamiento de los cristales. En la siguiente sección haremos una discusión sobre los materiales desordenados, los llamados sistemas amorfos.

En particular sobre el óxido de silicio amorfo; material aislante que forma parte de la interfaz objeto de nuestro estudio.

Sec 1.2 LOS AMORFOS :EL OXIDO DE SILICIO (SiO₂)

En esta sección nuestro caso particular de estudio es el óxido de silicio amorfo (α -SiO₂). En él, como en el caso del silicio cristalino, sus átomos conforman unidades tetraedrales, que se pueden unir obedeciendo un orden de corto y largo alcance para formar un cristal, o guardando sólo un orden de corto alcance, con lo cual forman la estructura de un sólido amorfo. (ver figura 1.11) Este material se comporta como un aislante. Dicho comportamiento se puede ver a partir de la densidad de estados electrónicos que se muestra en la figura 1.12., en donde se observa que tiene una brecha de energías de aproximadamente 9 eV. (W.A. Phillips 1981)

Antes hemos mencionado el enorme éxito de la aplicación de la mecánica cuántica a la teoría de los sólidos cristalinos. Pues bien, tuvieron que transcurrir más de 40 años a fin de obtener los primeros resultados razonables en la teoría de los sólidos no cristalinos o desordenados. Aunque se ha aprendido mucho acerca de las propiedades electrónicas de los materiales no cristalinos, aún no se tiene un total conocimiento acerca de sus estructura atómica.

Los amorfos de coordinación tetraédrica forman un área completa de estudio con algunas ideas unificadoras. Generalmente es dividido en dos subramas : los vítreos y los no vítreos. Los primeros son aquellos sólidos que han sido enfriados a su fase líquida a la vítrea a través de una transición de fase vítrea y además son metaestables, mientras que en los segundos no se observa dicha transición. (M.H. Brodsky 1979) Los materiales vítreos de coordinación tetraédrica comprenden a las sílicas y los vidrios calcogenuros.

Aquí nos ocuparemos de las silicas, en particular del óxido de silicio vítreo. La existencia de un estado vítreo, con su respectiva temperatura de transición vítrea no ha sido del todo estudiada para el caso de los semiconductores tetravalentes, como el silicio.

Antes de realizar cualquier análisis acerca de estos materiales se necesita saber algo sobre su estructura. Desde luego esto también es importante en el caso cristalino. Sin embargo, debido a la falta de periodicidad de estos sistemas, el problema es mucho más complicado.

La clave para comprender las propiedades electrónicas de los materiales covalentes amorfos, como es el caso del SiO_2 , comienza haciendo una clasificación apropiada que enfatice la naturaleza química de los átomos constituyentes así como el tipo de enlaces de éstos últimos. También se suele clasificar el tipo de desorden en desorden cuantitativo que incluye el tamaño de la ligadura, el ángulo entre ligaduras y la variación del ángulo diédrico.

Y en desorden topológico que incluye la variación estadística del tipo de anillos cerrados que se presentan. en donde por anillos se entienden los caminos cerrados a través de ligaduras atómicas presentes en un material. Se muestran ejemplos de anillos en la figura 1.13.

A los materiales como el SiO_2 amorfo se les atribuye desorden topológico debido a la gran variación en el ángulo diédrico, definido por medio de la figura 1.14. Las ligaduras covalentes que les unen también son responsables del orden de corto alcance. Este se presenta si un arreglo atómico particular se extiende sólo a los primeros vecinos. Por ejemplo, si tomásemos una fotografía de un sistema con vapor de agua, en dicha molécula

se observa un orden de corto alcance, debido a su enlace covalente entre los átomos de hidrógeno y oxígeno, formando un ángulo de 104.5° entre sus ligaduras. Más sin embargo, las moléculas de agua no presentan ningún arreglo especial como se muestra en la figura 1.15.b. Una situación muy similar ocurre con el óxido de silicio amorfo, y en general en los vidrios en donde sin embargo no existe la movilidad del fluido. (F.Yonezawa 1981)

En el SiO_2 cuatro átomos de oxígeno se unen mediante ligaduras fundamentalmente covalentes, aunque no totalmente (ya que el potencial es en parte iónico), a cada átomo de silicio y los átomos de silicio junto con los de oxígeno, (es decir los enlaces Si-Si) forman ángulos de aproximadamente 152° para satisfacer los requerimientos de direccionalidad impuestos por la naturaleza de sus ligaduras. Resulta así que tenemos unidades tetraedrales que se unen entre sí aleatoriamente, para formar patrones como el mostrado en la figura 1.16, en donde se pueden unir formando islas, cadenas, y finalmente anillos, con los cuales forman patrones que simulan muy bien a un amorfo (Zachariassen 1932)

Un punto relevante acerca de los amorfos es el hecho de que no se encuentran en estado de equilibrio total sino en una fase metaestable, sin embargo una vez más, en el caso de los semiconductores las ligaduras son responsables de su estabilidad junto con factores geométricos, que impiden que estos materiales recobren su estructura cristalina (configuración de mínima energía generalmente favorecida por la naturaleza). Esta es una de las razones de por qué los semiconductores amorfos son tan interesantes, y al mismo tiempo tan difíciles de describir. (Weaire 1982)

En cuanto a los factores geométricos que están involucrados en el orden de corto alcance tenemos lo siguiente . Las distancias y los ángulos entre ligaduras fluctúan muy poco alrededor de sus posiciones promedio correspondientes a su fase cristalina (alrededor del 1% y 8% respectivamente). Más sin embargo el ángulo diédrico varía arbitrariamente, por lo que finalmente se establece una red aleatoria. El número de coordinación es el mismo (no de primeros vecinos) que en la fase cristalina excepto por variaciones ocasionales asociadas siempre con defectos específicos. (W.A.Phillips 1981)

Aunque hemos sido capaces de clasificar el tipo de desorden que se presenta aún no podemos definir totalmente lo que es un estado amorfo , ya que resulta mas fácil definir lo que no es un estado amorfo que lo que sí lo es. Por otro lado, no hace falta un desconsuelo total ya que para su estudio se considera que el desorden es sólo un " orden defectuoso" y no precisamente una fatalidad. Se muestra una posible clasificación del desorden de manera esquemática en la tabla 1.1 y en la figura 1.17. (M.F.Thorpe 1982)

Para estudiar un sistema de esta naturaleza, en donde el desorden es identificado, cuantificado y controlado, además hace falta la representación del sistema mediante un modelo puramente teórico. Por ejemplo, un hamiltoniano útil que se ha escogido es el hamiltoniano de (Weaire y Thorpe 1971.a) que es adecuado para el estudio de un sistema (entre otros) con desorden puramente topológico. Y el material, o más propiamente, el sistema al que se aplica puede ser por ejemplo: Una red de Bethe, un patrón aleatorio u algún otro sistema que represente adecuadamente las principales características que presenta un material amorfo.

LA RED DE BETHE

La red de Bethe consiste en un artificio puramente matemático, mediante el cual podemos construir una red que simula muy bien las características de un amorfo por diversas razones que expondremos un poco más adelante (R.A.Barrio 1983). A continuación veamos cómo se construye una red de Bethe, en el capítulo tres se resolverá un ejemplo mediante esta técnica).

Se escoge un átomo representado por un punto que será el átomo central. A éste se le "atan" un cierto número de vecinos que dependen del número de coordinación que tenga el material del que se quiera construir dicha red. Se hace lo mismo con los átomos que hemos atado consecutivamente hasta lograr un patrón como el representado en la figura 1.18.a y 1.18.b Una red de esta naturaleza posee muchas propiedades :

- 1.- No presenta anillos cerrados de átomos, con lo cual en una primera aproximación simula cualquier material sea éste periódico o no. Conserva el orden local impuesto como ya se ha mencionado debido a las características de los enlaces que unen al SiO_2 .
- 2.- Algo muy importante, digno de ser tomado en cuenta con mucho cuidado, es la dimensionalidad de esta red, ya que un sólido real, como todos sabemos, se encuentra en sólo tres dimensiones, más sin embargo la red de Bethe posee dimensionalidad de Hausdorff infinita.
- 3.- En la red de Bethe ocurre un fenómeno muy peculiar. A medida que uno incrementa el número de sitios o de átomos asociados

a dichos sitios no sólo aumenta tremendamente la dimensionalidad de la misma sino los átomos de superficie se hacen cada vez más, teniéndose que si $n \rightarrow \infty$ la razón entre átomos de superficie y el número de átomos en el volumen no tiende a cero, como en cualquier red normal.

LAS FUNCIONES DE GREEN

Una propiedad de las funciones de Green es que una vez que están definidas de alguna manera apropiada, éstas contienen toda la información esencial acerca del sistema.

En los últimos diez años ha habido un gran desarrollo en la utilización del concepto de las funciones de Green en mecánica cuántica. Esto se debió principalmente al desarrollo de la electrodinámica cuántica y a la demostración de que existe una manera natural del uso de este concepto en la teoría cuántica de campos. La técnica se ha expandido a todos los problemas que involucren dispersión de partículas elementales, en el estudio de los fenómenos en el estado sólido, propiedades nucleares y virtualmente cualquier rama en que sean importantes cálculos de propiedades mecánico-cuánticas. De tal suerte que su estudio se vuelve cada vez más indispensable para comprender los sistemas de muchos cuerpos. (S. Doniach y E. H. Sondheimer 1974)

El método de las funciones de Green es en principio sólo una formulación particular de la mecánica cuántica. Tiene en general muchas ventajas y flexibilidades; nos permite, por ejemplo, calcular la densidad de estados. Sucede que en la mayoría de los casos de interés, la teoría de perturbaciones a primeros órdenes no es capaz de darnos una descripción adecuada de un sistema de muchas partículas que interactúan. Por esta razón resulta esencial

el desarrollo de métodos sistemáticos para resolver la ecuación de Schrödinger en todos los órdenes de la teoría de perturbaciones.

Es útil sintetizar las dos interpretaciones de las funciones de Green, una es la descripción de la manera en que se propaga la excitación en el sistema, o bien la función que está describiendo la historia del sistema bajo excitación. La interpretación de las funciones de Green en términos de un proceso de propagación no es nueva; ya que cualesquiera de las variedades de propagador de onda, usa esta misma idea.

Por otro lado también podemos definir a las funciones de Green en términos de las funciones de onda como discutiremos a continuación. La ecuación de Schrödinger es una ecuación lineal y por lo tanto describe un sistema lineal, definido al escoger el potencial V .

En la representación de Schrödinger las eigenfunciones o eigenvectores $|\psi_s(t)\rangle$ representan el estado del sistema que evoluciona en el tiempo al tiempo t de tal forma que

$$-\frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_s \rangle = H |\psi_s(t_0)\rangle, \quad 1.61$$

cuya solución formal, asumiendo que H no depende explícitamente del tiempo, es

$$|\psi_H(t)\rangle = e^{-iH(t-t_0)} |\psi_s(t_0)\rangle, \quad 1.62$$

la cual describe la evolución del sistema del tiempo t_0 al tiempo t . Las observables físicas (Θ_s) son operadores independientes del tiempo en el espacio vectorial de los vectores de Schrödinger $|\psi_s\rangle$

Veremos la representación de Heisenberg, la cual es una

formulación enteramente equivalente, obtenida a partir de la representación de Schrödinger, por medio de una transformación unitaria a unos vectores de estado nuevos $|\psi_h\rangle$ con observables θ_H , definidos por :

$$|\psi_H\rangle = e^{iH(t-t_0)} |\psi_s(t)\rangle = |\psi_s(t_0)\rangle . \quad 1.63$$

$$\theta_H(t) = e^{iH(t-t_0)} \theta_s e^{-iH(t-t_0)} \quad 1.64$$

Esta transformación deja a todos los elementos de la matriz invariantes. Los vectores de estado en este caso son estacionarios, y la dependencia temporal ha sido transferida a las observables (el hamiltoniano H es invariante ante la transformación 1.64). En lugar de la ecuación de Schrödinger ahora tenemos la ecuación de movimiento de Heisenberg , la cual determina el desarrollo temporal de los operadores de Heisenberg . Esto se obtiene derivando 1.64 :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \theta_H = [\theta_H, H] \quad 1.65$$

El paréntesis representa el conmutador. Esto se resuelve con condiciones iniciales :

$$\theta_H(t_0) = \theta_s \quad 1.66$$

Entonces podemos definir la función de Green para una partícula (fermión o Boson) :

$$G(\ell, \ell', t-t') = -i \langle T [a(\ell, t), a^*(\ell', t')] \rangle \quad 1.67$$

Aquí se ha utilizado la representación de Heisenberg para

operadores y vectores de estado ; entonces $a(\mathcal{L}, t)$ es un operador dependiente del tiempo definido como:

$$a(\mathcal{L}, t) = e^{iHt} a(\mathcal{L}) e^{-iHt} \quad 1.68$$

o como en 1.63 con $t_0=0$.

Además H es el Hamiltoniano de la forma $H_0 + \gamma V_i$. Por ejemplo, si γ es la constante de acoplamiento, $\langle \dots \rangle_g$ se refiere al estado base del sistema exacto descrito por vectores de Heisenberg independientes del tiempo $|\psi_g(\gamma)\rangle$, los cuales están normalizados . El símbolo T es el operador de Wick que ordena en el tiempo los eventos de tal forma que :

$$\begin{aligned} T(A(t) B(t')) &= A(t)B(t') & (t > t') & & 1.69 \\ &= B(t')A(t) & (t < t') & \end{aligned}$$

En lenguaje de segunda cuantización las a_i 's son operadores de campo y las funciones de Green son valores esperados del producto de dichos operadores (Doniach y E.H.Sondheimer 1974). En el caso de requerir la función de Green que describe la evolución de un sistema electrónico las a_i, a_j^+ son operadores de aniquilación y creación de excitaciones en celdas unidad particulares del cristal, en cuyos términos podemos escribir el hamiltoniano de la siguiente manera :

$$H_0 = \sum_{\mathcal{L}} E(\mathcal{L}) a^*(\mathcal{L}) a(\mathcal{L}') + \sum_{\mathcal{L}, \mathcal{L}'} W(\mathcal{L}, \mathcal{L}') a^+(\mathcal{L}) a(\mathcal{L}') , \quad 1.70$$

donde $W(\mathcal{L}, \mathcal{L}')$ depende sólo en $[R(\mathcal{L}) - R(\mathcal{L}')]$ y no separadamente de la posición, mientras que $E(\mathcal{L})$ es independiente de \mathcal{L} . Y las a 's satisfacen la relaciones de anticonmutación para fermiones;

$$[a(\mathcal{L}), a^+(\mathcal{L}')]_{\pm} = \delta(\mathcal{L} - \mathcal{L}').$$

1.71

De las ecuaciones de movimiento de Heisenberg (1.72) tenemos :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (a(\mathcal{L}, t)) = [a(\mathcal{L}, t), H] = E(\mathcal{L}, t)a(\mathcal{L}, t) + \sum_{\mathcal{L}'} W(\mathcal{L}, \mathcal{L}') a(\mathcal{L}', t) \quad 1.72$$

Mas aún si H es independiente del tiempo inicial, G es una función de la diferencia $t-t'$ de sus argumentos como en 1.67. la presencia de T en la definición de G introduce una discontinuidad en $t=t'$ característica de la función de Green. En general, si la función de Green se forma a partir de operadores de campo que se que se expanden en términos de una base de funciones, como por ejemplo las ondas planas, G será una función de las coordenadas espaciales x, x' así como de t y t' . G_{\pm} definida en 1.67 es un ejemplo de función ordenada en el tiempo, llamada causal. Esta describe la propagación de una perturbación en la cual una partícula es sumada a un sistema en equilibrio de muchas partículas en algún instante de tiempo y quitada de nuevo a un tiempo mas tarde .

Se pueden definir otras funciones de Green como son las funciones de Green retardada y avanzada:

$$G^R(\mathcal{L}, \mathcal{L}', t-t') = -i\theta(t-t') \langle [a(\mathcal{L}, t), a^+(\mathcal{L}', t')]_{\pm} \rangle = \langle \langle a(\mathcal{L}, t); a^+(\mathcal{L}', t') \rangle \rangle_R \quad 1.73$$

Donde $\theta(t)$ es la función escalón :

$$\begin{aligned} \theta(t) &= 1 & \text{para } t > 0 & ; \\ \theta(0) &= 0 & \text{para } t < 0 & , \end{aligned}$$

y la función de Green avanzada:

$$G^A(\mathcal{L}, \mathcal{L}', t-t') = +i\theta(t'-t) \langle [a(\mathcal{L}, t), a^+(\mathcal{L}', t')] \rangle_+ = \langle\langle a(\mathcal{L}, t); a^+(\mathcal{L}', t') \rangle\rangle_A \quad 1.74$$

La función retardada está definida sólo para tiempos t mayores que t' , y la función avanzada sólo existe para t menores que t' .

Dado que G sólo depende de $t-t'$ no hay pérdida de generalidad al usar $t=0$. Solamente al diferenciar se debe tratar con cuidado la discontinuidad en $t=0$.

$$T[a(\mathcal{L}, t), a^+(\mathcal{L}', 0)]_+ = \theta(t)a(\mathcal{L}, t)a^+(\mathcal{L}', 0) + \theta(-t)a^+(\mathcal{L}', 0)a(\mathcal{L}, t) \quad 1.75$$

Aquí dividimos la función G^R y G^A . y derivamos tomando en cuenta que $\partial\theta/\partial t = \delta(t)$, es la función delta

$$i \frac{\partial G(\mathcal{L}, \mathcal{L}', t)}{\partial t} = \delta(t) \langle a(\mathcal{L}, t), a^+(\mathcal{L}', 0)a^+(\mathcal{L}', 0)a(\mathcal{L}, t) \rangle + \langle T[\partial a(\mathcal{L}, t)/\partial t, a^+(\mathcal{L}', 0)] \rangle \quad 1.76$$

La función de Green doblemente dependiente del tiempo de la derecha es en general diferente, y usualmente de un orden mayor que la inicial. Esto conlleva a una cadena de ecuaciones acopladas que en general no se pueden resolver exactamente, pero que se pueden desacoplar de alguna manera en aproximaciones prácticas.

El ejemplo más simple se obtiene a partir de la ecuación de Green 1.80. La ecuación de Green causal, retardada o avanzada se escoge insertando la energía compleja apropiada en su transformada de Fourier. Usando 1.72, 1.76 nos da

$$i\hbar \frac{\partial G(\mathcal{L}, \mathcal{L}', t)}{\partial t} = 2\pi\delta(t) \langle [a(\mathcal{L}), a^+(\mathcal{L}')] \rangle_+ + E(\mathcal{L})G(\mathcal{L}, \mathcal{L}', t) + \sum_{\mathcal{L}''} W(\mathcal{L}, \mathcal{L}'')G(\mathcal{L}'', \mathcal{L}, t) \quad 1.77$$

El conmutador del primer término es unitario, esto es $\delta(\mathcal{L}, \mathcal{L}')$.

Se puede escribir $G(\mathcal{L}, \mathcal{L}', E)$, definida por

$$G^R(E) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} G^R(t-t') e^{iE(t-t')/\hbar} d(t-t') \quad , \quad 1.78$$

Puesto que solo $(t-t')$ aparece en estas expresiones, podemos tener $t'=0$ sin pérdida de generalidad. y para una energía real simplemente reemplazamos E por $E+i\epsilon$ para propósitos de convergencia. (Zubarev 1960). La ecuación 1.77 se convierte en una ecuación matricial, de la siguiente manera

$$G(E) = \frac{1}{(EI-H)} \quad , \quad 1.79$$

En donde H es la matriz con valores dados por la ecuación 1.75. A ésta se le conoce con el nombre de ecuación de Dyson. (E.N. Economov 1983) Si representamos $G(E)$ en función de los autovectores del hamiltoniano H_0 , los elementos de la matriz G se ven :

$$G_{m,n} = \delta_{m,n} / (E - E_m) \quad 1.80$$

o bien

$$G_0 = \sum_n |n\rangle \langle n| / (E - E_n) \quad 1.81$$

Es decir :

$$G_0 = (E - H_0)^{-1} \quad 1.82$$

Esta ecuación (1.82) aunque es simbólica, es muy útil y precisa, y nos dice que G_0 es diagonal en la representación en que H_0 es diagonal, (la misma transformación diagonaliza H_0 y a G),

es claro que se trata de un caso particular de la ecuación de Dyson. Además G tiene polos en los eigenvalores de H_0 . Lo único que hemos hecho es pasar de un problema homogéneo a uno inhomogéneo es decir de $(H-E)G=0$ a $(H-EI)G=I$. O sea, la función de Green no es más que un operador resolvente de la ecuación de Schrödinger (en términos de las técnicas de las ecuaciones diferenciales). La ecuación de Dyson se resuelve simbólicamente así :

$$G = \frac{G}{1-H'H_0} = \frac{1}{G_0^{-1}-H'} = \frac{1}{E-H_0-H'} = \frac{1}{E-H} \quad 1.83$$

Donde $H=H_0+H'$ y H' es una perturbación. Si son conocidos los autoestados s y son creados por operadores de la forma $a_s^\dagger G$ puede diagonalizarse por medio de la transformación a esta representación (R. J. Elliott et al 1974)

La densidad de estados por unidad de energía resulta ser una propiedad básica de un espectro de excitaciones. Esta puede ser determinada por medio de las funciones de Green a partir de la ecuación 1.88. Se observa que los polos de $\langle\langle a_s; a_s^\dagger, E \rangle\rangle$ ocurren a ciertas energías características. Definiendo la suma de todos los estados s como la traza de la función G. (Zubarev 1960)

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } (G(E)) \quad 1.84$$

En la siguiente sección hablaremos de la interfaz entre Si cristalino y SiO₂ amorfo, ya que precisamente el estudio de un defecto (llamado centro Pb) que se encuentra en dicha interfaz, es el objeto de esta tesis.

SEC 1.3 LA INTERFAZ

La interfaz entre dos materiales es una región muy interesante en la que ocurren cambios, reconstrucciones y defectos capaces de modificar la densidad de estados del sistema. En el caso de c-Si y a-SiO₂ existe una gran diferencia de energías en electrón volts de las bandas prohibidas del silicio cristalino (de aproximadamente 1.1 eV) y la del silicio oxigenado amorfo (de aproximadamente 9 eV). De manera que resulta muy interesante ver con precisión lo que ocurre en su interfaz. Esta interfaz entre silicio cristalino y óxido de silicio amorfo ha sido estudiada extensivamente en los últimos años, debido a su importancia en el diseño de dispositivos como los MOS (Metal, Oxido, Semiconductor) indispensables en el desarrollo de la tecnología de los circuitos integrados. Sin embargo, las mediciones electrónicas actuales no son suficientes para su total comprensión. Por ejemplo, el origen microscópico de trampas electrónicas así como los niveles en la brecha del óxido de silicio no pueden ser identificadas aún a partir de medidas electrónicas.

Los niveles de energía de una trampa electrónica en una interfaz son muy sensibles a las posiciones de los átomos que le rodean, ya que variaciones en las posiciones de los átomos cercanos a la superficie producen cambios hasta de fracciones de un volt en el nivel de energía de una de estas trampas. Un panorama de las propiedades electrónicas de la interfaz requiere entre otras cosas de la exposición de cinco hechos importantes que se han intentado caracterizar teórica y experimentalmente.

1.- En la interfaz se han encontrado centros de carga que se encuentran fijos, éstos son predominantemente positivos y son inmóviles ante campos eléctricos aplicados.

- 2.- La interfaz tiene trampas, llamadas precisamente trampas de la interfaz, que tienen niveles de energía distribuidos a través de la brecha de energías prohibidas. No se comunican una con otra y no forman una banda propia de energía
- 3.- El potencial de la interfaz varía de punto a punto a través de la interfaz. Estas variaciones son una consecuencia inevitable de la distribución aleatoria de las trampas cargadas eléctricamente en la interfaz, y de los centros de carga fijos
- 4.- Las secciones transversales de captura de las trampas electrónicas deben estar distribuidas sobre un intervalo dado de valores debido al rompimiento o estrechamiento de las ligaduras, o a las variaciones en el entorno químico.
- 5.- Las características de las trampas debidas a la oxidación térmica son donadoras, y sus estados se encuentran en la mitad superior de la brecha de energía. La identificación de estos cinco hechos que ocurren en la interfaz entre c-Si y a-SiO₂ y que afectan las mediciones, es de suma importancia a fin de predecir y modificar el comportamiento de los dispositivos MOS. Además se han identificado cuatro tipos de defectos que pueden existir cerca de la interfaz, que pueden ser responsables de las trampas electrónicas, éstos son :
 - a) exceso de silicio (silicio trivalente o ligadura suelta llamado centro Pb),
 - b) exceso de oxígeno (oxígeno no apareado),
 - c) impurezas,
 - d) estados pertenecientes a las cargas de óxido que introducen pozos de potencial.

El primero se asocia con la oxidación térmica, quizás causado por una oxidación incompleta o por la generación de vacancias en un silicio durante la oxidación. En este defecto el átomo de silicio comparte tres de sus cuatro electrones de valencia con los átomos vecinos, y el cuarto enlace actúa como una trampa electrónica, cargándose positivamente si captura un hoyo o neutro si permanece vacío. En la red perfecta de SiO_2 los átomos de oxígeno comparten electrones con los átomos de silicio vecinos, formando puentes entre los átomos de silicio. Cuando un enlace entre Si-O se rompe, el puente de oxígeno queda no apareado. Este comparte uno de sus dos electrones de valencia con el átomo de silicio vecino que le resta. Su enlace suelto actúa también como una trampa electrónica.

En el segundo punto se atribuye la presencia de dichos oxígenos "no apareados" a tres razones, a saber:

- 1) Exceso de oxígeno asociado con la reacción de oxidación ,
- 2) La tensión de la interfaz se relaja por medio de la formación de este defecto.
- 3) Existen trampas electrónicas relacionadas con la presencia de agua cerca de la interfaz que a su vez están relacionadas con los oxígenos no apareados. Se sabe de la existencia de estos defectos debido a que reaccionan con el hidrógeno tanto el silicio trivalente como el oxígeno no apareado. En esta reacción el enlace suelto es ocupado por el hidrógeno, para ambos defectos y vuelve a los últimos eléctricamente inactivos.

Para los oxígenos no apareados la reacción con el agua parece neutralizarlos.

El tercer tipo de defecto es un átomo de impureza en la interfaz. Sucede que la interfaz crea un mínimo de potencial para dichas impurezas, y puede aceptar muchas de ellas acomodándolas en la red, relativamente abierta, del SiO_2 .

El cuarto tipo de defecto es una carga de óxido cerca de la interfaz, que induce un pozo de potencial tipo coulombiano atractivo en el silicio.

Otro tipo de defecto asociado con la ruptura de un enlace Si-O es el centro E' . Éste consiste de un oxígeno no apareado y un silicio trivalente, formado cuando se rompe el enlace Si-O . Este defecto es probablemente el resultado de daño por radiación.

Esta interpretación ha sido corroborada por medio de experimentos de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y por diversos análisis cuidadosos de las diferentes orientaciones cristalográficas (Poindexter y Caplan (1983)).

La gran mayoría de los innumerables trabajos sobre la interfaz Si-SiO_2 han sido con métodos analíticos electrónicos debido a su simplicidad, sensibilidad y aplicación inmediata de las propiedades de los dispositivos.

De éstos los que se han tratado de representar mas frecuente - mente son los capacitores (MOS) .

Las técnicas experimentales, teóricas y ventajas de la estructura (MOS) han sido expuestas en un texto de Nicollian y

Brews (1982). Estos dispositivos están comúnmente integrados en dispositivos de circuitos integrados.

Una de las técnicas experimentales más usuales en el estudio de estos capacitores (MOS) es el método de Capacitancia - Voltaje (C-V). El método electrónico más reciente utilizado en la caracterización de los capacitores (MOS) es el llamado Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS).

Una evidencia experimental de la existencia del silicio trivalente fué encontrada por Nishy y Poindexter (1983), en sus experimentos de resonancia paramagnética del espín electrónico. Observaron señales de resonancia de espín que aumentaban y decaían de la misma manera en que el nivel electrónico que se encontraba a la mitad de la brecha variaba bajo la oxidación, o el recocimiento de las muestras. Observan dos picos alrededor de 0.26 y 0.83 eV apartir del borde de la banda de valencia, y propusieron que la señales de resonancia están relacionadas con estas trampas electrónicas y concluyen que la fuente más probable de esta señal es un silicio trivalente (con una ligadura suelta) en la interfaz, llamado centro Pb.

En el terreno de la física teórica, y a fin de caracterizar dichos fenómenos, se han venido desarrollando modelos teóricos que representan la interfaz.

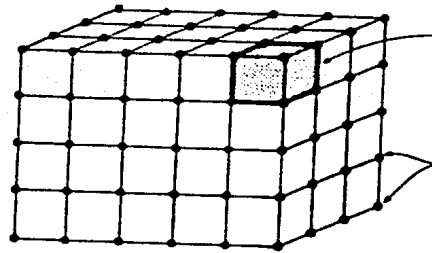
Sakurai y Sugano (1981) presentan un modelo usando la aproximación de amarre fuerte, en un modelo idealizado para el silicio y para el óxido de silicio una red de Bethe. En este modelo las ligaduras sueltas de silicio producen estados en el centro de la brecha.

Pantelides y Lang (1978), anteriormente a los experimentos descritos construyeron una red aleatoria continua para la interfaz. Encontraron que para $T=0$ K las condiciones tanto geométricas como energéticas pueden ser satisfechas por una frontera abrupta que no contenga una región no estequiométrica.

Laughlin (1980) construye un modelo en el cual propone un desorden especial en un cristal de silicio. En este modelo la distorsión de los enlaces de Si-Si produce niveles antienlazantes en la mitad superior de la brecha del silicio y un nivel enlazante en la mitad inferior de la brecha. También se encuentran niveles situados en el centro de la brecha, pero éstos se atribuyen a desviaciones mayores.

Otro modelo de Laughlin (1978) considera distorsiones en los ángulos entre enlaces, representando a ambos materiales por medio de redes de Bethe. Haciendo responsables a las distorsiones de los ángulos este Si-O de la aparición de niveles cercanos al borde de la banda de conducción del silicio, mientras que asocia a la distorsión de los enlaces entre Si-Si con los niveles cerca del borde de la banda de valencia.

Existen otros modelos mas recientes realizados por Martínez e Yndurain (1982), Carrico et al (1986), Edwards (1986) etcetera, mas hablaremos en detalle de ellos más adelante, ya que el propósito de esta tesis es el estudio del defecto llamado el centro Pb del cual se explicarán ampliamente los trabajos existentes, en el próximo capítulo.



Celda unidad

Puntos o nodos de
la red

Figura 1.1.

Una red es un arreglo periódico de puntos que definen un espacio. La celda unidad (area sombreada) es una subdivisión de la red que contiene todas las características de la misma.

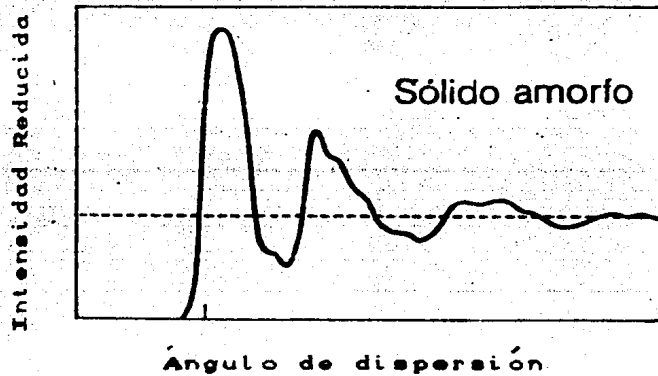


Figura 1.2.a.

Espectro de difracción de rayos X para un material amorfo. (tomado de Praveen Chaudhari, Bill Giesen y David Trunbull, "metalica glasses", Scientific American 242, 98 (1980))

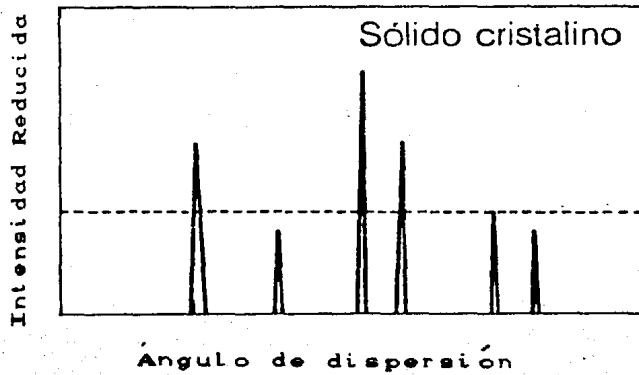


Figura 1.2.b.

Espectro de difracción de rayos X para un material cristalino. (tomado de Praveen Chaudari et al (1980))

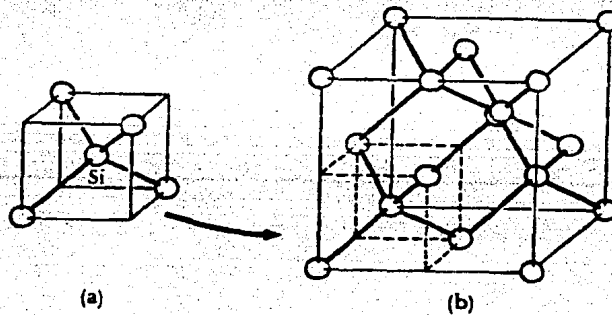


Figura 1.3.a

Tetraédro formado por el Si.

Figura 1.3.b

Estructura del diamante. (la zona punteada corresponde a la unidad tetraedral del Si).

Espaciamiento atómico

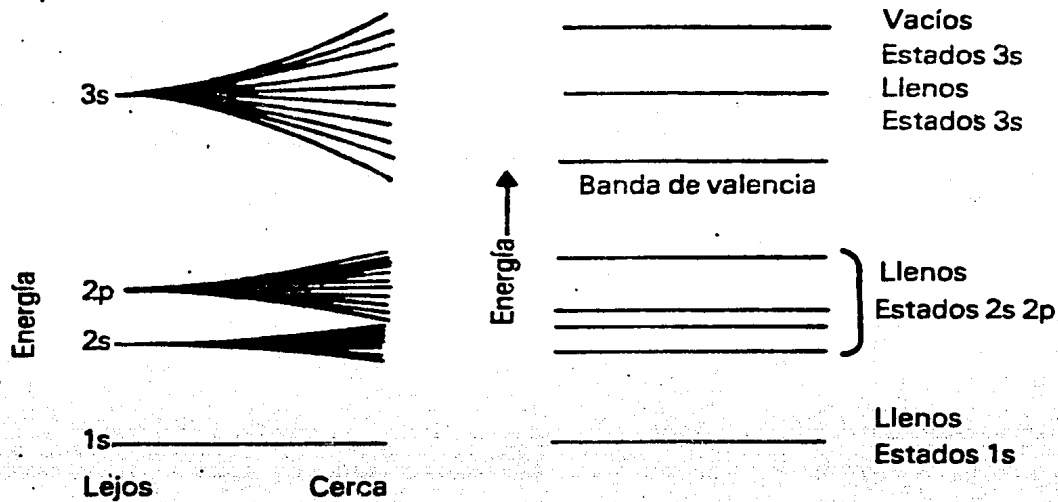


Figura 1.4

Formación de bandas energéticas en un sólido

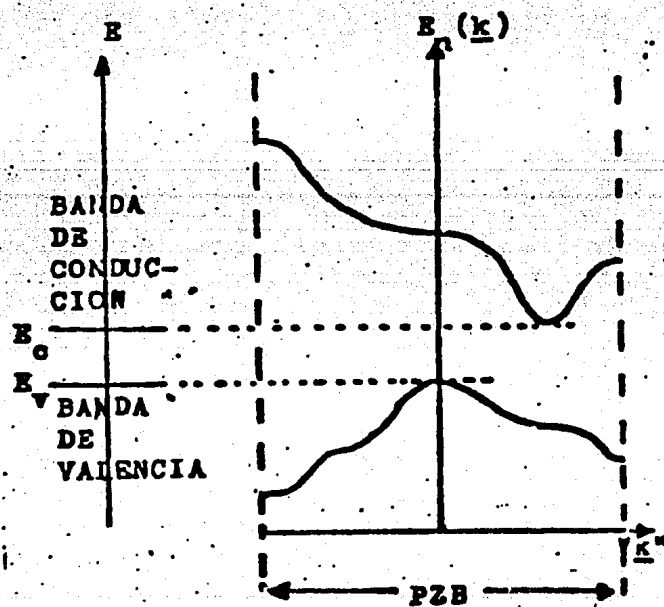


Figura 1.5.a

Estructura de Bandas de un semiconductor en el espacio k dentro de la 1a Zona de Brillouin.

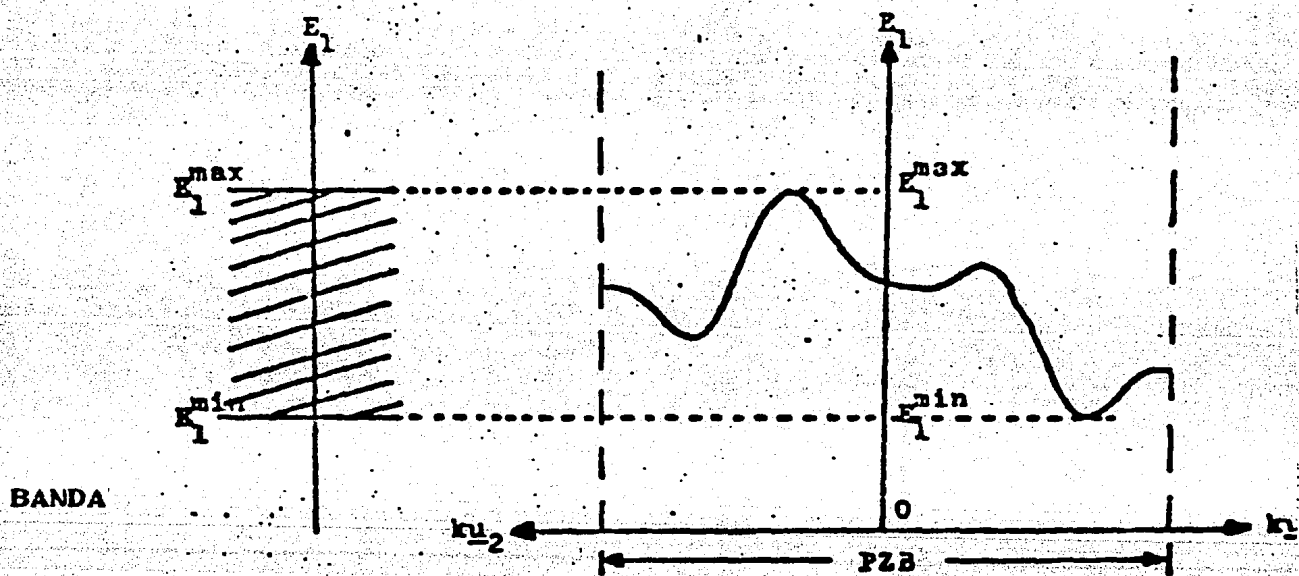
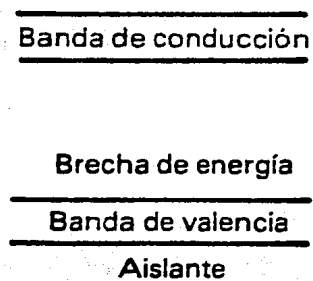
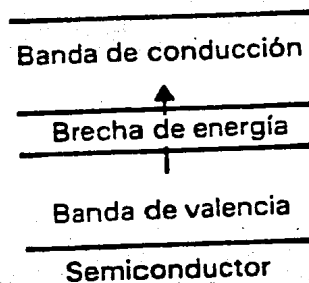


Figura 1.5.b

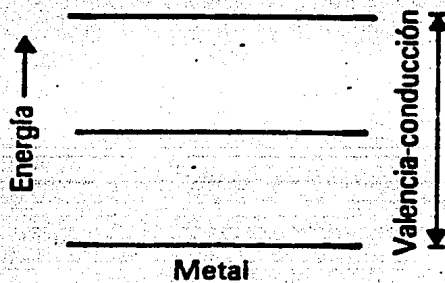
Gráfica de $E(k)$ para distintos valores de k .



a)



b)



c)

Figura 1.6

Estructura de bandas típica para un aislante a) semiconductor b) y para un metal c).

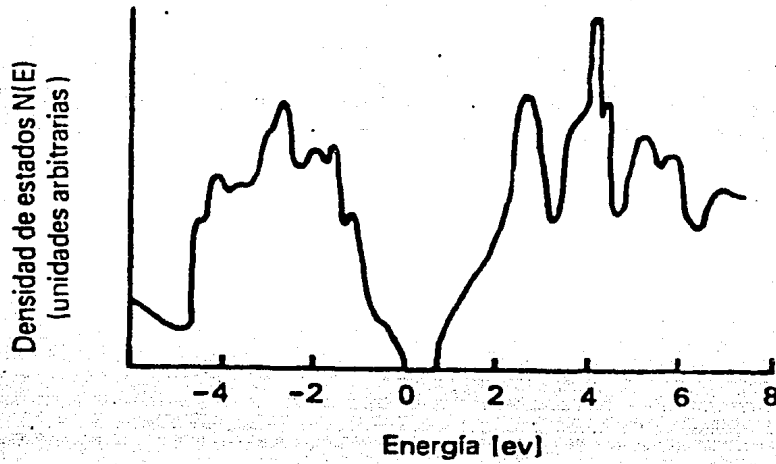


Figura.1.7

Densidad de estados para el silicio Cristalino.

Tomado de B.Kramer : Phys.Stat. Sol (1971) 501

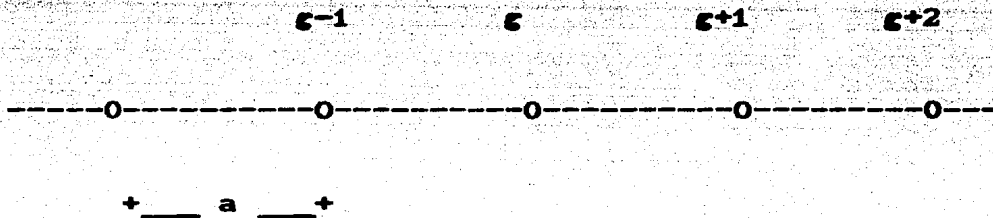


Figura 1.8

Representación esquemática de una red unidimensional

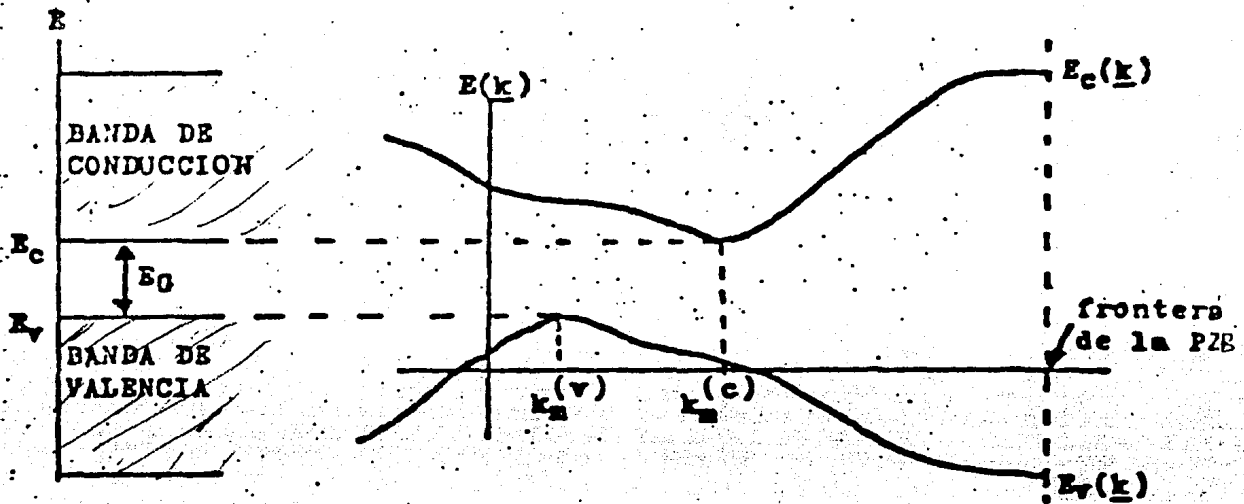


Figura 1.9.a
relación de dispersión y esquema de bandas típica de un semiconductor

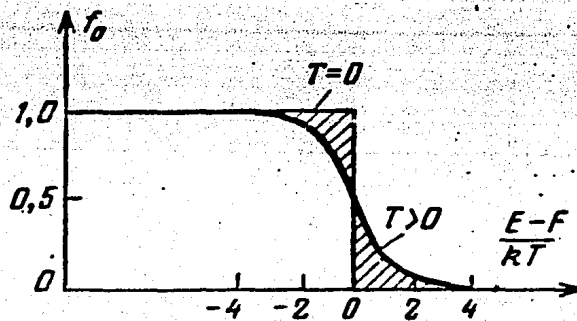


Figura 1.9.b
Función de distribución de Fermi a $T=0$ K

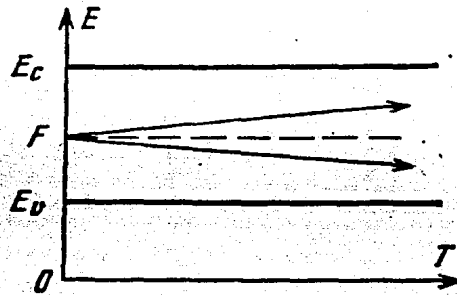
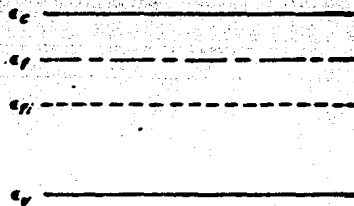
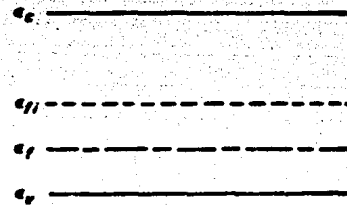


Figura 1.10. a

Estructura de bandas energéticas de un semiconductor intrínseco



(a) (tipo-n)



(b) (tipo-p)

Figura 1.10. b

Estructura de bandas energéticas para un semiconductor extrínseco

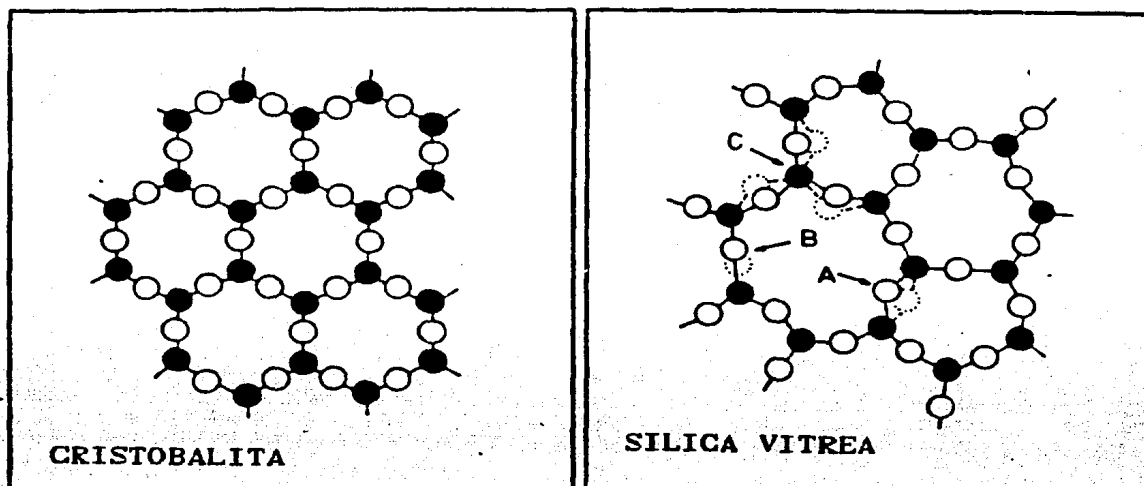


Figura. 1.11

Estructura de un sólido amorfo en comparación con uno cristalino (silica (SiO_2) y cristobalita (SiO_2)).

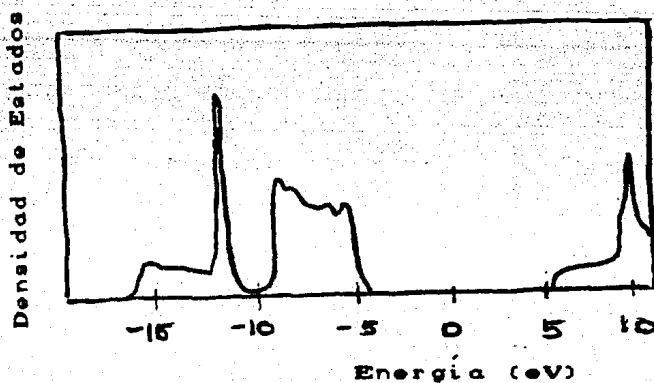


Figura. 1.12.b

Densidad de estados para el SiO_2 amorfo.

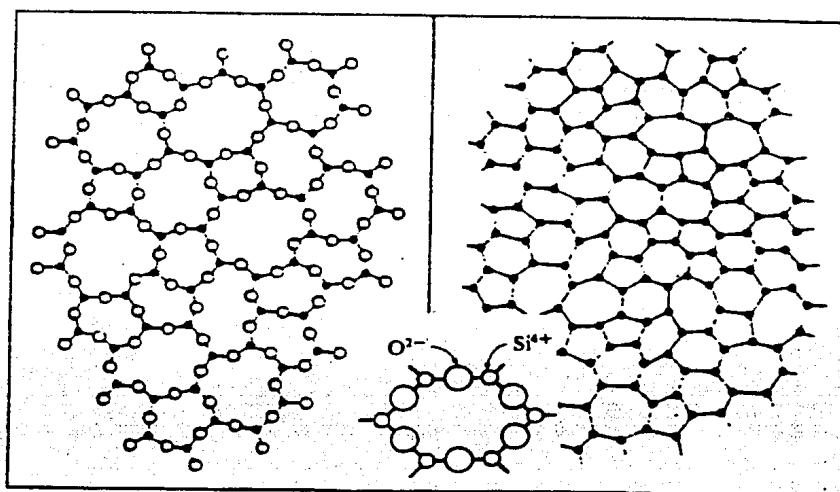


Figura.1.13

Formación de anillos en un material

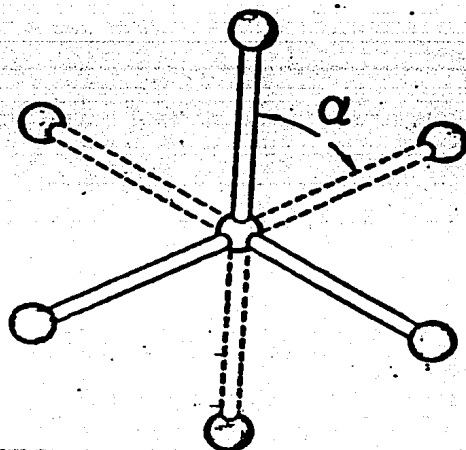
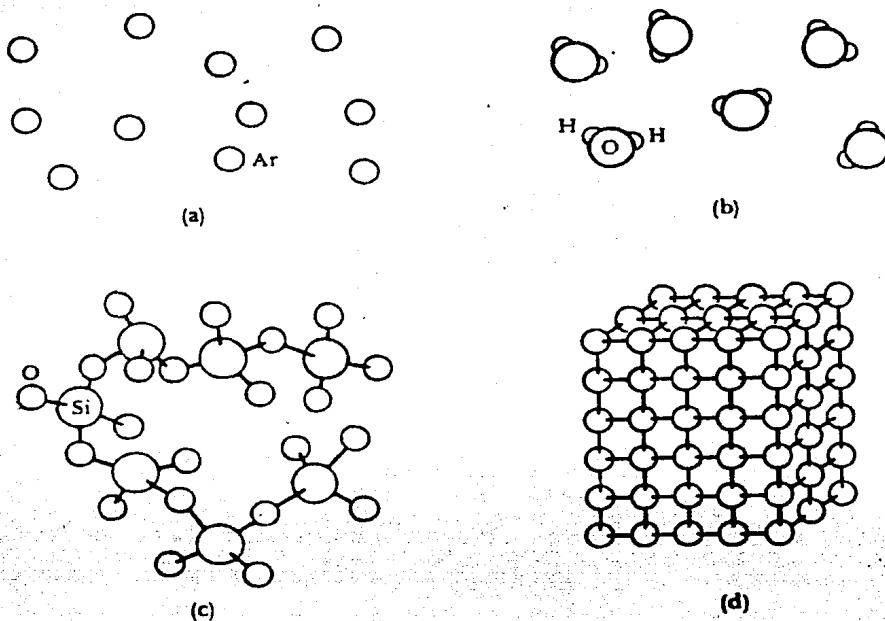


Figura. 1.14

Representación esquemática del ángulo diédrico



Ffigura.1.15

Estructura molecular para un gas a), -vapor de agua b), un sólido amorfo c) y una estructura cristalina (un metal) d)

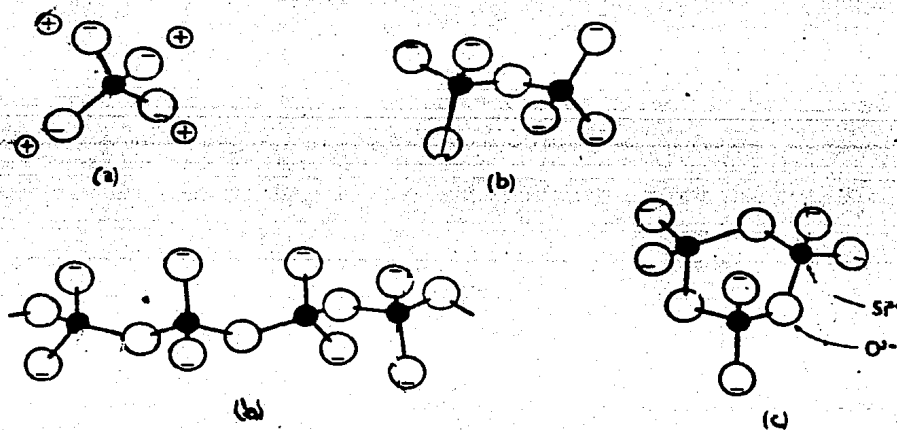


Figura.1.16

**Unidad atómica y molecular (tetraedro) del SiO_2
a) islas, b) cadena, c) anillos**

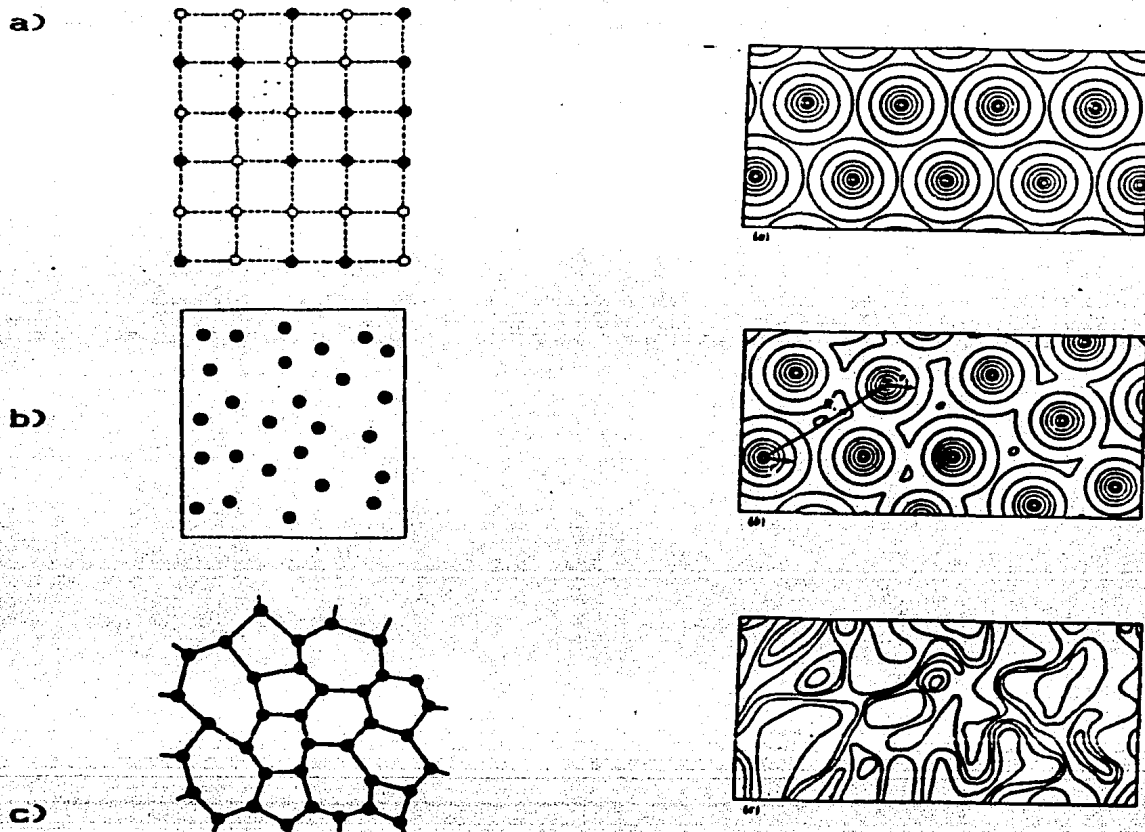


Figura.1.17

Esquema de las posibles clasificaciones del desorden
 Izquierda. a) desorden celular b) desorden estructural
 c) desorden topológico. Derecha contornos de densidades
 electrónicas para las fig de la izquierda.

CLASIFICACION DEL DESORDEN ESPACIAL

[I] Cristales (sistemas ordenados, sistemas periódicos,
(no aleatorios))

[II] No Cristales (sistemas desordenados, sistemas
aperiódicos, sistemas aleatorios)

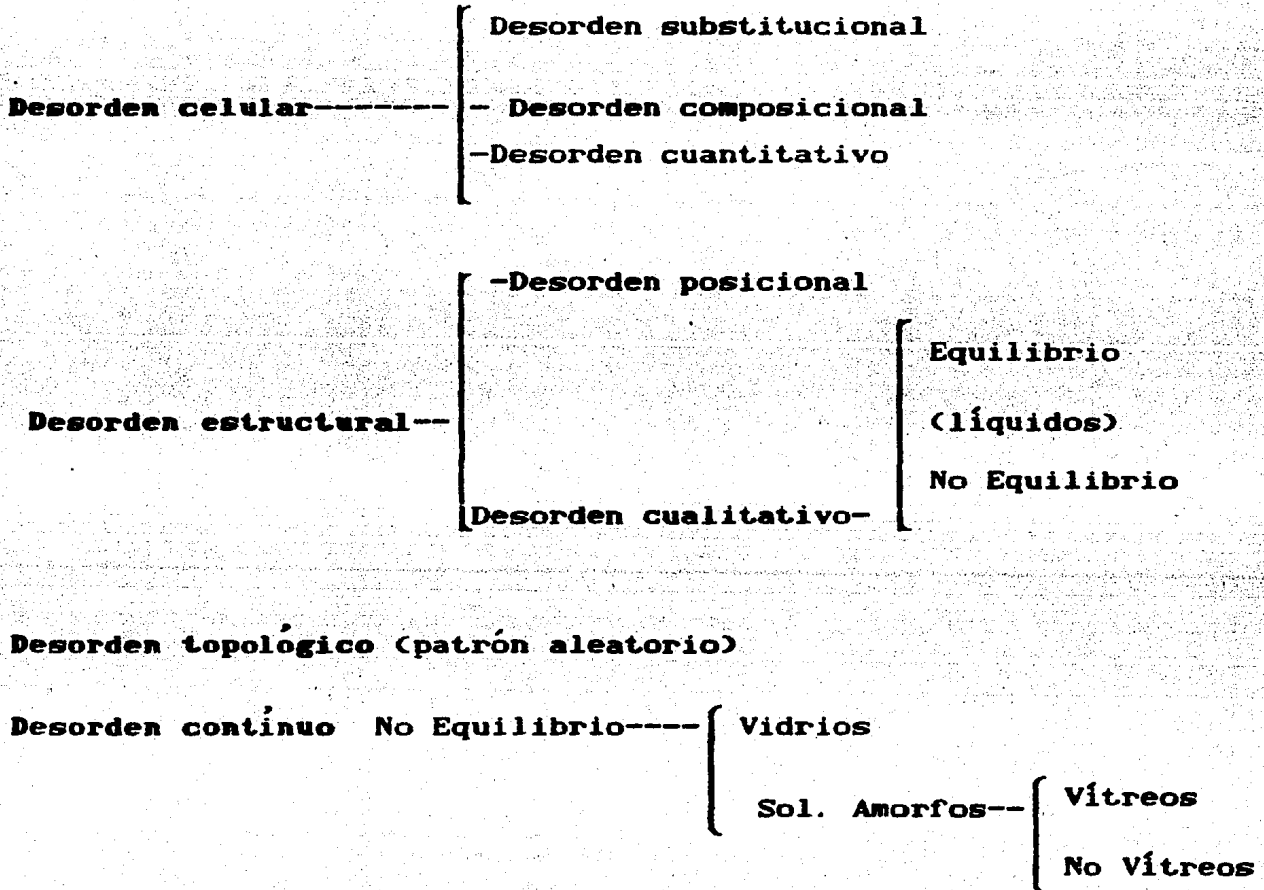


tabla 1.1

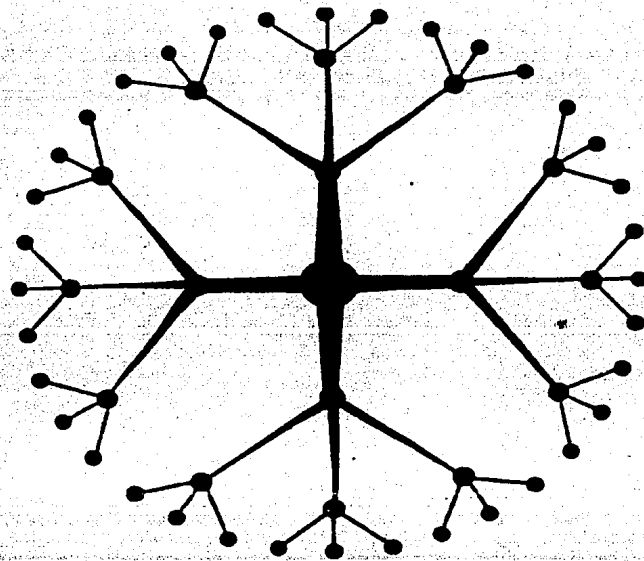


Figura.1.18.a.

La red de Bethe

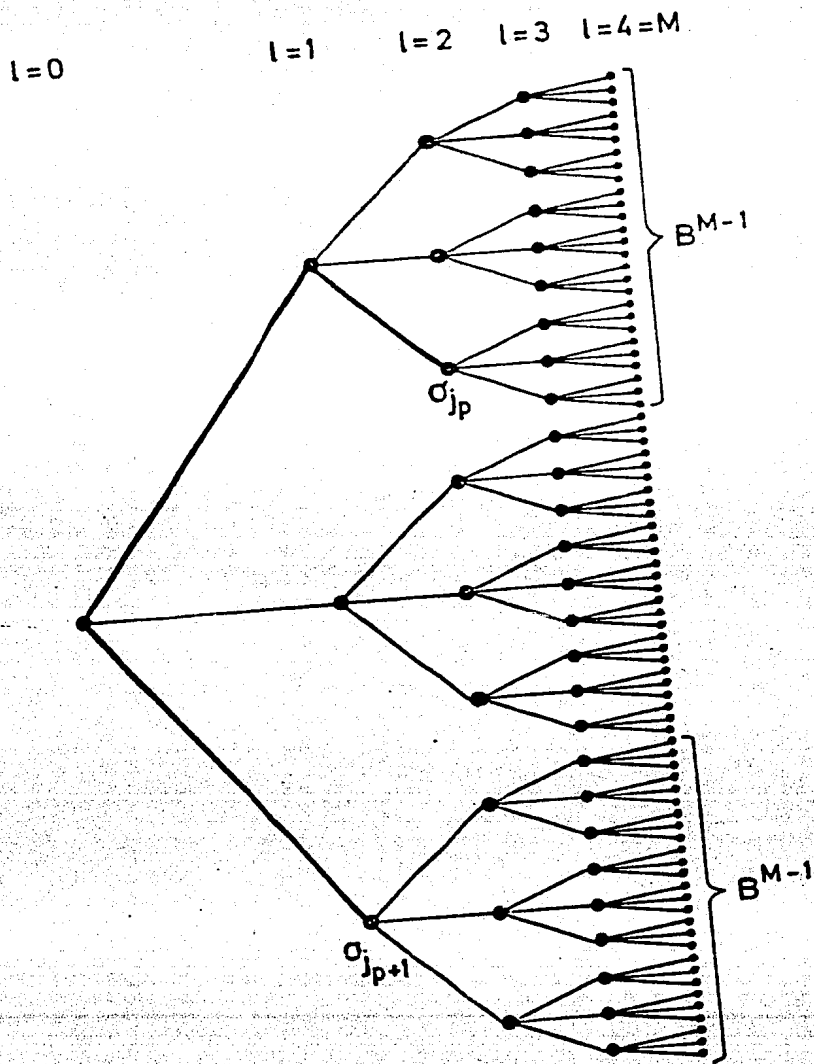


Figura. 1.18.b.
Una rama de la red de Bethe

CAPITULO 2

EL CENTRO Pb

Actualmente uno de los temas más importantes de la física de los semiconductores es el problema de la interfaz entre Si y SiO₂. Toda la tecnología de los dispositivos MOS (metal-óxido-semiconductor) se basa, en gran medida, en que una capa de SiO₂ crecida sobre silicio es capaz de estabilizar su superficie, sin introducir demasiados estados dentro de la brecha del silicio. No obstante, la capa de óxido no es capaz de eliminar totalmente los estados de superficie en el silicio quedando una densidad residual de estados en la interfaz. Estos limitan el rendimiento de los circuitos MOS, por lo que la estructura defectuosa de la interfaz entre Si/SiO₂ ha comenzado a ser cada vez más importante, conforme el tamaño de los circuitos integrados MOS ha comenzado a reducirse hasta alcanzar dimensiones submicrónicas. Especialmente en la última década se han realizado estudios extensivos acerca de esta interfaz. Estos han sido interpretados a través de teorías fisico-químicas las cuales han logrado modelos que, a pesar de ser empíricos, han sido de gran utilidad. Experimentos de resonancia electrónica de espín (ESR) (Poindexter y Caplan 1983.b) han logrado una identificación espectroscópica de un silicio trivalente o centro Pb ($-\text{Si}\equiv\text{Si}_3$) en la interfaz. Este centro es tal vez el defecto más importante; su identificación y detección específica nos permite un mejor diagnóstico de la interfaz y de las propiedades electrónicas que ocurren en los óxidos.

La primera década de la expansión tecnológica de los circuitos integrados vió un rápido progreso comercial, fundamentado en estudios extensivos de sus propiedades electrónicas. Hasta ahora se ha tenido éxito en la implantación de estos dispositivos

mediante la utilización de tratamientos y procesos químicos audazmente escogidos, gracias a la cantidad de información acumulada en las décadas anteriores sobre el estudio de la química y la física de los semiconductores y aisladores. Pero aún se requiere de profundización en estas investigaciones a fin de que surja una nueva generación de dispositivos más eficientes. Esto se podría en el momento en que seamos capaces de reducir el área de dispositivo con lo cual se lograrían las siguientes ventajas :

- 1) la aceleración del proceso de señales
- 2) mayor capacidad de información por unidad de volumen de circuito
- 3) menor suministro de potencia
- 4) alargar la vida media de los dispositivos

Sin embargo la miniaturización de estos dispositivos conlleva a problemas de compuertas de óxido más delgadas, mayor tensión de voltaje por portador de corriente y seguramente nuevas formas de generación de trampas electrónicas. La región interfacial Si-SiO₂ resulta ser relativamente grande en comparación con el dispositivo en sí, de forma que la estructura defectuosa de la misma puede influenciar sobre una gran fracción de la corriente de portadores. Existe un gran banco de información sobre estudios extensivos detallados de trampas y generación de las mismas en el óxido y cerca de la interfaz ; así como las causas de daños y sus manifestaciones electrónicas. Sin embargo hasta hace poco el elemento faltante y más importante en todos los reportes de investigación era la identificación confiable de las entidades químicas atómicas, físicas o estructurales postuladas como los actores en el atrapamiento de carga. Quizás es debido a la escasez de herramientas espectroscópicas adecuadas y suficientemente sensibles para el estudio de defectos en esta región tan delgada.

En cuanto a lo que corresponde al terreno de la física teórica sólo recientemente se han comenzado a desarrollar modelos teóricos razonables acerca de los estados debidos a defectos (Poindexter y Caplan 1983, Edwards 1986), y conforme esta clase de dispositivos se acerque hacia al régimen de los efectos cuánticos, el estudio dirigido hacia los niveles atómicos tomará cada vez más importancia.

Un problema para construir modelos de las trampas en la interfaz es precisamente que la estructura y composición química del plano interfacial no son conocidas. Algunos trabajos indican la ausencia de estequiometría (Martínez 1982). Más no se tiene una relación experimental establecida entre la no estequiometría de la interfaz y los centros eléctricamente activos. La evidencia experimental del silicio trivalente no fué reportada sino hasta 1983 por Poindexter y Caplan. De tal forma que todos los modelos teóricos anteriores al experimento fueron en la dirección de simular a un "agente" capaz de producir los estados localizados que se observaban alrededor de los bordes de las bandas.

Los defectos característicos de la interfaz de estos dispositivos están desgraciadamente siempre presentes y en concentraciones reproducibles, además son independientes de posibles defectos o impurezas en el Si o en el SiO₂ o bien de la no estequiometría de este último (Nishi 1971). En una interfaz como en la de Si-SiO₂, la proximidad de los iones o el rompimiento de los enlaces de los mismos, provoca niveles electrónicos dentro de la brecha de energías prohibidas, los estados que parecen más importantes son los que se encuentran alrededor de la brecha del Si. Las impurezas en la brecha de energías actúan como centros de recombinación y por eso disminuyen enormemente la eficiencia de los dispositivos .

La gran mayoría de los innumerables trabajos sobre la interfaz Si-SiO₂ han sido en métodos analíticos electrónicos, debido a su simplicidad, sensibilidad y aplicación inmediata a las propiedades de los dispositivos. Las técnicas experimentales, teóricas y ventajas de la estructura MOS comúnmente en dispositivos de circuitos integrados han sido expuestas en un texto redactado por Nicollian y Brews (1982).

El método analítico más popular en el estudio de los capacitores MOS es el de capacitancia-voltaje (C-V), en el cual se determina la capacitancia como una función del voltaje AC aplicado tanto en bajas como en altas frecuencias. Las gráficas para ambas situaciones difieren en su naturaleza (figura 2.1). Cuando el campo aplicado DC es tal que la interfaz se encuentra en un régimen de inversión (cuando los portadores minoritarios son los dominantes), la carga de la interfaz no es capaz de seguir las rápidas fluctuaciones de campo de la señal AC superimpuesta. Se muestra la representación gráfica de la densidad de las trampas en una interfaz Si/SiO₂ obtenida a partir de medidas de C-V en dispositivos MOS en la figura 2.2. La distribución de estados toma una forma de U muy característica y varía dependiendo, en particular del tratamiento seguido en la medición.

Un método electrónico más reciente utilizado en la caracterización de los circuitos MOS es el llamado Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS), en el cual un pulso de alto voltaje se hace pasar a través de la interfaz, después de esto las trampas de la interfaz cambian su carga de acuerdo a su posición en la brecha de energías (N.M. Johnson et al 1980, 1983). En la figura 2.3 se puede ver la distribución de estados de las trampas electrónicas de la interfaz.

El análisis por medio de resonancia paramagnética electrónica (EPR) tiene muchas ventajas para examinar defectos en muchos sistemas, particularmente para la interfaz Si/SiO₂, pues resulta ser la primer herramienta de respuesta del defecto. El EPR está limitado a átomos con espines electrónicos no apareados o espines sueltos. Como resultado de esto la mayoría de los materiales electrónicos son invisibles a EPR. Sin embargo cuando se pueden detectar espines con EPR es única y poderosa la representación gráfica que nos brinda este método. En el caso de la interfaz Si/SiO₂ se observan sus defectos. Los especímenes cristalográficos de estequiometría pura no muestran respuesta a EPR.

En éste capítulo presentaremos estudios del llamado centro Pb, y daremos evidencias de que se trata de un orbital suelto del silicio en la interfaz, defecto característico de la interfaz entre Si/SiO₂.

Sec 2.1 EL CENTRO Pb.

La evidencia experimental más fuerte sobre la existencia del silicio trivalente fue encontrada por Nishy y Poindexter en (1983) en experimentos de resonancia paramagnética del espín electrónico. Observaron señales de resonancia de espín que aumentaban y decaían de la misma manera en que el nivel electrónico que se encontraba a la mitad de la brecha, variaba bajo la oxidación o el recocimiento de las muestras. Observaron dos picos alrededor de 0.26 y 0.83 eV a partir del borde de la banda de valencia (figura 2.4).

Propusieron que las señales de resonancia están relacionadas con estas trampas electrónicas, concluyeron que la fuente más probable de esta señal y por lo tanto de los dos estados observados es un

silicio trivalente (con una ligadura suelta) en la interfaz, llamado centro Pb. En particular, se le llama el centro Pb a un silicio trivalente ($-\text{Si}\equiv\text{Si}_3$) a partir del trabajo pionero de Nishi et al(1971,1972), quienes hicieron un experimento graficaron H (campo magnético) vs dX/dH (razón de cambio de la susceptibilidad magnética con respecto al campo) y encontraron diferentes picos a los cuales les asociaron diferentes causas y los siguientes nombres " peak a, peak b y peak c", ver figura 2.5

La distribución de las densidades de estados obtenida a partir de la deconvolución de los resultados experimentales, obtenidos por Poindexter y Caplan (1983) de resonancia paramagnética electrónica (EPR) en los cuales se observa que la distribución típica de los centros de impurezas resulta en forma de U observandose también colas exponenciales cerca de los bordes de la brecha, y dos picos bien definidos, uno alrededor de 0.26 eV arriba de la banda de valencia y otro a 0.86 eV los cuales hemos mostrado en la figura 2.4. Estos dos picos se atribuyen a dos diferentes estados de carga del centro Pb que, como hemos mencionado, consiste en un átomo de silicio en la interfaz que solamente esta amarrado a tres átomos de silicio, es decir se trata de una ligadura suelta (que puede estar ocupada por ninguno, uno o dos electrones).

El método EPR, también conocido como ESR se basa en los siguientes principios : los electrones poseen momento angular magnético debido a su espín de momento angular y rotación asociada a su carga. En la mayoría de las sustancias familiares, cada electrón está apareado con otro en el mismo orbital espacial. Estos electrones apareados están siempre alineados con espines opuestos y por lo tanto no tienen momento magnético neto. Sin embargo un electrón no apareado tiene dos estados de energía que

se observan en un campo magnético externo H_0 . La aplicación de energía de frecuencia ν puede inducir una transición entre estos estados, tenemos:

$$E = h\nu = g\beta H_0.$$

2.1

$$\frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-27} \text{ erg seg.}$$

$$\beta = 0.93 \times 10^{-20} \text{ erg gauss}^{-1}$$

y g es la razón giromagnética que es del orden de 2

Esta ecuación da la relación entre la frecuencia ν y el campo magnético externo.

La utilidad de EPR como herramienta espectroscópica tiene que ver con la variación de la frecuencia resonante en diversas situaciones químicas estructurales o atómicas. Una variación aún más precisa viene de la interacción nuclear hiperfina o de contacto de Fermi. Cuando ésta existe, es posible fijar el lugar del electrón resonante y así aprender mucho de su extensión orbital y composición. La interacción hiperfina viene del contacto del orbital del electrón con un núcleo atómico. Es una cantidad escalar (isotrópica con respecto a la orientación) y teóricamente predecible y calculable por medio de la mecánica cuántica relativista. Apesar de sus limitaciones prácticas ésta técnica tiene una mayor sensibilidad que muchos instrumentos analíticos como los rayos X, el método de espectrometría Auger, espectrómetros de masa, y otras espectroscopías.

LA ESTRUCTURA HIPERFINA DEL CENTRO Pb.

El espectro hiperfino asociado con los electrones no apareados del centro Pb en la interfaz entre (111) Si-SiO₂ fué reportado por vez primera por K.L Brower (1983).

Mediciones de resonancia paramagnética electrónica indican que la interacción hiperfina S·A·I se da gracias a la presencia del isótopo ²⁹Si. Análisis de esta interacción hiperfina establece muchos detalles de la estructura de este defecto de la interfaz.

El espectro Zeeman para el centro Pb fué observado primeramente por (Nishi et al 1971) y fué identificado más tarde por Poindexter (1978,1981) como una ligadura paramagnética suelta en la interfaz Si/SiO₂ en el plano <111>. La observación del espectro hiperfino asociado con el centro Pb es muy importante, ya que establece firmemente el carácter químico de este defecto de la interfaz, así como detalles de su estructura atómica y electrónica. Nos permite identificar al átomo, sea éste impureza o huésped, en el cual se localiza la ligadura suelta. Este centro es uno de los defectos eléctricamente activos dominante en la interfaz Si/SiO₂.

A pesar de que el modelo de Poindexter (1978,1981) predice el espectro hiperfino del ²⁹Si, éste no había sido detectado. Se había reconocido que la porción del espectro hiperfino del centro Pb sería difícil de observar debido a ciertas razones :

Primero, suponiendo que el centro Pb proviene de una ligadura paramagnética suelta de un silicio en el plano <111>. Sólo el

4.7% de la intensidad espectral estará contenida entre sus dos líneas de estructura hiperfina, y la abundancia natural del isótopo ^{29}Si con espín nuclear igual a $1/2$, el cual tiene $2I+1$ líneas de estructura hiperfina, es del 4.7% .

La segunda falla en la observación del ^{29}Si ha sido atribuída en parte al ensanchamiento de las líneas de la estructura hiperfina debido a la tensión en la interfaz (Caplan et al 1979, K.L.Brower 1981). Finalmente el número tan reducido de estados en la interfaz ($\approx 10^{11}$ centros Pb/cm^3) hace este tipo de observaciones mediante EPR (cuya máxima sensibilidad es de $\approx 10^{10}$ espines/ cm^3) muy raquíticas.

En resumen: del estudio del espectro hiperfino asociado con el centro Pb se ha confirmado que las especies químicas en las cuales el 80% de la densidad de electrones no apareados que está localizada en el centro Pb, es un átomo de silicio en la interfaz de Si/SiO_2 . Además la interacción hiperfina indica que el orbital híbrido de este sitio de silicio es en un 12% un estado s y en un 88% un estado p [111] .

MODELOS TEORICOS

Desde el punto de vista teórico existen varios intentos de modelar la interfaz, entre los más importantes se encuentra el trabajo realizado por Sakurai y Sugano (1981), donde usan aproximación de amarre fuerte en un modelo idealizado para el silicio y representan el óxido de silicio por medio de una red de Bethe. Asocian a los niveles o trampas de la mitad inferior de la brecha a deformaciones en los enlaces Si-O correspondientes al plano interfacial y los niveles encontrados en la mitad superior de la brecha del silicio a las deformaciones entre los enlaces

Si-Si. En este modelo las ligaduras sueltas de silicio producen estados en el centro de la brecha. Estos defectos se ilustran en la figura 2.6. El método tiene muchas desventajas ya que se modifican linealmente los parámetros en función de la distancia por lo que los estados que producen variarán estadísticamente y por tanto, se generan colas exponenciales como consecuencia de una variación arbitraria de los parámetros, y no como una consecuencia física del sistema.

Pantellides y Lang (1976) construyeron una red aleatoria continua para la interfaz. En donde tomaron en cuenta fuerzas de estiramiento y deformación de las ligaduras así como fuerzas de Van der Waals. Encontraron que para $T=0$ K las condiciones tanto geométricas como energéticas pueden ser satisfechas por una frontera abrupta que no necesariamente contenga una región no estequiométrica.

Laughlin (1980.a) construye un modelo en el cual propone un desorden especial en un cristal de silicio, para lo cual requiere de una fuente de tensiones, por ejemplo el SiO_2 para causar el desorden. En este modelo la distorsión de los enlaces de Si-Si produce niveles antienlazantes en la mitad superior de la brecha del silicio y un nivel enlazante en la mitad inferior de la brecha.

Otro modelo de Laughlin (1980.b) considera distorsiones en los ángulos entre enlaces, representando a ambos materiales por medio de redes de Bethe. Haciendo responsables a las distorsiones de los ángulos entre Si-O de la aparición de niveles cercanos al borde de la banda de conducción del silicio, mientras que asocia a la distorsión de los enlaces entre Si-Si con los niveles cerca del borde de la banda de valencia. Utilizó un Hamiltoniano de amarre fuerte para simular la interfaz entre Si-SiO₂ (a pesar de la gran

transferencia de carga que existe a través del enlace entre Si-O de $0.5 e^-$ (Gilbert et al 1973). Su modelo consiste en colocar juntas una red de Bethe para el Si con otra para el SiO₂ para simular los enlaces de la interfaz del átomo de silicio. Obtuvo buenos resultados que concuerdan con los experimentos de fotoemisión para la superficie de Si(111) con una monocapa de Oxígeno (Ibach y Rowe 1974.a). Y concluye que la causa de sus resultados concordaran con los experimentos antes citados, era la ausencia de relajación en su modelo.

De esta forma se mostraron como posibles causas de los estados en la brecha de energías a las distorsiones en los enlaces y ligaduras sueltas, fundamentalmente. Las limitaciones de este modelo vienen de que la naturaleza bidimensional de la interfaz no puede ser representada, excluyendo así la posibilidad de estudiar la ligadura suelta en la cara del Si(111)-SiO₂, Si(110)-SiO₂, de tal forma que se puedan comparar los resultados obtenidos para distintas orientaciones cristalográficas.

Existe un trabajo hecho por Edwards (1986) en el cual se modela el centro Pb en un pequeño cúmulo de átomos, saturado por medio de átomos de hidrógeno, (ver figura 2.7) que reproduce las propiedades esenciales de la interfaz. El utiliza un método semiempírico (MINDO), y obtiene dos estados en la brecha, con una energía de correlación comparable a la obtenida a partir del experimento, sin embargo la interpretación de los resultados es difícil, ya que por tratarse de un sistema finito no se observa la densidad de estados como un continuo.

El modelo que se propone en esta tesis es una extensión del trabajo realizado por Carrico (1985), por lo que haré una amplia revisión de este modelo en los próximos párrafos.

2.2 MODELO DE CARRICO PARA EL CENTRO Pb. <111>.

La interfaz entre c-Si<111>-SiO₂ se puede representar gráficamente como en la figura 2.8, en donde las capas de cristal se unen unas a otras por medio de un enlace que forma 90° con respecto al plano o bien por medio de tres enlaces que forman ángulos de ~70° con respecto a la dirección [111]. Mientras que los átomos de la superficie del c-Si se unen a redes de Bethe, por el otro extremo a fin de simular el SiO₂ amorfo.

Carrico considera un hamiltoniano de amarre fuerte para los electrones, en el cual las interacciones están restringidas a los orbitales en los lugares vecinos más próximos (primeros vecinos). El hamiltoniano puede ser expandido en una base consistente de cuatro orbitales sp³ por sitio. (Pauling 1960) o equivalentemente por un estado s y tres estados p por sitio, base (s,p). Se adopta el primer caso ya que éste posee la simetría correcta del diamante. Los parámetros se escogen de tal manera que reproducen la banda de valencia para el cristal infinito de silicio con una brecha de 1.1 eV, y el borde superior de la banda de valencia del silicio se escoge como el cero de la energía. En la figura 2.9 y en la tabla 2.1.a se muestran el significado geométrico de los parámetros en ambas bases y los valores de los parámetros también para las dos bases. Y en la tabla 2.1.b., los obtenidos a partir de espectros de fotoemisión para a-SiO₂ (Martínez 1982).

La posición relativa de las bandas del c-Si y el a-SiO₂ fué determinada a partir de experimentos ópticos llevados a cabo por Di Stefano (1976) quien mostró que la energía requerida para excitar un electrón desde la banda de valencia del Si hasta la banda de conducción del SiO₂ es de 4.4 eV. Esto también se utilizó para determinar la separación entre la autoenergía del Si

en el cristal y el nivel 2p del Oxígeno.

EL CRISTAL Si

Una de las limitaciones de la teoría del amarre fuerte restringida sólo a interacciones a primeros vecinos es su inhabilidad para reproducir la banda de conducción correctamente. En la figura 2.10 se muestra en el espacio k que el mínimo de la banda de conducción no se encuentra a lo largo de la dirección (001) sino justamente en el punto gamma. (Carrico 1985) Esto puede llevar a una determinación incorrecta de la posición de las bandas de superficie. Sin embargo el modelo es un buen punto inicial en la discusión de los estados en la interfaz ya que los resultados concuerdan con los obtenidos por M.Schutler et al (1975) obtenidos a partir de cálculos más sofisticados en puntos específicos de la zona de Brillouin.

Los ejes de coordenadas se presentan en la figura 2.11, a partir de la cual se obtienen las siguientes relaciones entre las funciones de la base :

$$\psi_1 = \phi_s / 2 + (\sqrt{3}/2) \phi_{pz}$$

$$\psi_2 = \phi_s / 2 + (\sqrt{2}/\sqrt{3}) \phi_{px} - (1/(2\sqrt{3})) \phi_{pz}$$

$$\psi_3 = \phi_s / 2 - (1/\sqrt{6}) \phi_{px} - (1/\sqrt{2}) \phi_{py} - (1/(2\sqrt{3})) \phi_{lz}$$

$$\psi_4 = \phi_s / 2 - (1/\sqrt{6}) \phi_{px} + (1/\sqrt{2}) \phi_{py} - (1/(2\sqrt{3})) \phi_{lz}$$

2.2

las relaciones correspondientes entre los elementos de matriz del hamiltoniano son :

$$U_H = (E_s + 3E_p) / 4$$

$$V_1 = (E_s - E_p) / 4$$

2.3

$$V_2 = (s_s + (2/\sqrt{3})p_s\sigma - 3p_p\sigma) / 4$$

$$V_3 = (s_s + (2/\sqrt{3})p_s\sigma + p_p\sigma) / 4$$

$$V_4 = (s_s - (2/\sqrt{3})p_s\sigma - (1/3)p_p\sigma + (4/3)p_p\pi) / 4$$

$$V_5 = (s_s - (2/\sqrt{3})p_s\sigma - (1/3)p_p\sigma + (8/3)p_p\pi) / 4$$

la transformación entre las dos bases atómicas es una operación lineal representada por medio de la matriz :

$$A = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ 1/2 & \sqrt{2}/\sqrt{3} & 0 & -1/2\sqrt{3} \\ 1/2 & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} & -1/2\sqrt{3} \\ 1/2 & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & -1/2\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

2.4

la cual transforma a la base (s,p).

En el capítulo 1 hemos visto que las funciones de Green (Zubarev 1960) que son doblemente dependientes del tiempo se transforman en dependientes de la energía por medio de una transformación de Fourier, las cuales obedecen a la ecuación de Dyson 1.75 (Elliott et al 1974).

En nuestro modelo electrónico esta ecuación involucra matrices de 4 x 4 y un elemento de matriz estaría dado por :

$$G_{ss'} = \sum_j \langle s | j \rangle \langle j | s' \rangle / (E - E_j)$$

2.5

en donde $|j\rangle$ y E_j son los autoestados y autovalores del hamiltoniano electrónico H, y $|s\rangle$ podría ser desde algún estado local representado por un orbital atómico simple en un sitio hasta un estado extendido representado por una función de onda de Bloch.

Las densidades de estados pesadas se obtienen a partir de elementos de matriz apropiados como :

$$D_{\circ}(E) = (-1/\pi) \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} G_{\circ\circ}(E+i\epsilon) = \sum_j |\langle s|j \rangle|^2 \delta(E-E_j) \quad 2.6$$

en donde se suman sólo estados cuya proyección sobre el estado $|s\rangle$ es distinta de cero .

Un cristal semi-infinito limpio tiene simetría traslacional paralela al plano de la superficie, esto permite diagonalizar parcialmente el hamiltoniano, y la función de Green se obtiene transformando a una base consistente de ondas que se propagan paralelamente a la superficie. La base en la cual se representa el hamiltoniano consiste en funciones de onda de amarre fuerte para cada orbital atómico en cada plano en el cristal.

$$\phi_j(k) = \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \right\} \sum_{R_n} \exp(ik \cdot R_n) \phi_j(R_n) \quad 2.7$$

en donde $\phi_j(R_n)$ es un orbital atómico en el sitio R_n en el j -ésimo plano numerado a partir de la superficie, k es el vector de onda paralelo a la superficie, R_n son vectores de posición bidimensionales en el j -ésimo plano y N el número de átomos dado en un plano paralelo al de la superficie.

Para el hamiltoniano escogido las ecuaciones de movimiento que se obtienen a partir de la ecuación de Dyson (ecuación 1.70), resultan un sistema infinito de ecuaciones lineales en términos de los elementos de matriz de la función de Green.

Una función de Green está acoplada a otras dos funciones de Green correspondientes a los planos vecinos de acuerdo con :

$$G_{nm}(E-H_{nm}) = \delta_{nm} + G_{nm+1}H_{m+1m} + G_{nm-1}H_{m-1m} \quad 2.8$$

en donde los elementos de matriz de G_{nm} estan dados por :

$$G_{nm}(j, j') = \langle \phi_{nj}(k) | G | \phi_{mj}(k) \rangle \quad 2.9$$

Se utiliza el método de la matrices de transferencia para resolver este sistema de ecuaciones, ya que tiene la ventaja de que el acoplamiento entre planos dado por $H_{n-1,n}$ y $H_{n+1,n}$ y las autoenergías son independientes de los planos o bien se repiten periódicamente (superficies (111) y (001) por ejemplo).

En resumen: El método utilizado para obtener las densidades de estados consiste en tratar los dos grados de libertad paralelos a la superficie en el espacio k , y el tercer grado en el espacio directo con la ayuda de las matrices de transferencia. Más habría que especificar el acoplamiento entre planos, lo cual haremos más adelante.

EL VIDRIO SiO_2

El SiO_2 , tal y como lo hemos mencionado en el capítulo anterior, es uno de los componentes más comunes de los minerales conocidos, principalmente de los vidrios. Las fases tanto cristalina como amorfa han sido extensivamente estudiadas por Pantelides y Harrison (1976), y a partir de su trabajo se puede decir que las principales características de estos materiales se

pueden explicar por medio de modelos que involucren la fuerte hibridización de los orbitales (sp^3). La fase amorfa ha sido estudiada a partir de experimentos de rayos X donde se mostró que la unidad básica a partir de la cual se forma el SiO_2 es el tetraedro SiO_4 . Característica común de todas las estructuras SiO_2 , que pone de manifiesto la naturaleza del enlace en parte covalente entre Si-O.

La teoría del modelo de Carrico para electrones en SiO_2 amorfo incluye sólo interacciones a primeros vecinos las cuales no dependen del ángulo diédrico, tal y como se muestra en la figura 2.12. Los parámetros relevantes del amarre fuerte son las autoenergías de los átomos del silicio y del oxígeno, y las interacciones entre los orbitales sp^3 en el átomo de silicio y los orbitales s y p en el átomo de oxígeno. No se ha considerado interacción alguna entre átomos iguales de oxígeno o de silicio.

En este modelo el entorno de un átomo de silicio consiste en cuatro átomos de oxígeno en las esquinas de un tetraedro (fig 1.12). Cada oxígeno es compartido por dos átomos de silicio que se encuentran en el centro de tetraedros vecinos. El ángulo del enlace Si-O-Si es fijado al valor 144° (el de α -Quarzo). La estructura se muestra en la figura 1.14. Se modela por medio de una red de Bethe compuesta en la cual no se consideran anillos cerrados. La configuración es mostrada en la figura 2.13. El hecho de no considerar más que interacciones a primeros vecinos permite definir un medio efectivo, consistente únicamente de átomos de silicio con interacciones renormalizadas. El problema se mapea en una red de Bethe simple de átomos de silicio con interacciones dependientes de la energía.

La autoenergía del átomo de silicio es:

$$V_0 = \begin{pmatrix} E_0 & V_{1\text{eff}} & V_{1\text{eff}} & V_{1\text{eff}} \\ V_{1\text{eff}} & E_0 & V_{1\text{eff}} & V_{1\text{eff}} \\ V_{1\text{eff}} & V_{1\text{eff}} & E_0 & V_{1\text{eff}} \\ V_{1\text{eff}} & V_{1\text{eff}} & V_{1\text{eff}} & E_0 \end{pmatrix} \quad 2.10$$

en donde

$$E_0 = UH' + (3T'^2 + T^2) / (E - E_p') + (3t'^2 + t^2) / (E - E_s') \quad 2.11$$

$$V_{1\text{eff}} = V_1 + 2(TT' + T'^2) / (E - E_p') + 2(tt' + t'^2) / (E - E_s') \quad 2.12$$

con E_p' , E_s' , UH' y V_1' las interacciones correspondientes al oxígeno. Y la interacción efectiva de los átomos de silicio a lo largo del enlace 1 esta dada por:

$$V = \begin{pmatrix} V_{2\text{eff}} & V_{3\text{eff}} & V_{3\text{eff}} & V_{3\text{eff}} \\ V_{3\text{eff}} & V_{5\text{eff}} & V_{4\text{eff}} & V_{4\text{eff}} \\ V_{3\text{eff}} & V_{4\text{eff}} & V_{5\text{eff}} & V_{4\text{eff}} \\ V_{3\text{eff}} & V_{4\text{eff}} & V_{4\text{eff}} & V_{5\text{eff}} \end{pmatrix} \quad 2.13$$

en donde :

$$\begin{aligned} V_{2\text{eff}} &= T^2 \cos\theta / (E - E_p') + t^2 / (E - E_s') \\ V_{3\text{eff}} &= TT' \cos\theta / (E - E_p') + tt' / (E - E_s') \\ V_{4\text{eff}} &= T'^2 \cos\theta / (E - E_p') + t'^2 / (E - E_s') \\ V_{5\text{eff}} &= V_{4\text{eff}} \end{aligned} \quad 2.14$$

Las ecuaciones de movimiento correspondientes son:

$$G_{00}(E - V_0) = 1 + G_{01}(1) V + \sum_{j \neq 1} G_{01}(j) V(j) \quad 2.15$$

donde o denota el átomo central de Si y $G_{o1}(j)$ es la función de Green entre el átomo central y el átomo en la capa " $\frac{1}{2}$ " ligado al central a través del enlace " j ". En general para un átomo en la capa " n " ligado a la previa a través del enlace " ℓ " tenemos que:

$$G_{On}(E-V_o) = G_{On-1}(\ell) V + \sum_{j \neq \ell} G_{On+1}(j) V(j) \quad 2.16$$

Este en realidad es un sistema infinito de ecuaciones acopladas que puede ser resuelto por medio de matrices de transferencia, que podemos definir de la siguiente manera:

$$T(j) = G_{On-1}(j')^{-1} G_{On}(j) \quad 2.17$$

Estas matrices de transferencia son independientes de la capa (para una red lo suficientemente grande) lo mismo que de " j " pues sólo se consideran interacciones entre primeros vecinos, y son obtenidos a partir de 2.16.

$$T(j)(E-V_o) = V(j) + \sum_{j' \neq j} T(j) T(j') V(j') \quad 2.18$$

Esta ecuación se resuelve iterativamente para cada energía usando

$$T(j) = V(j) (E - V_o - \sum_{j' \neq j} S_{j'} T(j') V(j'))^{-1} \quad 2.19$$

en donde S_j es la transformación correspondiente a la rotación C_2 del tetraedro que transforma el enlace " j " en el " 1 ". El punto de partida de la interacción es $T=0$.

La función de Green en el átomo central de Si es:

$$G_{oo} = (E_o - V_o - \sum_{j=1,4} T(j) V(j))^{-1} \quad 2.20$$

La densidad de estados en el átomo de oxígeno se puede obtener de manera similar. Llamemos H_1 y H_2 a las interacciones entre orbitales s_j^t del silicio en cada lado de un átomo de oxígeno, y los orbitales (s,p) en el oxígeno. Entonces obtenemos para la función de Green en el átomo de oxígeno:

$$G = (E - H_{OO} - H_1 X H_1^t - H_2 X H_2^t)^{-1} \quad 2.21$$

en donde

$$X = (E - H_{eff}(3) - \sum_{j=2,4} S_j T(1) V(1) S_j^t)^{-1} \quad 2.22$$

y $H_{eff}(3)$ es la autoenergía renormalizada de un átomo de silicio, en el cual sólo tres enlaces contribuyen a la renormalización. La densidad de estados del SiO_2 amorfo es una suma de la densidad de estados en un átomo de silicio y dos átomos de oxígeno. Ver figura 2.14

Este sistema también puede ser estudiado por medio de dos matrices de transferencia, una asociada con la propagación a lo largo del enlace Si-O y otra con la propagación a lo largo del enlace entre O-Si (sin definir el medio efectivo del Si) tal y como lo hizo Yndurain (1978.a).

LA INTERFAZ PERFECTA ENTRE c-Si<111>-a-SiO₂

El modelo consiste en atar a cada silicio perteneciente a la superficie una red de Bethe del SiO_2 perpendicular a la misma. Los efectos de tensiones, como por ejemplo los enlaces sueltos, se examinan como perturbaciones en esta interfaz perfecta.

La autoenergía por átomo en un plano (111) es

$$A = \begin{pmatrix} UH & V_1 & V_1 & V_1 \\ V_1 & UH & V_1 & V_1 \\ V_1 & V_1 & UH & V_1 \\ V_1 & V_1 & V_1 & UH \end{pmatrix} \quad 2.23$$

La interacción entre dos átomos a lo largo del enlace 1 (perpendicular al plano) es:

$$B = \begin{pmatrix} V_2 & V_3 & V_3 & V_3 \\ V_3 & V_5 & V_4 & V_4 \\ V_3 & V_4 & V_5 & V_4 \\ V_3 & V_4 & V_4 & V_5 \end{pmatrix} \quad 2.24$$

Esta matriz representa el acoplamiento entre dos planos ligados mediante un enlace simple (en la dirección 1).

Las interacciones restantes entre átomos vecinos se obtienen aplicando las matrices de transformación S_2 , S_3 , y S_4 mencionadas anteriormente. El acoplamiento entre planos ligados mediante tres enlaces es

$$C(k) = \sum_{j=2,4} \exp(ik \cdot R_j) S_j B S_j \quad 2.25$$

en donde R_j es la posición relativa de los átomos más próximos en dos planos y esta dada por

$$\begin{aligned} R_2 &= \sigma \\ R_3 &= \sigma + t_2 \\ R_4 &= \sigma + t_2 + t_1 \end{aligned} \quad 2.26$$

En la figura 2.15 se muestra la posición relativa de los átomos primeros vecinos. Los vectores primitivos de la red en el plano (111) son: $\sigma = -(a/\sqrt{6})(0, 1, 0)$, $t_1 = (a/\sqrt{2})(1, 0, 0)$ y $t_2 = (a/2\sqrt{2})(-1, \sqrt{3}, 0)$

Las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green son

$$G_{nm}(E-H_{mm}) = \delta_{nm} + G_{nm+1}H_{m+1m} + G_{nm-1}H_{m-1m} \quad 2.27$$

en donde $n=0$ es el plano de la superficie H_{-1} , $H_{0-1}=0$ y

$$H_{m+1m} = \begin{cases} C^+(k) & m=0 \text{ par} \\ B & m=\text{impar} \end{cases},$$

$$H_{m-1m} = \begin{cases} C(k) & m=\text{impar} \\ B & m=\text{par} \end{cases}, \quad 2.28$$

la ausencia de relajación permite definir matrices de transferencia que son las mismas para todos los planos del cristal a partir de la superficie :

$$T_1(E, k) = (G_{m, 2j})^{-1} G_{m, 2j+1}$$

$$T_2(E, k) = (G_{m, 2j+1})^{-1} G_{m, 2j+2} \quad 2.29$$

para $j=0, 1, 2, \dots$

Por simplicidad en la notación consideremos las ecuaciones de movimiento, comenzando en el plano superficial (si se consideran efectos de relajación se comienza más adentro en el cristal).

$$G_{01}(E-A) = G_{00}C + G_{02}B$$

$$G_{02}(E-A) = G_{01}B + G_{03}C^+ \quad 2.30$$

$$T_1(E-A)=C+T_1T_2B$$

$$T_2(E-A)+B+T_2T_1C^+ \quad 2.31$$

y por lo tanto

$$T_1=C(E-A-B(E-A-T_1C^+)^{-1}B)^{-1} \quad , \quad 2.32$$

esta ecuación se resuelve iterativamente para obtener las matrices de transferencia.

Las funciones de Green en los dos primeros planos están dadas por :

$$\begin{aligned} G_{00}(E,k) &= (E-A-T_1C^+)^{-1} \\ G_{11}(E,k) &= (E-A-C^+(E-A)^{-1}C-T_2B)^{-1} \end{aligned} \quad 2.33$$

Estas ecuaciones involucran estados extendidos. Las funciones de Green locales, y las densidades de estado se obtienen a partir de ellas sumando en la zona de Brillouin de la red bidimensional. Para minimizar el esfuerzo numérico se calculan las funciones de Green $G_{nm}(E,k)$ en la parte irreducible de la primer zona de Brillouin y luego son transformadas por medio de las operaciones de grupo puntuales correspondientes al plano de la superficie

Para obtener las densidades de estado en el volumen se necesitan otro par de matrices de transferencia :

$$Q_1=(G_{m2j})^{-1}G_{m2j-1} \quad 2.34$$

$$Q_2=(G_{m2j+1})^{-1}G_{m2j}$$

para obtener:

$$Q_2 = G^+(E - A - Q_1 B)^{-1} \quad y$$

$$Q_1 = B(E - A - G^+(E - A - Q_1 B)^{-1} C)^{-1} \quad 2.35$$

Estas ecuaciones también pueden ser resueltas iterativamente de igual manera a las correspondientes a las matrices de transferencia del SiO₂.

La función de Green en el volumen es:

$$G_b(E, k) = (E - A - T_1 C^+ - Q_1 B)^{-1} \quad 2.36$$

La densidad de estados en el volumen, obtenida a partir de la función de Green reproduce las características principales de la densidad de estados experimental en el volumen de Si.

La densidad de estados superficial que se obtiene se muestra en la figura 2.16. La banda correspondiente a las ligaduras sueltas se extiende a partir del medio de la brecha hacia la banda de valencia. El ancho de ésta es de cerca de 0.8 eV que está de acuerdo con resultados obtenidos por Pandey y Phillips (1974) y contiene estados que se encuentran concentrados en el orbital suelto (mezcla de edos ϕ_s y edos ϕ_{pz}).

La densidad de estados local en la superficie se muestra en la figura 2.17. en donde el enlace 1 es el que se encuentra libre.

La densidad de estados en el segundo plano a partir de la superficie se muestra en la figura 2.18 y se observa que los enlaces que acoplan el segundo plano con el de la superficie muestran aún la proyección de la banda de enlaces sueltos. El enlace eclipsado con el enlace suelto (enlace $n=1$) tiene casi la densidad correspondiente a un átomo en el volumen.

Ahora haremos el análisis de una interfaz perfecta.

La interfaz c-Si(111) y a-SiO₂' está caracterizada como aquélla que tiene la mayoría de los enlaces sueltos en el silicio saturados por átomos de la capa de SiO₂, formando casi una interfaz perfecta es decir sin reconstrucciones o fenómenos de relajación.

Tal vez una interfaz abrupta no es lo que sucede en la realidad, ya que existe la posibilidad de que haya una " capa de transición, " de composición SiO_x. Sin embargo las principales diferencias entre este sistema y el nuestro afectan principalmente las bandas del SiO₂ (Lannoo y Allan 1978), que no son precisamente las que nos interesan en este momento. Los efectos de las fluctuaciones entre los ángulos Si-O-Si cerca de la interfaz así como otros defectos del medio SiO₂ son pequeños y bien pueden ser ignorados en un estudio de excitaciones en la brecha del Si producidas por defectos locales en la interfaz.

Las variaciones que se deben introducir en el hamiltoniano de la superficie limpia tienen dos ejes de simetría. La autoenergía de los átomos que se encuentran en la interfaz cambian debido a los oxígenos vecinos, y además existe un acoplamiento con los átomos en el SiO₂

La función de Green que representa la interfaz es en donde V y G_{0-1} son, respectivamente, el acoplamiento efectivo de los átomos de la superficie con el primer átomo de Si en el medio del a-SiO₂, y la función de Green que les involucra. "A'" es la autoenergía del átomo de la interfaz. Usando las matrices de transferencia para el cristal y el SiO₂ (T_1 y T respectivamente) se obtiene :

$$G_{00}(E-A')=1+G_{01}C^+G_{0-1}V \quad 2.37$$

$$G_{01}=(E-A'-T_1C^+-TV)^{-1} \quad 2.38$$

La densidad de estados de la interfaz perfecta se muestra en la figura 2.19. la cual no muestra estados en la brecha del silicio

Posibles fluctuaciones en la autoenergía del átomo de Si de la interfaz permiten la creación de estados localizados en la brecha, lo cual resulta interesante ya que no se requiere de tensiones en la interfaz para que esto suceda .

Esto ya se lo había preguntado Martínez (1982), quien simuló una superficie de Si(111) por medio de un solo plano y atando , redes de Bethe para el SiO₂ y para el Si de un lado y otro del plano, respectivamente. Calculando por el método de funciones de Green la densidad de estados correspondiente a la interfaz en el punto gamma de la zona de Brillouin.

En la figura 2.20 se muestra la densidad de estados de la interfaz obtenida por Martinez en el punto Γ. Se puede ver que existe una banda de estados localizados en la parte inferior de la brecha de energías.

Esto no lo reproduce el trabajo de Laughlin et al (1980.b) con su modelo unidimensional, lo cual nos muestra que el hecho de que la naturaleza bidimensional de la interfaz es importante en la determinación de las excitaciones.

UN ENLACE SUELTO EN LA INTERFAZ

Una perturbación en la interfaz perfecta, a fin de producir un enlace suelto perpendicular al plano (111), consiste en cortar la interacción entre un átomo superficial de Si y los pertenecientes al medio SiO₂. En el modelo de Garrico esto consiste en cortar una interacción efectiva entre un átomo de silicio en la interfaz y el primer átomo de la red del SiO₂. La autoenergía en el átomo de silicio con una ligadura suelta (-Si≡Si₃) también se modifica, produciendo de la misma manera una ligadura suelta en el SiO₂.

De esta manera tendremos que la perturbación envuelve a dos sitios. En cada sitio se consideran cuatro orbitales del tipo sp³. A fin de obtener la función de Green y las densidades de estado en el átomo con una ligadura suelta se tiene que calcular la función de Green local no perturbada en el espacio de la impureza y usar la ecuación de Dyson. (que posee dimensión 8)

La función de Green no perturbada es:

$$G^0 = \begin{bmatrix} G_{00} & G_{01} \\ G_{10} & G_{11} \end{bmatrix} \quad 2.39$$

En donde 0 denota el átomo de Si de la interfaz y 1 denota el primer átomo de Si en el SiO₂. y cada elemento es una matriz de 4x4 (4 orbitales sp³), y

$$G_{00} = \sum_k (E - A - T_1 C^+ - TV)^{-1}$$

$$G_{01} = \sum_k G_{00} T$$

$$G_{10} = \sum_k \{ E - V_0 - \sum_{j=2,4} (S_j)^{\dagger} T V (S_j) \}^{-1} V (E - A' - T_1 C^* - T V)^{-1}$$

$$G_{11} = \sum_k \{ E - V_0 - \sum_{j=2,4} (S_j)^{\dagger} T V (S_j) \}^{-1} + G_{10} T \quad 2.40$$

La perturbación en esta función de Green a fin de obtener la ligadura suelta es :

$$dv = \begin{bmatrix} A - A' & -V \\ -V & \text{Heff}(3) - V_0 \end{bmatrix} \quad 2.41$$

en donde V, Heff y V₀ son las autoenergías de un átomo de silicio en el SiO₂ en las cuales les falta el enlace 1, y la autoenergía de un átomo de silicio en el volumen del SiO₂(A'), tal y como se definió antes. Se utiliza la siguiente ecuación (de Dyson) para calcular la función de Green final.

$$G = G^0 + G^0 dv G \quad 2.42$$

Las densidades de estados en la ligadura suelta se obtienen a partir del primer bloque de matrices de 4x4 de G. Se muestra la densidad de estados de la ligadura suelta en la figura 2.21

Las densidades de estados en los enlaces traseros (2,3,y 4) son iguales entre si tal y como lo requiere la simetría del sistema, y también se reproduce el pico correspondiente a la ligadura suelta que se encuentra a 0.05 eV por encima del borde de valencia con calculos teóricos realizados por Edwards (1984), en el cual el pico correspondiente a la ligadura suelta se encuentra en el medio de la brecha, más sin embargo no se obtiene

un ajuste totalmente satisfactorio ya que el pico experimental que observa se encuentra a 0.27 eV por encima del borde de la banda de valencia .

Desde luego, se puede lograr un mejor ajuste si se toma en cuenta el efecto del medio local del átomo de silicio que se encuentra en la interfaz. El modelo de Carrico no toma en cuenta este hecho y por lo tanto es incapaz de predecir exactamente el estado de impureza que se encuentra en la brecha de energías.

El modelo que se propone en esta tesis es una interfaz, en la cual la propagación hacia el medio amorfo (SiO_2) es de nuevo simulado por medio de redes de Bethe (Carrico 1985), mientras que para la propagación hacia el medio cristalino se propone un modelo que toma en cuenta los efectos de las interacciones electrón-electrón en un hamiltoniano de Hubbard extendido con una aproximación de campo medio en un cálculo autoconsistente (Barrio et al 1986). Con el fin de reproducir los dos estados que se encuentran en la brecha de energías correspondientes al centro Pb. En la figura 2.22 se muestran las diferentes formas en que se observa éste en los distintos planos cristalográficos. El método es tratado en detalle en el siguiente capítulo.

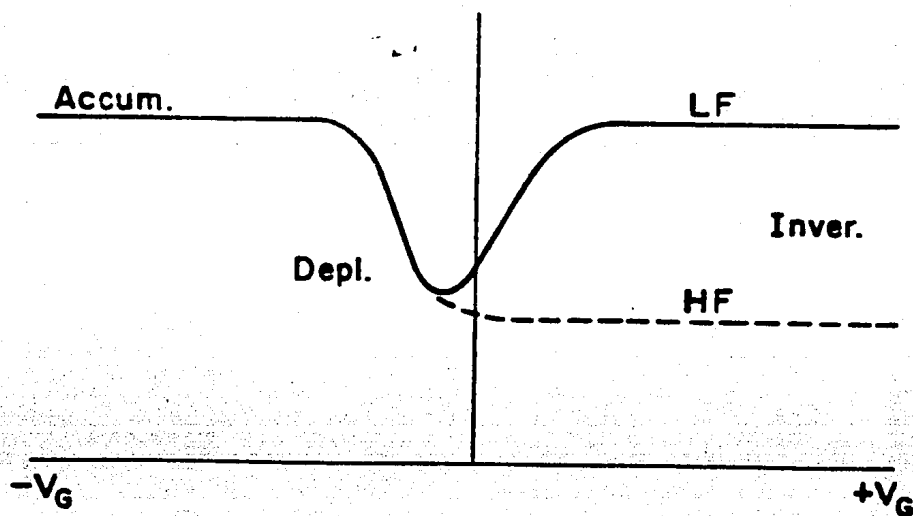


Figura 2.1

Gráfica de capacitancia-voltaje para un capacitor MOS a altas y bajas frecuencias. (substrato dopado tipo p). Tomada de Progress in Surface Science vol 14.1983.

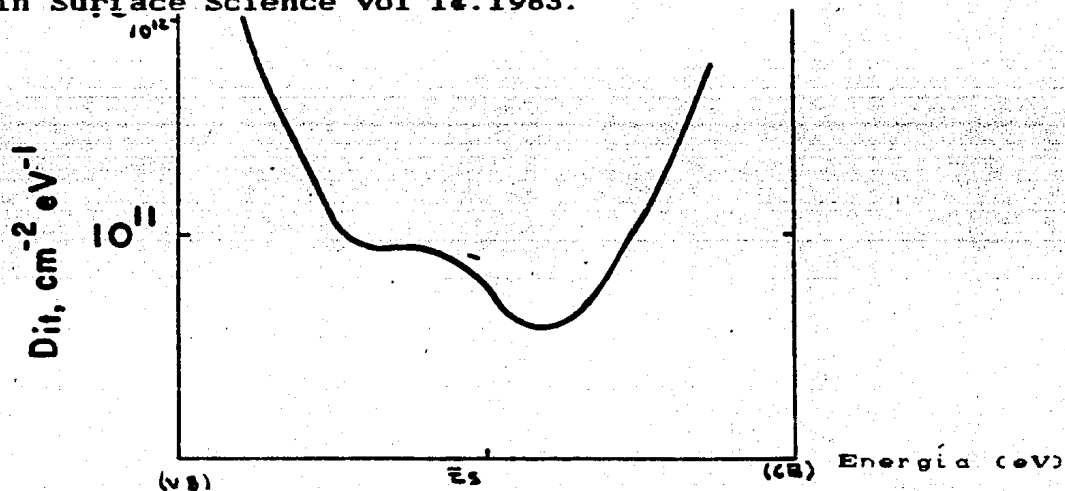


Figura 2.2

(D_{it}) densidad de las trampas de la interfaz derivada a partir de mediciones de capacitancia-voltaje. Tomada de Prog.in Surf.Sc. vol 14.Poindexter y Caplan 1983.

DOS en la
interfaz
($10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

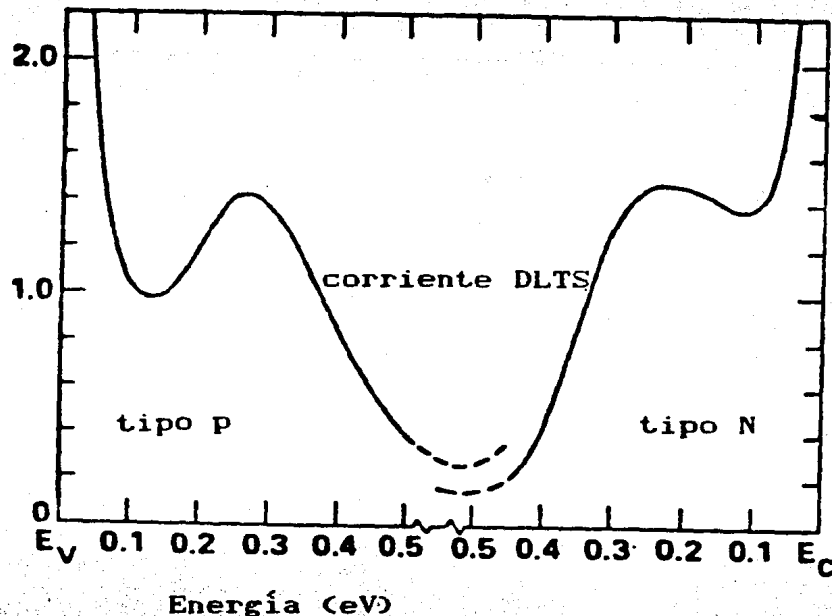


Figura 2.3

Distribución de estados en la interfaz medidos en espectroscopía de corriente transitoria de niveles profundos en muestras de silicio (111) oxidadas térmicamente. Tomada de Applied Physics Letters 1983.

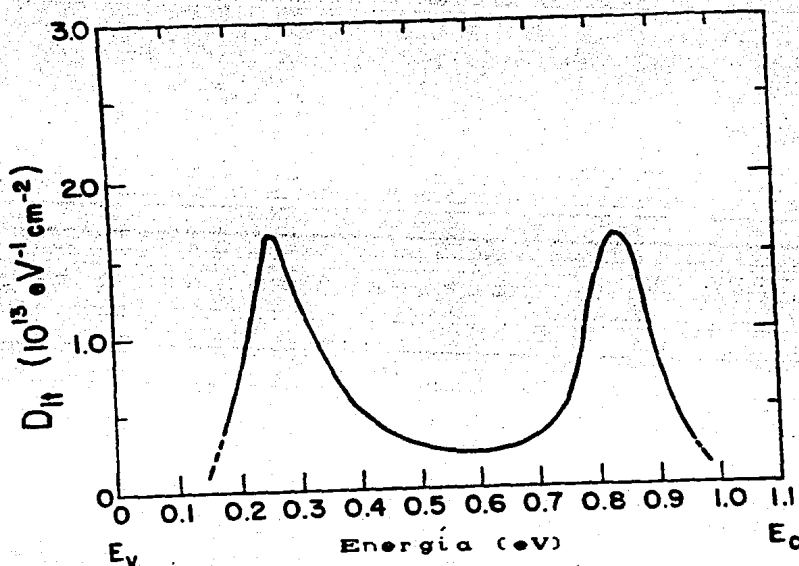


Figura 2.4

Deconvolución de la densidad electrónica de las trampas de la interfaz a partir de experimentos de (ESR). tomada del J. of Appl. Phys. Poindexter et al 1984.

dX/dH
 Unidades
 Arbitrarias

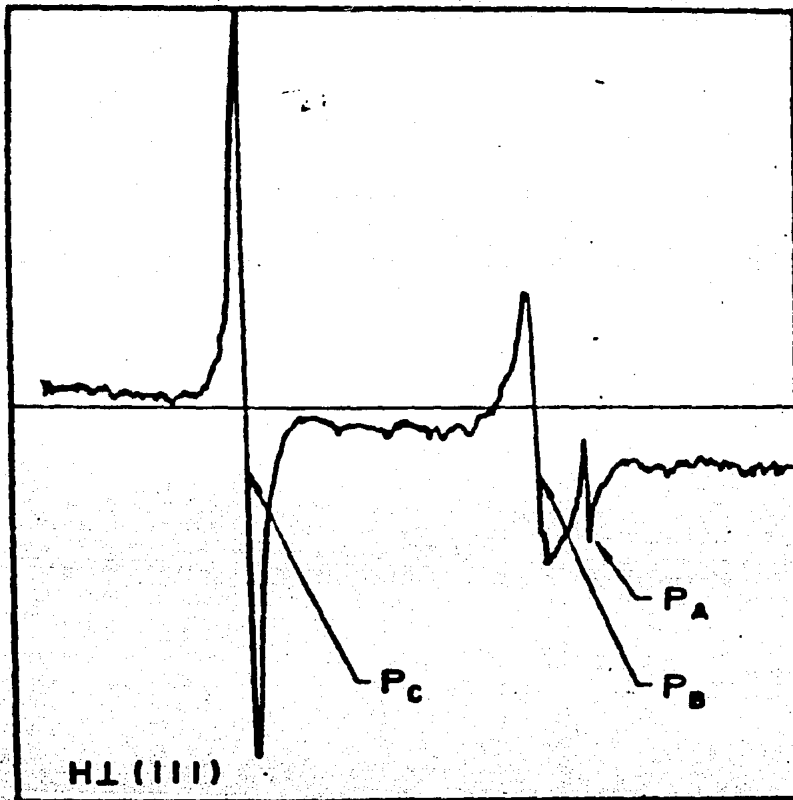


Figura 2.5
 Ejemplo típico de los centros eléctricamente
 activos en la interfaz Si-SiO₂. Tomada de Jap. J. of
 Appl. Phys Nishi 1971

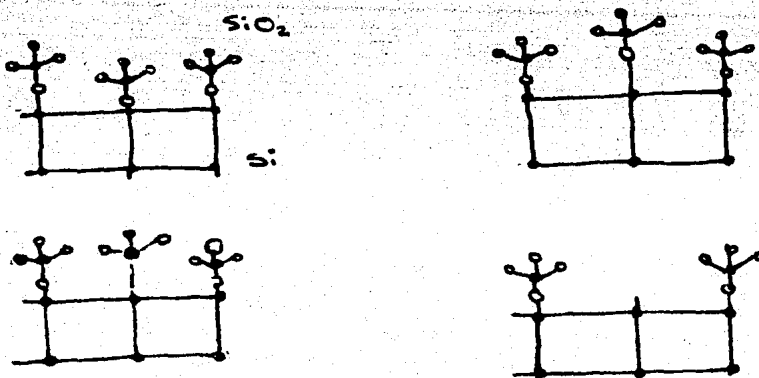


Fig 2.6
 Defectos característicos de la interfaz Si-SiO₂

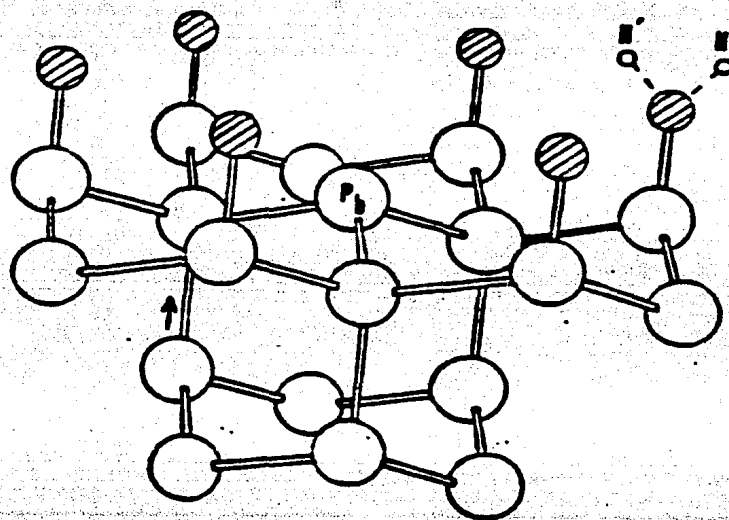
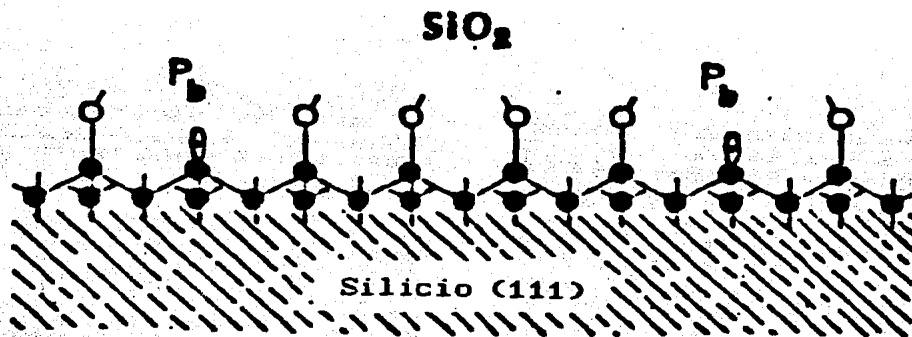


Figura 2.7

Cúmulo de átomos para modelar el centro Pb . Los círculos abiertos representan a los silicios, los círculos sombreados representan oxígenos y los pequeños representan hidrógenos.

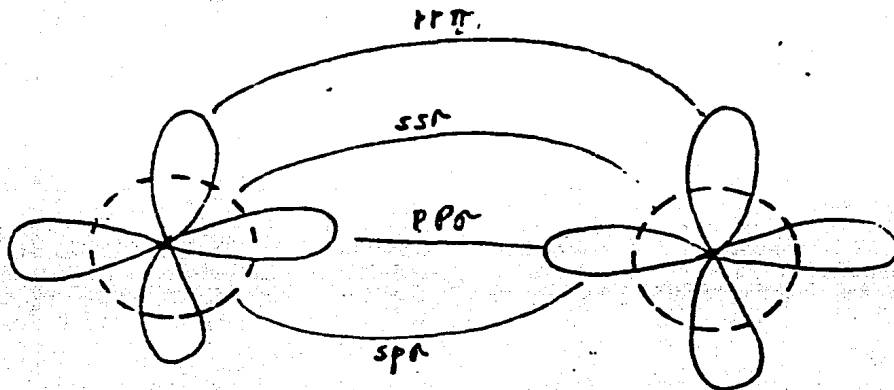
EL MODELO DE CARRICO PARA LA INTERFAZ



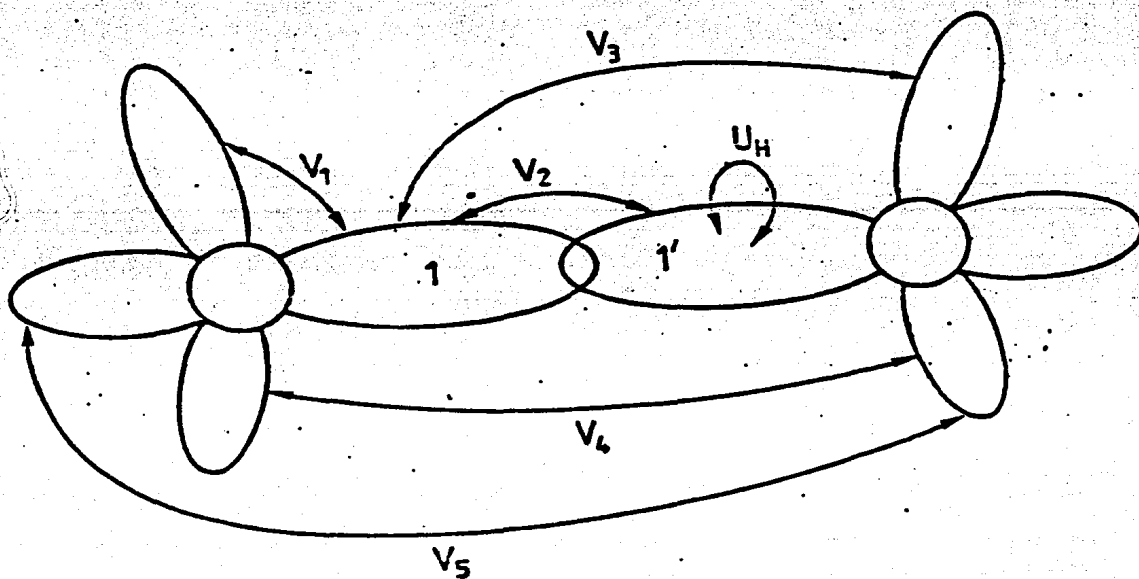
Silicio ●
Oxígeno ○

Figura 2.8.

Representación gráfica de la interfaz Si(111)-SiO₂



a)



b)

Figura 2.9

Representación geométrica de los parámetros de interacción.
 a) en la base s,p . b) en la base sp^3 (Tomada de E. Martínez 1982)

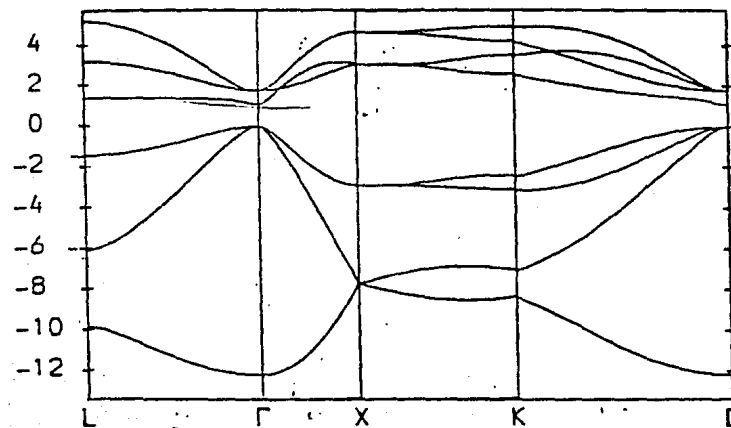


Figura 2.10.

Representación gráfica de las bandas de energía en el espacio k para el Si cristalino (Carrico 1985)

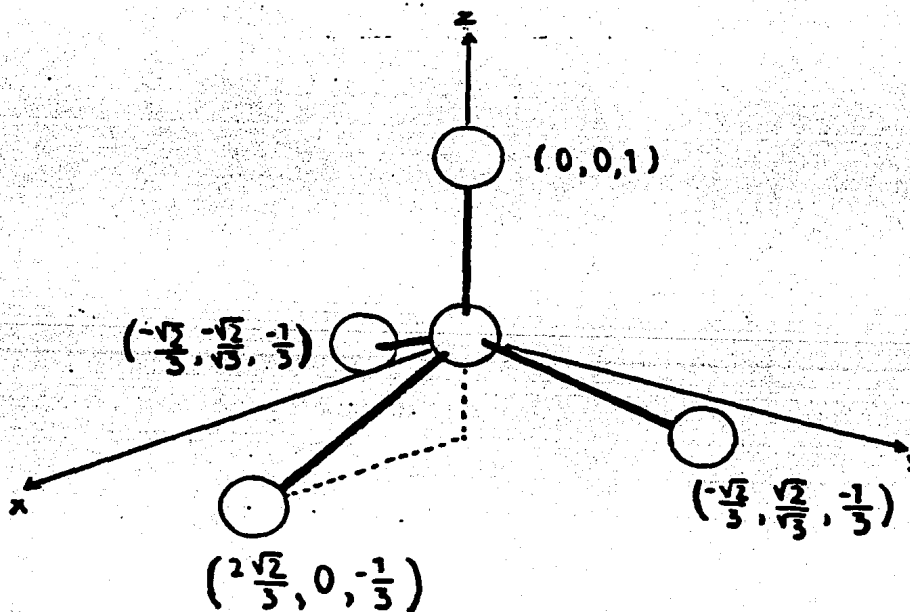


Figura 2.11

Elección de los ejes de coordenadas.

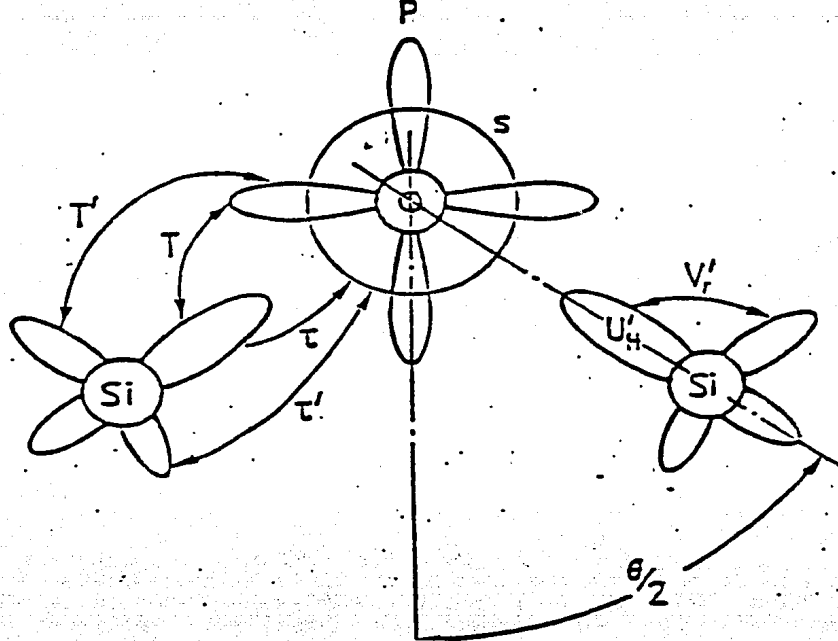


Figura 2.12
Representación geométrica de las interacciones del SiO_2

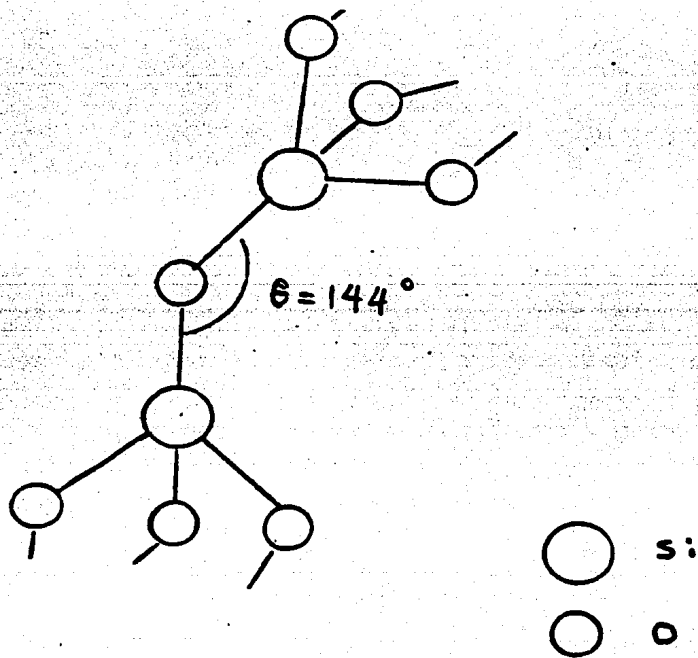


Figura 2.13
Red de Bethe para el SiO_2

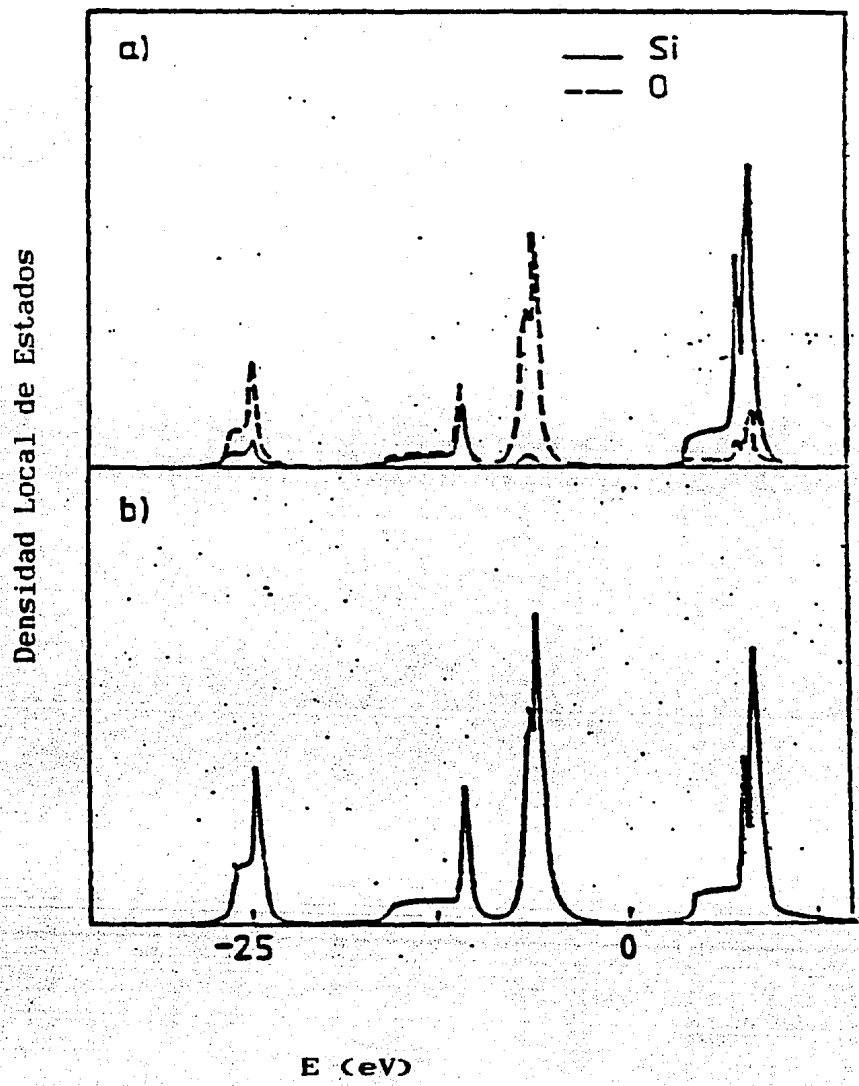


Figura 2.14

a) Densidad de estados del Si(—), O (---) y b) del SiO₂ obtenidas con la aproximación de Red de Bethe

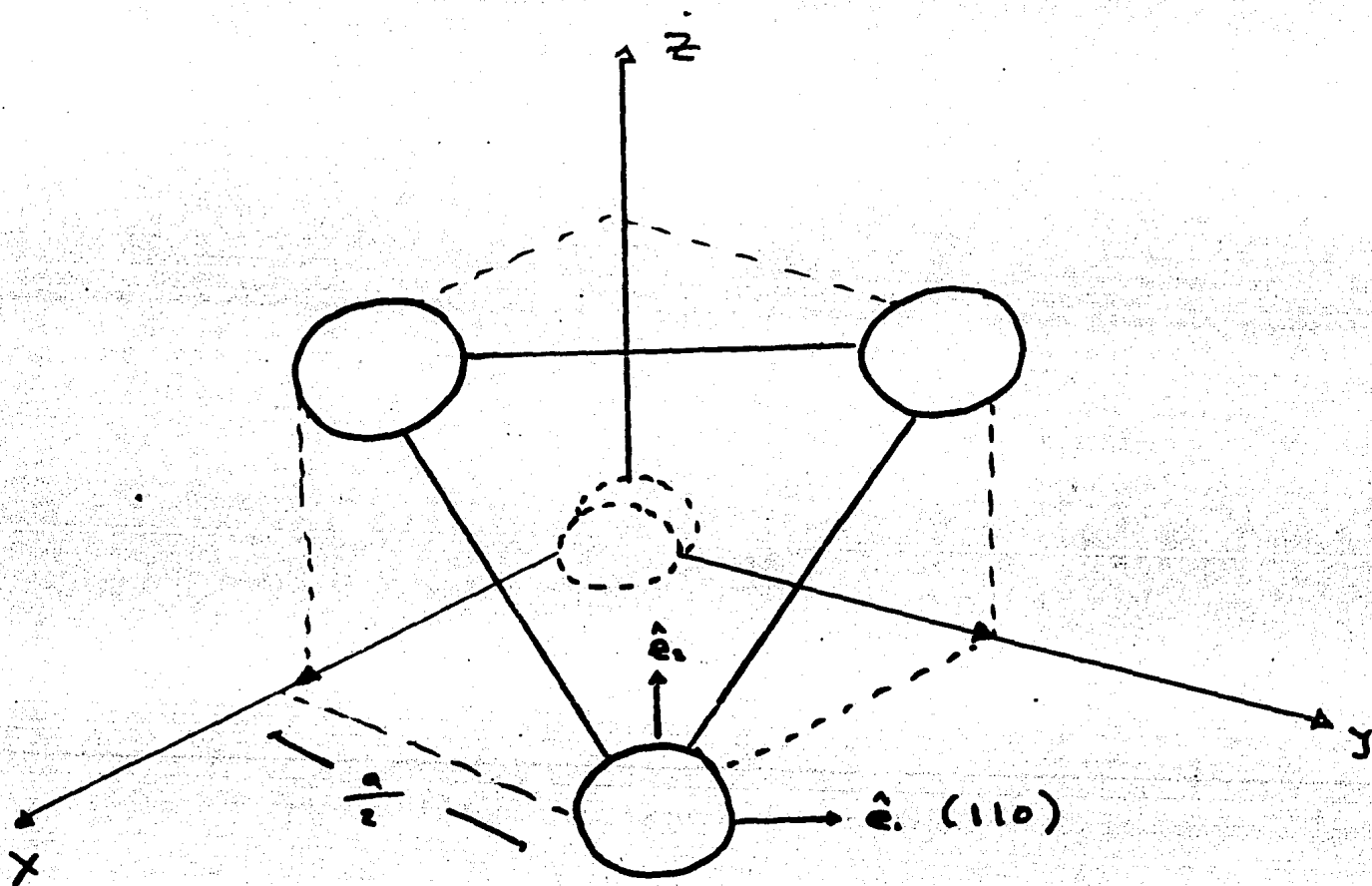


Figura 2.15

Posición rerlativa de los átomos primeros vecinos en términos de los vectores primitivos de la red.

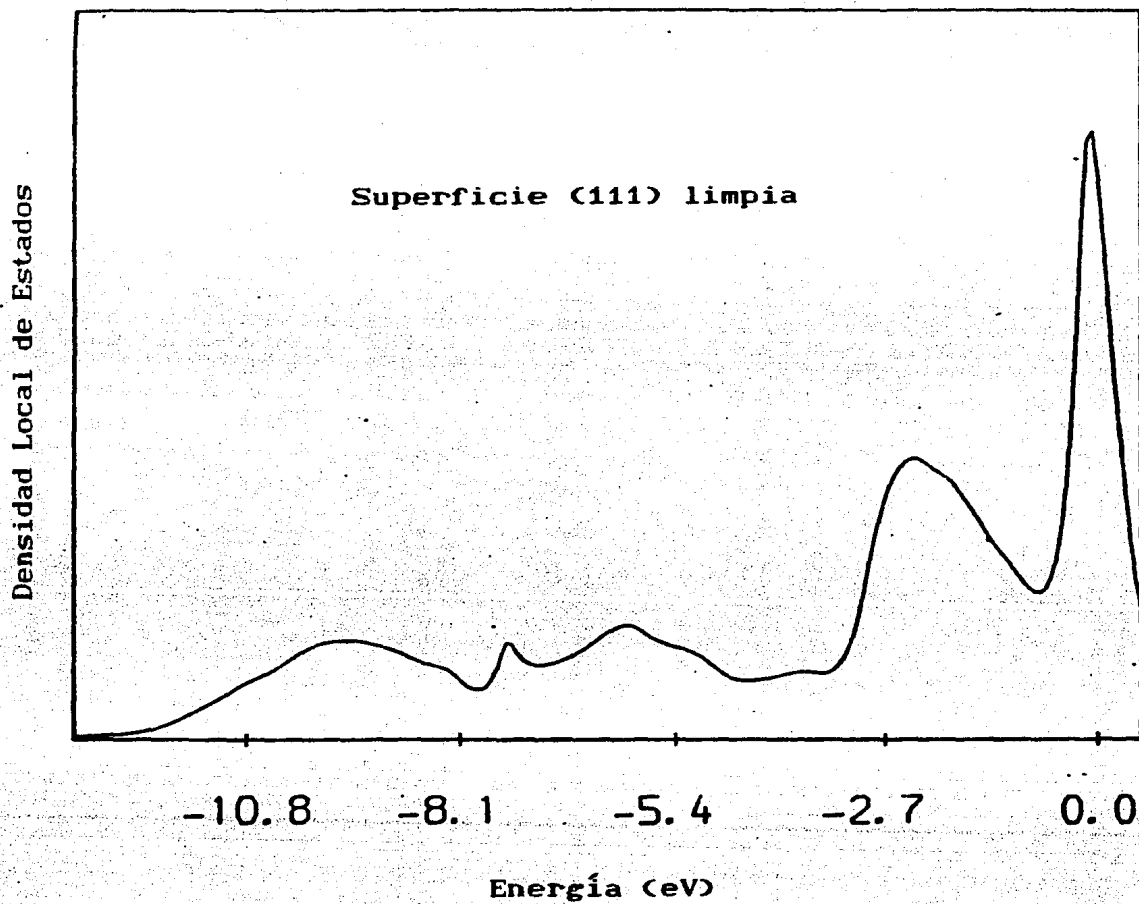


Figura 2.16

Densidad local de estados de la banda de valencia en la superficie del Si. (Carrico 1985)

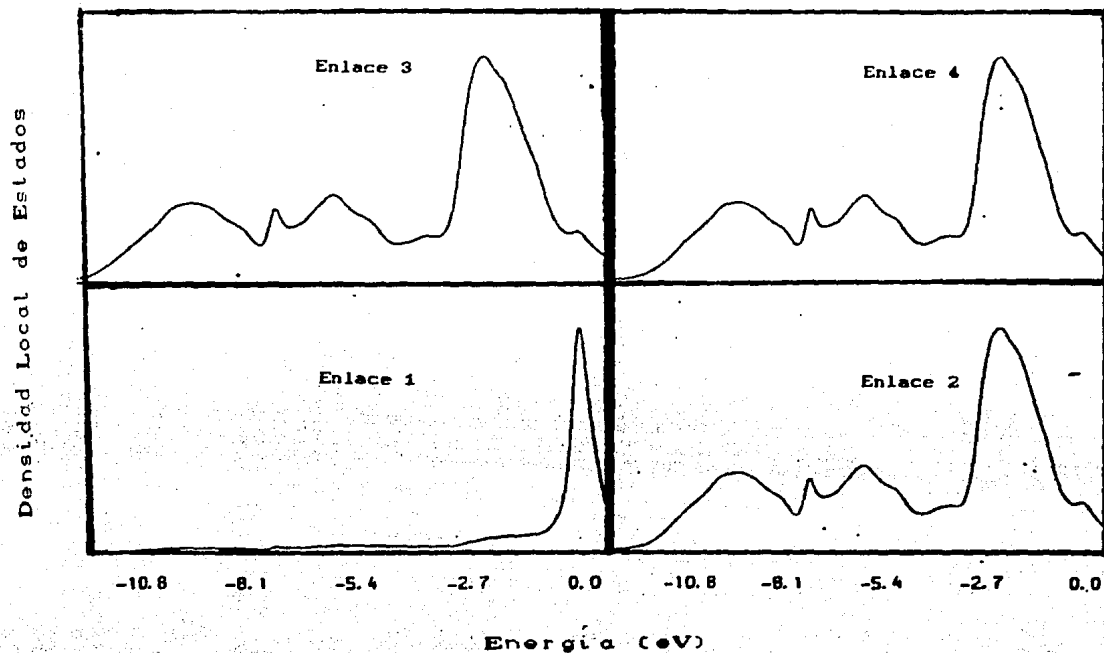


Figura 2.17

Densidad de estados local en la superficie de un cristal semi infinito de Si. El enlace 1 es la ligadura suelta. (Carrico 1985)

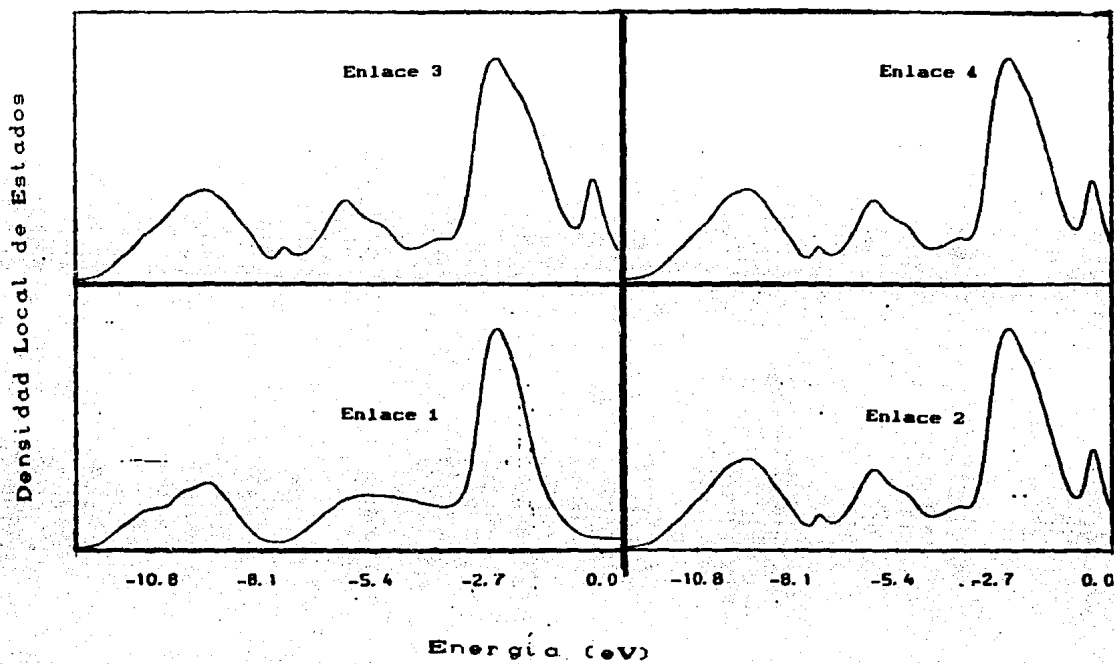


Figura 2.18

Densidad de estados parcial en el segundo plano del cristal
 El enlace 1 es la ligaura suelta. (Carrico 1985)

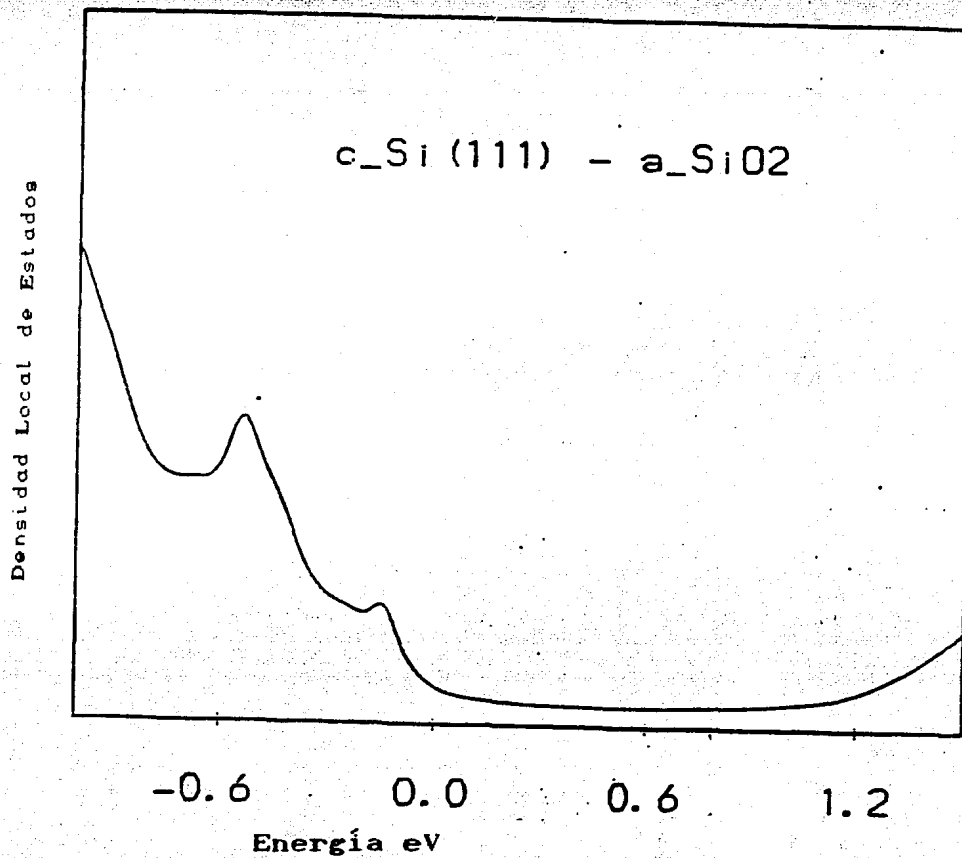


Figura 2.19:

Densidad de estados en una interfaz perfecta alrededor de la región de la brecha del Si. (Carrico 1985)

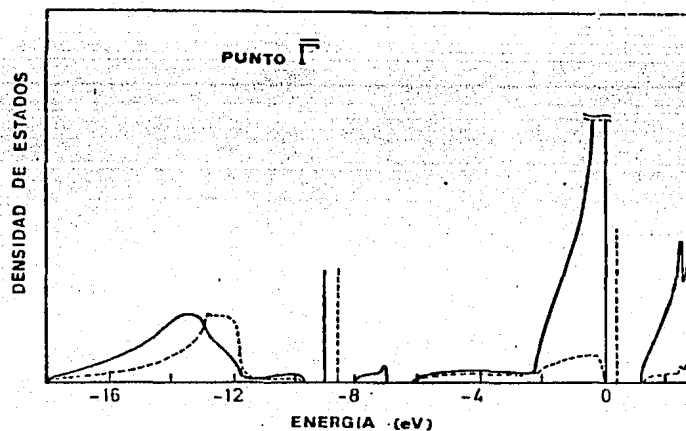


Figura 2.20

Densidad local de estados en un átomo de Si en el punto $\bar{\Gamma}$ de la zona de Brillouin bidimensional. Martínez (1982).

E_a	E_p	s_s	$s_p\sigma$	$p_p\sigma$	$p_p\pi$
-5.19	0.55	-1.7425	1.9704	1.8525	-0.72

UH	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5
-0.885	-1.435	-3.5315	-0.5413	-0.2612	0.4588

Tabla 2.1.a

Parámetros de enlace fuerte tomados de Crrico (1985)

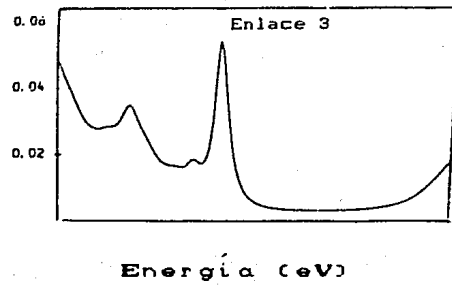
E_s	E_p	E_s'	E_p'	$s_s\sigma$	$p_s\sigma$	$s_p\sigma$	$p_p\pi$
-2.63	3.76	-20.83	-5.63	-3.9	-6.06	-4.48	-5.5

UH	V_1	E_s'	E_p'	T	t	T'	t'
2.167	-1.6	-20.83	-5.63	-7.0	-7.2	-0.65	-0.2

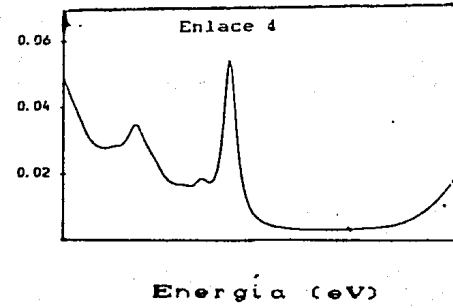
Tabla 2.1.b

Parámetros para el SiO₂ a partir de experimentos de fotoemisión.
(Martínez 1982)

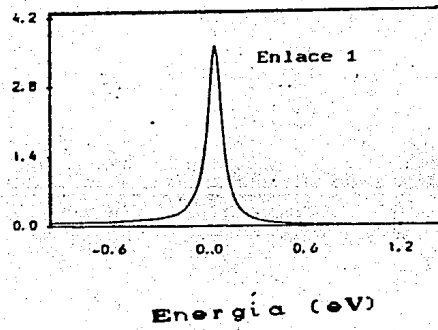
Densidad de Estados



Densidad de Estados



Densidad de Estados



Densidad de Estados

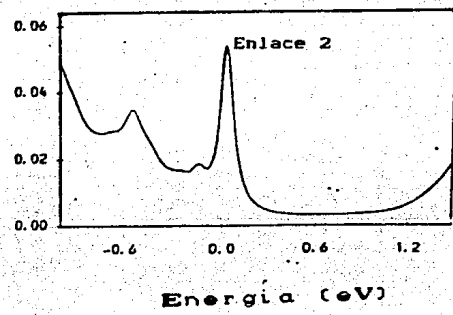


Figura 2.21.

Densidad de estados local en la ligadura suelta (centro Pb)

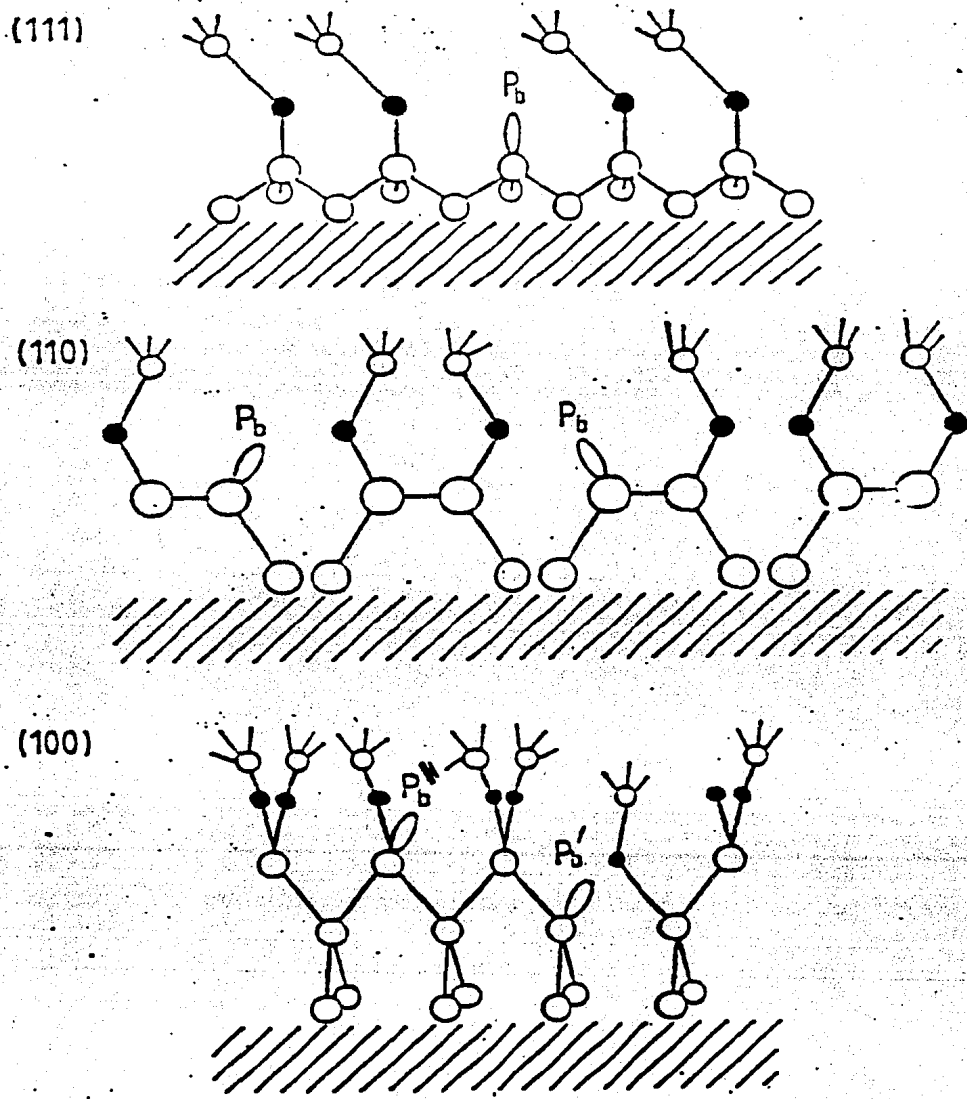


Fig 2.22

El centro Pb en la diferentes orientaciones cristalográficas

CAPITULO 3

CALCULO AUTOCONSISTENTE EN LA INTERFAZ c-Si/a-SiO₂

En el capítulo anterior presentamos en detalle un modelo de centro Pb en una interfaz entre c-Si y a-SiO₂ el cual está representado en la figura 2.8. También se discutieron los diferentes métodos que se han venido utilizando para atacar este problema, en particular el trabajo desarrollado por Carrico et al (1985). El propósito de esta tesis es mejorar algunas de las limitaciones que posee el modelo de Carrico, en el cual, como vimos, no se pueden representar satisfactoriamente los dos estados energéticos que caracterizan al centro Pb.

Para conseguir esta meta seguiremos la filosofía presentada inicialmente en un trabajo sobre silicio amorfo (R.A. Barrio, J. Tagüeña E. Martínez, F. Yndurainet al 1985), al que llamaremos teoría BTMY, donde se discuten las ventajas de hacer un cálculo autoconsistentemente sobre un cálculo parametrizado, y se resuelve la red de Bethe autoconsistente. Es claro que en un cálculo de primeros principios se tiene un poder predictivo muy superior al de un método semiempírico; ya que en un cálculo de esta naturaleza se puede, en principio:

a) Obtener parámetros de hamiltonianos que pueden ser usados en cálculos más simples, por ejemplo, cálculos de amarre fuerte.

b) Se puede investigar la variación de las energías de interacción y la distribución de carga con respecto a la topología del sistema

c) El método nos permite calcular las energías totales para diferentes arreglos locales de átomos y así poder determinar la configuración más estable.

El hamiltoniano BEC para describir este sistema es el siguiente

$$H = \sum_{n\alpha\beta} \Delta |n\alpha\rangle\langle n\beta| + \sum_{nm\alpha} V |n\alpha\rangle\langle m\alpha| + \frac{1}{2} U \sum_{n\alpha} P_{\alpha\alpha}(n,n) |n\alpha\rangle\langle n\alpha| + K \sum_{nm\alpha} P_{\alpha\alpha}(n,m) |n\alpha\rangle\langle m\alpha| \quad 3.1$$

En donde α, β corren sobre los orbitales atómicos, n y m son sitios en la red, la suma se realiza sobre los primeros vecinos y las interacciones U y K han sido linearizadas y los elementos de matriz de densidad $P_{\alpha\beta}(n,n)$ se calculan autoconsistentemente usando :

$$P_{\alpha\beta}(n,m) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_f} \langle n\alpha | G | m\beta \rangle dE \quad , \quad 3.2$$

en donde la integral se realiza sobre los estados ocupados, y la función de Green (G) se encuentra resolviendo las ecuaciones de movimiento del sistema, de una manera similar a la que hemos mostrado en el capítulo anterior, y se define en la ecuación 1.72.

El hamiltoniano se puede extender de tal forma que contenga al espín del electrón (σ), para de esta forma estudiar efectos de espín de las correlaciones electrón-electrón. También se pueden estudiar correlaciones intrasitios del tipo :

$$J \sum_{n\alpha\beta} P_{\alpha\beta}^{\sigma}(n,n) |n\alpha\sigma\rangle\langle n\beta\sigma| \quad 3.3$$

término que también se discutirá en la próxima sección. Finalmente en lugar de tener el hamiltoniano con las matrices de energía de sitio Δ y V , como las estudiaron Weaire y Thorpe, se pueden involucrar las interacciones entre orbitales próximos s y p en las siguientes matrices de 4×4 elementos para varios α en cada sitio en la capa n de la siguiente manera. La matriz de sitio se define como :

$$A_1^\sigma(n) = \begin{bmatrix} UH + \frac{1}{2} UP_{11}^{-\sigma}(n, n), & V_1 + JP_{12}^\sigma(n, n), & V_1 + JP_{13}^\sigma(n, n), & V_1 + JP_{14}^\sigma(n, n) \\ V_1 + JP_{21}^\sigma(n, n), & UH + \frac{1}{2} UP_{22}^{-\sigma}(n, n), & V_1 + JP_{23}^\sigma(n, n), & V_1 + JP_{24}^\sigma(n, n) \\ V_1 + JP_{31}^\sigma(n, n), & V_1 + JP_{32}^\sigma(n, n), & UH + \frac{1}{2} UP_{33}^{-\sigma}(n, n), & V_1 + JP_{34}^\sigma(n, n) \\ V_1 + JP_{41}^\sigma(n, n), & U_1 + JP_{42}^\sigma(n, n), & V_1 + JP_{43}^\sigma(n, n), & UH + \frac{1}{2} UP_{44}^{-\sigma}(n, n) \end{bmatrix} \quad 3.4$$

el subíndice en A significa que el sitio en la capa n está unido a la previa a través del enlace 1.

La interacción entre sitios que se conectan por el mismo enlace esta dada por:

$$W_1^\sigma(n) = \begin{bmatrix} V_2 + KP_{11}^\sigma(n, n+1) & V_3 & V_3 & V_3 \\ V_3 & V_5 & V_4 & V_4 \\ V_3 & V_4 & V_5 & V_4 \\ V_3 & V_4 & V_4 & V_5 \end{bmatrix} \quad 3.5$$

Para una red infinita estas matrices no dependen del número de capa n y las cuatro direcciones son equivalentes. Sin embargo si se desean estudiar defectos, como enlaces sueltos o superficies, esta simetría se rompe y los valores dependerán de la capa y número de enlace.

Si se desea quitar un enlace en un sitio determinado es necesario plantear un sistema infinito de ecuaciones ya que todas las variables dependen de n . Más es razonable suponer que después de una cierta capa N la influencia de la impureza será despreciable, de tal forma que el sistema se comporta localmente como si fuese puro. En la práctica se escoge esta N a posteriori, y es el número mínimo de de capas necesario para que las variaciones porcentuales sean menores que un número pequeño prefijado, digamos ($\sim 10^{-3}$).

El nivel de Fermi se obtiene de acuerdo con la conservación de la carga :

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{\alpha=1}^4 [P_{\alpha\alpha}^{\sigma}(n,n) + P_{\alpha\alpha}^{-\sigma}(n,n)] = 4. \quad 3.6$$

Los valores de los parámetros U, J y K se escogen de tal forma que reproduzcan las bandas en el caso puro (sin superficies ni defectos). Por ejemplo, el valor $UH' + \frac{1}{2} UP_{11}^{-\sigma}(n,n) = UH$ para el caso normal con un hamiltoniano de amarre fuerte. Se deben de dar los valores iniciales de $P_{11}^{\uparrow}(1,1)$ y $P_{11}^{\downarrow}(1,1)$ de tal forma que se reproduzcan los llenados iniciales en los orbitales en la ecuación 3.6.

Estos resultados concuerdan con los resultados de BTMY las fluctuaciones en la densidad de carga se encuentran alrededor del enlace suelto, es decir están localizadas. En la figura 3.1 se muestra la densidad local de estados obtenidos a partir de sus resultados. Se observan dos estados en la brecha correspondientes a las ligaduras sueltas que son debidos a estados ocupados una y dos veces, y se encuentran separados por 0.7 eV. Concuerdan así con experimentos en EPR, (Poindexter y Caplan 1983.a). Esta separación se logró gracias al cálculo autoconsistente introducido en el hamiltoniano ya que sin autoconsistencia se tendrían 3 eV de separación. Finalmente, en BEC se mostrará que el termino más importante es el término U, que fue estudiado por Fowler y Elliott (1986) en cálculos de otro tipo.

La red de Bethe para el SiO₂ se puede tratar de la misma manera que la del Si ya que la red es semejante. Se ha despreciado la interacción ppn del Si-O ya que provocaría que las ecuaciones de movimiento dependiesen del ángulo diédrico. Transformando las coordenadas del oxígeno y renormalizando los enlaces Si-Si las ecuaciones son las mismas que antes solamente que esta vez las interacciones efectivas A_{eff} y W_{eff} contienen los parámetros del oxígeno y dependen de la energía:

$$A_{10}^{eff}(n) = A_1^O(n) + \Sigma(E), \quad 3.7.a$$

$$W_{10}^{eff}(n) = W_1^O(n) + C(E), \quad 3.7.b$$

Donde se han separado los términos que dependen de la energía que serían:

$$\Sigma_{\alpha\alpha}(E) = \frac{T^2 + 3(T')^2}{E - E_p} + \frac{\tau^2 + 3(\tau')^2}{E - E_s}, \quad 3.8.a$$

$$\Sigma_{\alpha\beta}(E) = \frac{2[TT' + (T')^2]}{E - E_p} + \frac{2[\tau\tau' + (\tau')^2]}{E - E_s}, \quad \alpha \neq \beta \quad 3.8.b$$

$$C_{11}(E) = \frac{T^2 \cos\theta}{E - E_p} + \frac{\tau^2}{E - E_s}, \quad 3.8.c$$

$$C_{1\alpha}(E) = \frac{TT' \cos\theta}{E - E_p} + \frac{\tau\tau'}{E - E_s} = C_{1\alpha}, \quad \alpha = 2, 3, 4 \quad 3.8.d$$

$$C_{\alpha\beta}(E) = \frac{(T')^2 \cos\theta}{E - E_p} + \frac{(\tau')^2}{E - E_s}, \quad \alpha, \beta = 2, 3, 4. \quad 3.8.e$$

Ver ecuaciones 2.11, 2.12, y 2.14 para el significado de los parámetros.

Los resultados muestran que el efecto de las correlaciones entre electrones en el SiO₂ está prácticamente concentrado en la primer capa alrededor del defecto. La densidad de estados de este

sistema se muestra en la figura 3.2.. En el caso de considerar una ligadura suelta los términos dependientes de la energía (Σ) se modifican.

La interfaz puede ser tratada de varias maneras. Por ejemplo que el último átomo en la red de Bethe esté rodeado por tres átomos de silicio y uno de oxígeno y el primer átomo del SiO₂ esté rodeado por cuatro átomos de oxígeno, tal y como en el resto de la red. De esta forma se estudia la interfaz Si(111)-SiO₂ representada en la figura 2.8, utilizando un cálculo autoconsistente. La matriz de energía de sitio en este caso depende de la energía a través del enlace de oxígeno, así que en la ecuación 3.4 se deben añadir los términos :

$$\Sigma_{11}(E) = \frac{T^2}{E-E_p} + \frac{T^2}{E-E_s}, \quad 3.9.a$$

$$\Sigma_{\alpha\beta}(E) = \frac{(T')^2}{E-E_p} + \frac{(T')^2}{E-E_s}, \quad 3.9.b$$

$$\Sigma_{1\alpha}(E) + \frac{TT'}{E-E_p} + \frac{TT'}{E-E_s} = \Sigma_{1\alpha}(E), \quad \alpha, \beta \neq 1, . \quad 3.9.c$$

Las interacciones a través de enlaces en la interfaz (i.e. $n=0$) son $W^{\sigma}(0) = W_{1\sigma}^{off}(0) = W_{1\sigma}^{off}(2)$, excepto para el primer término de la diagonal que es :

$$\langle 1 | W_{1\sigma}^{off}(0) | 1 \rangle = K^1 P_{11}^{\sigma}(1, -1) \quad 3.10.a$$

$$\langle 1 | W_{1\sigma}^{off}(0) | 1 \rangle = K^1 P_{11}^{\sigma}(-1, 1), \quad 3.10.b$$

en donde K^1 es el valor en la red del SiO₂.

Los resultados muestran que la red del SiO₂ no es perturbada demasiado debido a la presencia de la interfaz, más sin embargo

la red del Si es fuertemente afectada en la primera capa. En la figura 3.3 se muestran las densidades locales de estados para ambas situaciones : a) lejos de la interfaz y b) cerca de la misma.

En resumen se extendió la teoría BTMY a manera de incluir todas las interacciones entre vecinos cercanos (primeros vecinos) entre estados sp^3 en el Si . Los resultados de la red pura de silicio y para la ligadura suelta están de acuerdo cualitativamente con los obtenidos por BTMY . Este tratamiento es mas real que el de Carrico pues se ha utilizado un hamiltoniano mejor que un simple hamiltoniano de enlace fuerte, además se han calculado dos parámetros relacionados íntimamente con la auto energía de sitio de manera autoconsistente . Martínez e Yndurain (1982), utilizan un hamiltoniano de amarre fuerte con cinco parámetros y remarcan el hecho de que el valor de los parámetros relacionados con la energía del sitio en los átomos que se encuentran cerca de la interfaz, podrían causar efectos sobre las propiedades de los estados que se encuentran cerca de la brecha del silicio. También hacen notar, que un modelo de amarre fuerte para una partícula puede ser inadecuado en el estudio de esta región debido a la fuerte perturbación local que representa la interfaz y que cambia las propiedades de muchos cuerpos.

Sec 3.2 MODELO AUTOCONSISTENTE DE UN CRISTAL SEMI-INFINITO

En esta sección se discutirá el hamiltoniano autoconsistente que se utilizará para modelar al cristal semi-infinito de silicio. Partiremos del hamiltoniano más general que se puede plantear para este sistema, y se irán añadiendo las restricciones, y aproximaciones bajo las cuales se trabajará, explicando ampliamente en que consiste cada una de ellas. La situación ideal sería que fuésemos capaces de resolver este hamiltoniano más general, que involucrara todas las interacciones posibles a primer orden, mas como esto es muy difícil e incosteable de lograr debemos restringirnos a ciertas limitaciones en nuestro hamiltoniano.

El hamiltoniano más general que se puede plantear, sin incluir términos de segundo orden (en lenguaje de segunda cuantización), es el siguiente :

$$H = \left\{ \sum_i \epsilon_i a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sum_{ij} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \right\} + \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} \langle ij|kl \rangle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'}^+ a_{k\sigma} a_{l\sigma'} \quad 3.11$$

Este hamiltoniano se puede dividir en dos partes : una que depende de un sólo electrón H_1 mas otra que involucra a dos electrones H_2 :

$$H = H_1 + H_2 \quad 3.12$$

en donde

$$H_1 = \sum_p H^{core}(p) \quad 3.13$$

en donde

$$H^{cor\circ}(p) = -\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A Z_A r_{pA}^{-1} \quad 3.14$$

$H^{cor\circ}$ es un hamiltoniano de un electrón, y corresponde al movimiento de un electrón en el campo del núcleo al descubierto. La carga del núcleo A es Z_A . Substituyendo la ec 3.12 en la expresión para el valor esperado de la energía nos permite separar la energía electrónica de uno y dos electrones.

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H_1 | \psi \rangle + \langle \psi | H_2 | \psi \rangle, \quad 3.15$$

donde $|\psi\rangle$ es un determinante de Slater. En nuestro caso $H^{cor\circ}$ se reduce a el término en paréntesis $\{ \}$ de la ecuación 3.11

Ahora veamos las interacciones entre dos electrones que involucran integrales de dos centros; el valor esperado de este hamiltoniano es:

$$\langle \psi | H_2 | \psi \rangle \quad 3.16$$

que involucra integrales $\langle ij|kl\rangle$ que significan:

$$\langle ij|kl\rangle = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(2) \psi_l(2) dr_1 dr_2 \quad 3.17$$

Dominan dos tipos de integrales, la de Coulomb J_{ij} (donde $i=j, k=l$), que representa la interacción de las distribuciones de carga $\psi_i^* \psi_i$ y $\psi_j^* \psi_j$. Si los dos electrones están en el mismo orbital hay claramente sólo uno de estos términos.

Y las integrales de intercambio K_{ij} ($i \neq k, j \neq l$) que tienen signo negativo y reducen la energía de interacción entre electrones con espines paralelos en orbitales diferentes ψ_i y ψ_j .

Este es un resultado del principio de antisimetría y refleja la estabilización de la energía debido a la correlación parcial de los electrones de espín paralelo. Todas estas interacciones están incluidas en el último término de la ecuación 3.11

Tenemos la expresión completa para el hamiltoniano del sistema, mas éste contiene integrales de dos centros que involucran todos los orbitales, lo cual significa muchas horas de cómputo y además sólo unos cuantos términos dominan, por lo tanto es posible realizar aproximaciones al mismo, y no altera apreciablemente las observables físicas que uno es capaz de corroborar experimentalmente. La manera en que vamos a estudiar el hamiltoniano es la siguiente :

I.- Lo primero que se va a restringir es que sólo se considerarán interacciones entre primeros vecinos. Partiremos del hamiltoniano parametrizado de amarre fuerte donde el traslape S entre orbitales vecinos es :

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad , \quad 3.18$$

en donde las ψ_i 's son orbitales atómicos híbridos SP^3 del tipo de las de Carrico (1985), que discutimos en el capítulo 2 . Y en donde las interacciones estan dadas por las ecuaciones 2.23 y 2.24 que corresponden a las interacciones :

$$A_{ij}^{\alpha} = \langle \psi_i^{\alpha} | H^{cor} | \psi_j^{\alpha} \rangle \quad 3.19.a$$

$$B_{ij}^{\alpha} = \langle \psi_i^{\alpha} | H^{cor} | \psi_j^{\alpha} \rangle \quad 3.19.b$$

En donde i, j representan los sitios y α, β los orbitales en consideración. La interacción entre planos ligados con tres orbitales está dada por la ecuación 2.25.

II.- A este hamiltoniano vamos a introducirle únicamente los términos de dos electrones que no dependen directamente de la matriz de traslape S , que son :

$$U = \langle i_{\sigma}^{\alpha} i_{\sigma}^{\alpha} | i_{\sigma}^{\alpha} i_{\sigma}^{\alpha} \rangle \quad 3.20$$

que es la integral de Coulomb entre dos electrones en el mismo orbital SP^3 , la integral de Coulomb J entre dos electrones en enlaces diferentes correspondientes al mismo sitio :

$$J = \langle i_{\sigma}^{\alpha} i_{\sigma}^{\alpha} | i_{\sigma}^{\beta} i_{\sigma}^{\beta} \rangle, \quad 3.21$$

y finalmente incluimos la integral K entre dos electrones en un mismo tipo de enlace pero en diferente sitio en donde diferente quiere decir únicamente sus primeros vecinos.

$$K = \langle i_{\sigma}^{\alpha} i_{\sigma}^{\alpha} | (i+1)_{\sigma}^{\alpha} (i+1)_{\sigma}^{\alpha} \rangle \quad 3.22$$

donde $i+1$ es su vecino más próximo.

Estas aproximaciones permiten reducir 3.11 al hamiltoniano de Hubbard (extendido), que se puede escribir en notación compacta como sigue :

$$H_{\text{Hubb}}^{\sigma} = H_1^{\sigma} + \sum_i (ii|ii)_{\sigma} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} a_{i\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_{i \substack{j \\ \text{vec}}} (ij|ij)_{\sigma} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} a_{j\sigma} \quad 3.23$$

Donde se ha escrito explícitamente la parte de dos electrones, y H_1 esta definido en 3.19. Para obtener un hamiltoniano de un

electrón hacemos una aproximación más :

III.- La aproximación de Hartee-Fock que consiste en considerar la correlación entre dos partículas (en promedio), como la interacción entre un electrón dado con el promedio de las interacciones de los demás electrones, es decir :

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma, \sigma'', \sigma'''} \langle a_{k\sigma'''}^+ \cdot a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'} \cdot a_{l\sigma''} \rangle &= \langle a_{k\sigma'''}^+ \cdot a_{i\sigma}^+ \rangle a_{j\sigma'} \cdot a_{l\sigma''} + \langle a_{j\sigma'} \cdot a_{l\sigma''} \rangle a_{k\sigma'''}^+ \cdot a_{i\sigma}^- \\ a_{k\sigma'''}^+ \cdot a_{l\sigma''} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'} \rangle &- \langle a_{k\sigma'''} \cdot a_{l\sigma''} \rangle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'} - \langle a_{k\sigma'''} \cdot a_{j\sigma'} \rangle a_{i\sigma}^+ a_{l\sigma''} - \\ a_{k\sigma'''}^+ \cdot a_{j\sigma'} \langle a_{i\sigma}^+ a_{l\sigma''} \rangle &, \end{aligned} \quad 3.24$$

en donde, al hacer la suma sobre $\sigma, \sigma', \sigma'', \sigma'''$ con las condiciones de Hubbard, es decir: 1) $i=j=k=1$ y 2) $i=j, k=1$, sobreviven únicamente los siguientes términos :

$$\text{de 1) } \langle a_{i\sigma}^+ \cdot a_{i\sigma} \rangle a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} \quad 3.25.a$$

$$\text{de 2) } \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \quad 3.25.b$$

Con lo cual podemos escribir el Hamiltoniano de Hartree Fock como sigue :

$$H = H_1 + U \sum_{i\sigma} \langle a_{i\sigma}^* a_{i\sigma} \rangle a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + K \sum_{ij\sigma} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \quad 3.26$$

1.25. a y 1.25. b puede reescribirse en términos del operador de número :

$$n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^* a_{i\sigma} \quad ; \quad n_{i\bar{\sigma}} = a_{i\bar{\sigma}}^* a_{i\bar{\sigma}} \quad 3.27$$

Para darnos el siguiente hamiltoniano :

$$H=H_1 + U \sum_{i\sigma} n_i \bar{a}_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + K \sum_{i,j} \sum_{\sigma\sigma'} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'} \rangle a_{i\sigma} a_{j\sigma'} \quad 3.28$$

que también si se toma en cuenta el carácter matricial de H se puede escribir como :

$$H=H_1^{cor} + U \sum_{i,\alpha\sigma} P_{\alpha\alpha\sigma}(i,i) a_{i\sigma}^+(\alpha) a_{i\sigma}(\alpha) + J \sum_{i\sigma} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \alpha \neq \beta}} P_{\alpha\beta\sigma}(i,i) a_{i\sigma}^+(\alpha) a_{j\sigma}(\beta) \\ + K \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma\sigma'} P_{11\sigma\sigma'}(i,j) a_{i\sigma}^+(1) a_{j\sigma'}(1) \quad 3.29$$

donde α, β numeran los enlaces híbridos y el índice 1 es el híbrido que une al sitio i con su vecino j . Este es el hamiltoniano que resolveremos.

Las suma se realizan sobre los primeros vecinos y los distintos elementos de la matriz de densidad se calculan de la siguiente manera :

$$P_{\alpha\beta\sigma}(n,m) = \frac{-1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_f} G_{\alpha\beta}^{\sigma}(n,m,E) dE \quad 3.30$$

La integral se realiza en el plano complejo siguiendo el metodo que desarrollaron Robbins y Falicov (1984) que minimiza el tiempo de cómputo dentro de un cálculo autoconsistente, y se realiza sobre los estados ocupados .

El nivel de Fermi se define en el apéndice A. Y las funciones de Green se calculan resolviendo el sistema de ecuaciones de movimiento . En los párrafos siguientes describiré el sistema y el planteamiento de las ecuaciones de movimiento .

El sistema a considerar es un cristal semi-infinito de silicio en la orientación (111). Entonces si numeramos las capas cristalinas desde $n = 1$ la primer capa cristalina se une a la segunda mediante tres enlaces que forman 70° con respecto a la dirección [111] (ver figura 3.4) lo cual queda especificado mediante la matriz C^\dagger y el segundo plano queda enlazado al primero mediante la matriz C , esto sucede en general para las capas con n impar mientras que las capas con n par por ejemplo la segunda capa esta unida a la tercera mediante la matriz B , lo mismo que la tercera a la segunda y asi sucesivamente hacia adentro del cristal

La matriz de autoenergía de sitio A es la ec 3.4 y la matriz de interacción entre sitios unidos mediante el mismo enlace es la ecuación 3.5 mientras que para los sitios conectados mediante tres enlaces la matriz de interacción está dada por :

$$C_\mu(k) = \sum_{j=2,4} e^{iK \cdot R_j} S_j B S_j \quad 3.31$$

En donde B es la autoenergía $W_1(n)$ definida en la ecuación 3.5 la matrices S_2, S_3, S_4 son las matrices de transformación:

$$S_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 3.32$$

Las ecuaciones de movimiento se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} G_{11}(E-A_1) &= I + G_{12} C_1^\dagger \\ G_{12}(E-A_2) &= G_{11} C_1 + G_{13} B_2 \\ G_{13}(E-A_3) &= G_{12} B_2 + G_{14} C_2^\dagger \\ &\vdots \\ G_{1n}(E-A_n) &= G_{1n-1} B_{n-1} + G_{1n+1} C_n^\dagger \quad (\text{para } n \text{ impar}) \end{aligned} \quad 3.33$$

Estas dependen de k a través de la matriz C , de manera similar a las G's que describimos en el capítulo 2.

A pesar de que el conjunto de ecuaciones 3.33 son muy parecidas a las ecuaciones de Carrico que describimos en el capítulo 2, Ahora A,B y C dependen del plano al que pertenecen debido a la autoconsistencia que hacemos en las matrices A, B y por lo tanto C (que dependen del sitio n,m etc..).

Para plantear las ecuaciones que nos faltan, a fin de obtener nuestros elementos de matriz de 4x4 similares a las descritas en el capítulo dos, es necesario definir dos tipos de matrices de transferencia : las T's nos trasladan de la superficie del cristal hacia el interior, mientras las Q's nos trasladan desde el interior del cristal hacia la superficie las definimos en la ecuación 2.30 y las Q's en la ecuación 2.35.

Ahora bien tanto las Q's como las T's se pueden definir en términos de ellas mismas y obtenemos ecuaciones de recursión, debemos calcular las T y Q al infinito (sistema puro), a partir de las cuales se pueden calcular todas las matrices en un plano dado. Las matrices al infinito se pueden calcular iterativamente:

$$Q_2 = C^+(E-A-Q_1B)^{-1} \quad 3.34.a$$

$$Q_1 = B(E-A-Q_2C)^{-1} \quad 3.34.b$$

de donde

$$Q_{2\infty} = C^+(E-A-B(E-A-Q_2C)^{-1}B)^{-1} \quad 3.35.a$$

$$Q_{1\infty} = B(E-A-C^+(E-A-Q_1B)^{-1}C)^{-1} \quad 3.35.b$$

Las T's se calculan de manera similar :

$$T_{1\infty} = C(E-A-B(E-A-T_{1\infty}C^+)^{-1}B)^{-1} \quad 3.36.a$$

$$T_{2\infty} = B(E-A-C(E-A-T_{2\infty}B)^{-1}C)^{-1} \quad 3.36.b$$

A partir de éstas se pueden escribir todas las matrices en cada plano :

$$Q_2 = C_1^+(E-A_1)^{-1}$$

$$Q_3 = B_2(E-A_2-Q_2C_1)^{-1}$$

$$Q_4 = C_3^+(E-A_3-Q_3B_2)^{-1}$$

$$Q_5 = B_4(E-A_4-Q_4C_3)^{-1}$$

3.37

Y la T's :

$$T_5 = B_4(E-A_5-T_{\infty}C_5^+)^{-1}$$

$$T_4 = C_3(E-A_4-T_5B_4)^{-1}$$

$$T_3 = B_2(E-A_3-T_4C_3^+)^{-1}$$

$$T_2 = C_1(E-A_2-T_3B_2)^{-1}$$

3.38

con lo cual las ecuaciones de movimiento se escriben como :

$$G_{11} = (E-A_1-T_2C_1)$$

$$G_{22} = (E-A_2-T_3B_2-Q_2C_1)^{-1}$$

$$G_{33} = (E-A_3-Q_3B_2-T_4C_3^+)^{-1}$$

$$G_{44} = (E-A_4-T_5B_4-Q_4C_3)^{-1}$$

$$\vdots$$

$$G_{\infty\infty} = (E-A_{\infty}-T_{\infty}C_{\infty}^+-Q_{\infty}B_{\infty})^{-1}$$

3.39

Y los elementos no diagonales son muy sencillos de obtener a partir de las matrices de transferencia T, por ejemplo:

$$G_{12} = G_{11}T_2$$

$$G_{23} = G_{22}T_3$$

$$G_{34} = G_{33}T_4$$

$$G_{45} = G_{44}T_5 \quad \text{etc...} \quad 3.40$$

Esto se hace para cada k en la zona de Brillouin. en seguida se debe sumar sobre todas las k's en la zona de Brillouin:

$$G_{ii}^{\sigma}(n, m, E) = \sum_{k \in \text{ZB}} G_{ii}^{\sigma}(k, n, n, E) \quad , \quad 3.41$$

nos hace falta simetrizar a los diferentes enlaces, a través de las siguientes matrices de transformación, con el fin de que todos ellos sean equivalentes con respecto a la dirección k:

$$N_{\bullet} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_{ii} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 3.42$$

De forma que a cada $G_{\bullet}(k)$ se le hace la siguiente operación:

$$G_{\bullet}(k) = S_{ii}^2 N_{\bullet} G_{\bullet} N_{\bullet} S^2 + S_{ii}^2 G_{\bullet} S^2 + S_{ii} N_{\bullet} G_{\bullet} N_{\bullet} S + S_{ii} G_{\bullet} S + N_{\bullet} G_{\bullet} N_{\bullet} + G_{\bullet} \quad 3.43$$

Las densidades locales de cada orbital se calculan mediante:

$$\rho_{iL}^{\sigma}(n, E) = \frac{-1}{\pi} \text{Im} G_{ii}^{\sigma}(n, n, E) \quad 3.44$$

En el apéndice A se desarrolla el cálculo de los parámetros de amarre fuerte, utilizados para reproducir la banda de la densidad de estados del cristal de silicio, siguiendo el método de Chadi y Cohen (1975).

El programa de cómputo utilizado para realizar este cálculo se discutirá en la próxima sección y se presenta en el apéndice B.

SEC. 3.3 EL CALCULO COMPUTACIONAL

El programa de computación, que calcula las ecuaciones de la sección anterior para resolver el cristal semi-infinito en forma autoconsistente, se encuentra impreso en el apéndice B. Para comprenderlo mejor se muestra el diagrama de flujo que le corresponde en la página siguiente, donde se han marcado los números de las ecuaciones correspondientes al cálculo en cada paso. Haremos algunos comentarios sobre el diagrama de flujo:

I.- La forma de leer los datos de un archivo se hace mediante una subrutina (subrutina leer) . El programa considera dos conjuntos de puntos en la zona de Brillouin escogidos a partir de J.A. Appelbaum y Hamann (1973) que consisten de 90 y 384 puntos en la zona de Brillouin respectivamente que se escogen mediante una variable de control ISET, aunque, en principio se puede agregar cualquier otro conjunto. En este momento comienzan las definiciones de las matrices de interacción A,B,C y los vectores de red R.

II En el punto del programa en que se necesita inicializar el valor de las P's, se leen las P's de la matriz de densidad de un archivo (P/hf, y PN/hf) en donde se escriben si existe un cálculo anterior, o bien, escoge valores iniciales de P, mismos que lee del archivo de datos (Data00). En seguida se definen los parámetros de Hubbard U, K, K, que serán usados en la autoconsistencia, y que se escogen de forma que reproduzcan las bandas de manera similar a los trabajos de Barrio et al (1985, 1986).

EMPIEZA

DATOS LEIDOS DE LA SUBRUTINA LEEA

IF $\{k_i\}$ THEN ISET=2

$\{k_i\}$

$\{k_o\}$

DEFINE A (2.28)
B (2.24)
R (2.28) C (2.20)

$P_{mto} = 0$

DESPUES PASAMOS

Lee Archivo P13

DEFINE PARAMETROS Autoconstantes (2.4) (2.8)

INICIALIZA LAS $G(k) = 0$

Calcula T_n, Q_n (3.76) (3.73)

Calcula T_n, Q_n en k (3.78) (3.79)

Calcula $G_n(k)$ (3.80) (3.81)

SUMA $G_n = \sum G(k)$

¿HAY MAS LAS $G(k)$?

SIMETRIZA EN k (3.82)

IF $INT = 4$

¿Hay P OVER?

Escribe Decimales P

CALCULA P (3.84)

CALCULA LAS PLS

¿TERMINO EL PROCESO?

IOOS = 1

¿Quiero Opciones de error?

Escribe LAS P13

¿ES P-POLINA?

TERMINA

Substituir P_o Por P

III El "loop" de energías se puede hacer de dos maneras: En la primera se define la energía en el eje real, con una pequeña parte imaginaria (AIM), si se quieren calcular las densidades de estados sin autoconsistencia en los distintos enlaces y planos que comprenden nuestro sistema. Esto es muy útil ya que nos permite comprobar con cálculos anteriores (casos límites) si estas densidades de estados los reproducen. Para calcular las densidades hace falta otro loop, el loop en k , ya que las funciones de Green dependen de k y deben ser sumadas para toda k , en la zona de Brillouin y finalmente simetrizadas con respecto a la dirección k . Con el segundo loop de energía, el cual llamamos loop de Hartree-Fock, define el contorno de integración en el plano complejo de las energías y calcula la densidad de estados integrada, es decir los elementos de la matriz de densidad. La integración se hace comenzando con una energía inicial (OMEI,0) y se toman incrementos en el plano complejo de forma que la línea de integración es el contorno A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D que se mostramos en la figura 3.5.

IV. Al terminar este loop, comienza la comparación de las P's es decir se compara la P de entrada con la P de salida y si ésta última es igual a la de entrada dentro de una cierta tolerancia prefijada, (digamos del 1%), termina el cálculo; de otra manera se utilizan las nuevas P's para continuar el loop de Hartree-Fock

En este último punto el programa es capaz de escribir también las densidades de estados mediante otra variable de control IDOS=1 y escribirlas en diferentes archivos.

Esta es, en líneas generales, la descripción del programa de cómputo.

Con este programa se hicieron los siguientes cálculos :

1) Se calcularon las densidades de estados locales en las diferentes capas del cristal semi-infinito y se compararon con los resultados de Carrico con el doble propósito de reproducir los resultados anteriores y estar así seguros del funcionamiento del programa e investigar la variación de la densidad de estados cuando uno se aleja de la superficie, estudio no reportado anteriormente. Este cálculo permite determinar el número de capas a utilizar en cálculos posteriores, pues el criterio usado para terminar la autoconsistencia, en una capa dada, es que la densidad de estados no se modifique grandemente con respecto a la del cristal infinito.

2) Se calculo la densidad de estados local en la superficie para el punto Γ ($k=0$), con el objeto de reproducir cálculos anteriores reportados por Martinez (1982) y además obtener los bordes de la banda de conducción en forma más adecuada que con parámetros anteriores. En el apéndice A se muestran las energías predichas para los bordes de bandas en el punto Γ .

3) Una vez obtenidos los valores autoconsistentes de los parámetros de interacción se substituyeron en el programa del centro Pb (Carrico (1985)) para investigar las modificaciones de los estados que este defecto introduce en la brecha del silicio.

En la siguiente sección discutiremos los resultados de cada uno de estos cálculos.

Sec 3.4 RESULTADOS

Por claridad se dividirán los resultados de la misma forma que en la sección anterior, es decir, separando cada cálculo individualmente.

1) Las densidades locales de estados en la superficie del cristal se comparan con los resultados de Carrico (1985), En la tabla 3.1 se muestran unas cuantas energías que ilustran la reproducibilidad del programa, cuando los parámetros usados son los mismos. Nuestro cálculo es capaz de dar resultados para cada plano. En la figura 3.6 se muestran las bandas obtenidas para cada orbital de cada plano, calculadas con los parámetros optimizados para reproducir la banda de conducción (ver apéndice A). Observese que el borde de la banda de conducción en el volumen presenta un carácter S, contrario a lo que sucede con los parámetros de Carrico, con los que se obtiene un borde puramente P. También es notorio que la perturbación causada por la superficie, está muy localizada en ella ya que prácticamente la densidad de la tercera capa es la del volumen, con la excepción de una pequeña reminiscencia de las bandas de superficie (alrededor de $E=0$), que se propaga hacia el interior del cristal en forma alternada como si fueran estados Schottky. Esto nos permite cortar el programa de autoconsistencia en la capa 4 con la confianza de que la aproximación es buena.

2) En la figura 3.7 se muestra la densidad local de estados en la superficie para el punto Γ , calculada con los parámetros definidos en el apéndice A. Puede comprobarse que los bordes de banda se encuentran en las energías calculadas y que la forma de las bandas es similar a la reportada por Martínez (1982), y que se muestra en

la figura 2.20. También en la figura 3.7 se puede notar el carácter S y el carácter P de los bordes de banda ya que el peso de las funciones δ para los bordes S es aproximadamente $1/3$ que el de los bordes P, ya que estos son triplemente degenerados. Es importante recalcar que la forma de la banda de valencia se reproduce con precisión satisfactoria a pesar de haber usado el mínimo número de parámetros y de haber ajustado la banda de conducción con esos parámetros, en vez de la de valencia. En particular la singularidad (X1) se encuentra en su sitio (ver Chadi y Cohen (1975)).

3) Los resultados anteriores muestran que tanto la teoría calculada con el programa, como los parámetros de enlace fuerte usados ajustan las bandas del cristal en forma satisfactoria. Con lo cual se puede hacer el cálculo autoconsistente ajustando los parámetros de Hubbard de tal forma que, sin autoconsistencia en la situación de equilibrio ($n_{\uparrow} = n_{\downarrow}$), se reproduzcan los cálculos anteriores de enlace fuerte. El cálculo autoconsistente se llevó a cabo con la condición inicial de tener dos electrones con espín para arriba en el orbital vacío de la superficie, y además cero electrones en el estado con espín contrario. En la figura 3.8.a se muestra la densidad de carga (P_{ii}) en la superficie para ambos estados de espín con respecto al número de iteración. Se debe notar la oscilación en las poblaciones de los orbitales debido al proceso de autoconsistencia. Esta oscilación causa también variaciones en la posición del nivel de Fermi, lo cual significa una variación en la carga total del sistema y no sólo en el estado de espín. En la figura 3.8.b se muestra la variación del nivel de Fermi en cada iteración y se puede notar que la variación de carga es mucho menos dramática que la variación de ocupación de espín.

El proceso de convergencia es bastante delicado puesto que los estados de superficie producen una banda muy estrecha en las cercanías del nivel de Fermi (ver parte superior figura 3.6.a), lo cual produce cambios en la carga total que dependen crucialmente de la precisión con que se calcula el nivel de Fermi, es decir el número de pasos en la integral sobre el plano complejo. Debido a estos problemas, el cálculo eventualmente cae en un estado oscilatorio estacionario, en el cual se vacía y se llena el orbital de superficie alternadamente totalmente. En la figura 3.8 (caso 1) se nota que el sistema trata de converger al estado en que ambos espines se encuentran llenos con $3/4$ de electrón por orbital alrededor de la iteración 8. Sin embargo, la convergencia total no se obtiene con una tolerancia del 1% antes de que aparezca el fenómeno oscilatorio antes mencionado. Los estados entre los cuales oscila la autoconsistencia corresponden a tener 0.91 electrones y 0.18 electrones en cada orbital respectivamente. Obviamente estas oscilaciones de carga están exageradas, puesto que son debidas a la falta de precisión en el proceso de convergencia. No obstante proveen de información cualitativa de los cambios en la autoenergía de los estados de ocupación múltiple en el enlace suelto. Los cambios mayores fueron detectados en los elementos diagonales de la matriz P y sólo apreciables en el orbital suelto mismo. ($P_{11}^{\uparrow}=0.91$, $P_{11}^{\downarrow}=0.18$). La variación de la carga de los enlaces posteriores en el sitio de la superficie es menor que el 1% y son mucho menores en los otros sitios. Las correlaciones intra atómicas en todos los sitios no varían más del 3% en ningún caso, y la variación interatómica (debida a K) varía menos que el 0,1%. Todos estos hechos nos permiten decir que los cambios fundamentales en un sitio con un enlace suelto se encuentran en la autoenergía de dicho enlace y todas las demás variaciones pueden despreciarse justificadamente.

Estamos conscientes que los cambios en las P_{11} (de 0.18 a 0.91) son exagerados, sin embargo, se pueden tomar como una aproximación adecuada a los cambios que provocaría la total convergencia de la autoconsistencia.

4) Los cambios en la autoenergía de un átomo con un enlace suelto en una superficie de energía pueden ser usados para simular los cambios que un centro Pb presentaría al ocupar el enlace suelto con 0,1 y 2 electrones (estados de ocupación múltiple). Al hacer esto directamente de los resultados anteriores, se estaría estudiando un límite superior en las perturbaciones producidas en el centro Pb debidas a diferencias de carga, ya que una autoconsistencia mejor determinada daría a los electrones mayor libertad para difundir su carga dentro del material, y disminuir la energía de correlación entre sus estados de ocupación múltiple. En la figura 3.9 se muestra la densidad de estados local en el centro Pb alrededor de la brecha del silicio para tres casos :

a) Calculada sin autoconsistencia poniendo la autoenergía del cristal del defecto igual a la autoenergía de un orbital de silicio en cualquier otra parte del cristal. El estado de defecto aparece localizado a 0.2 eV arriba del borde de valencia. Nótese que este resultado difiere del obtenido con un enlace suelto en la red de Bethe de silicio, caso en el que este estado aparece en la mitad de la banda (≈ 0.55 eV). Este hecho puede atribuirse a correlaciones en el espacio k bidimensional que no están presentes en la red de Bethe y enfatiza la importancia de incluir la bidimensionalidad en el estudio de este problema.

b) Calculada sin autoconsistencia pero modificando la autoenergía $U_H = U_H^0 + U(0.5)$ del orbital suelto al valor $U_H^0 + U(0.91)$, que predice el cálculo anterior y que simularía el estado de equilibrio del centro Pb con dos electrones en el orbital suelto, después de la autoconsistencia. Puede notarse que el estado localizado se ha corrido a 0.83 eV desde el borde de banda de valencia.

c) Calculada sin autoconsistencia pero modificando la autoenergía a $U_H^0 + U(0.18)$, lo cual produce que el estado localizado en la brecha se introduzca en la banda de valencia como una resonancia a -0.4 eV. Este estado representaría al centro Pb sin electrones después de la autoconsistencia.

La energía de correlación entre los estados de ocupación del centro Pb se obtuvo de 1.24 eV. Este valor es mayor que el experimental de 0.7 eV, lo cual es de esperarse debido a la falta de libertad en el acomodo de los electrones por imprecisión en el cálculo autoconsistente. Sería muy costoso aumentar la precisión en el programa de computación, y para los propósitos del presente estudio los resultados expuestos son suficientes. Nótese que la energía de correlación sin autoconsistencia sería del orden de U es decir de 3 eV, lo cual demuestra que el proceso autoconsistente mediante el cual los electrones pueden acomodarse en un estado de menor energía, es el proceso físico responsable de la existencia de estados de ocupación múltiple en la brecha del silicio, causados por el centro Pb.

La comparación con los resultados experimentales de EPR de Poindexter y Caplan et al (1983.a) sólo puede ser hecha en forma cualitativa y a la fecha no es claro que las diferentes señales que el defecto produce correspondan a la imagen simplista de dos estados simétricos en la brecha, como sucede con un enlace suelto

en silicio. Las interacciones entre los electrones en el centro Pb son mucho más complicadas, como queda demostrado en el presente trabajo. Son importantes las correlaciones a lo largo de la interfaz, tal y como lo demuestra la dispersión de los estados de superficie. Además la correlación con el óxido de silicio a través de los oxígenos puentes debe ser tomada en cuenta.

La presente teoría tiene la virtud de poder decidir cuales de estas correlaciones electrón-electrón son importantes y puede ser extendida para tomar en cuenta la correlación con los orbitales del material amorfo.

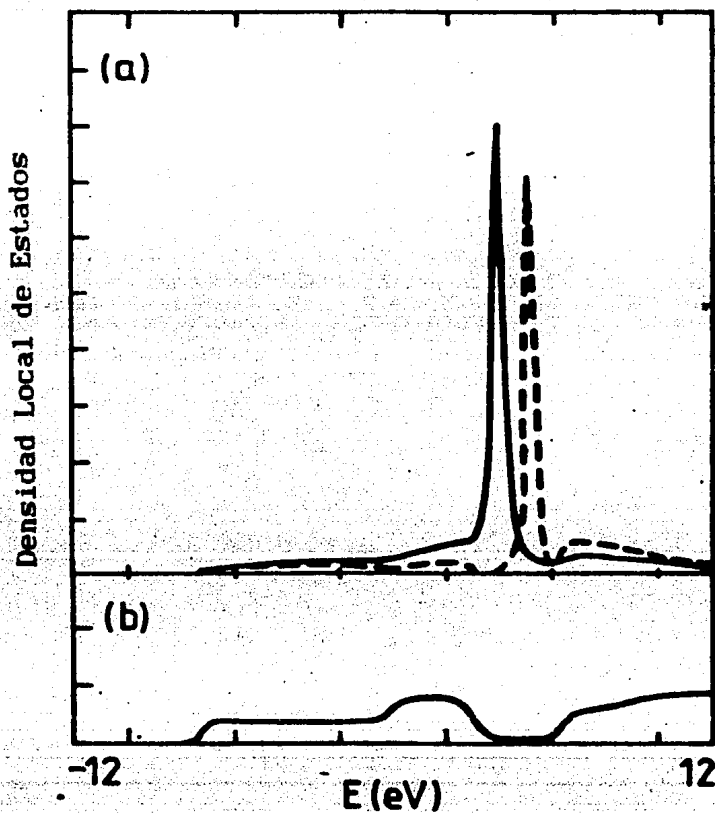


Figura 3.1

a) Densidad de estados local en un enlace suelto, simulado al cortar interacciones en la red de Bethe. La línea sólida representa σ_{\uparrow} y la línea punteada $\sigma_{\uparrow\downarrow}$ (doblemente ocupado). La parte imaginaria de la energía en el cálculo fué $\sim 10^{-1}$ eV.

b) Densidad de estados en el Interior.

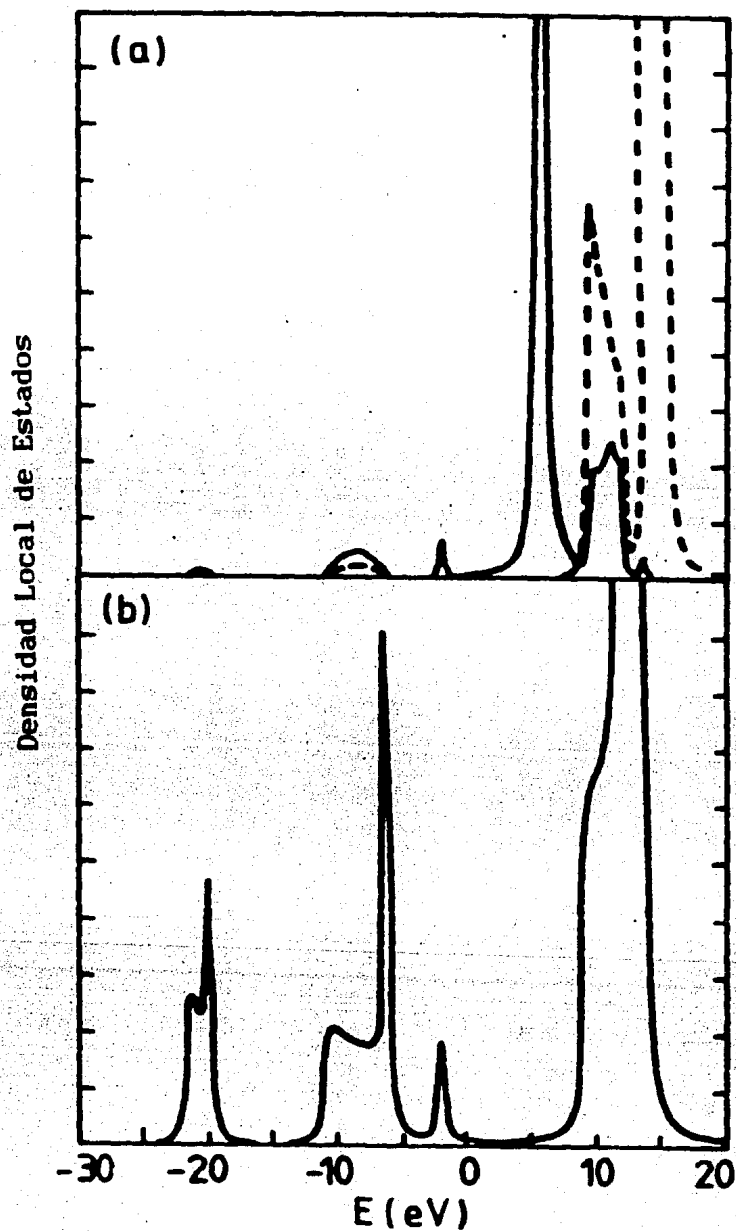


Figura 3.2

a) Densidad de estados local para σ^+ línea sólida y σ^- línea punteada . Para una red de Bethe del SiO₂.

b) Densidad de estados local en el interior.

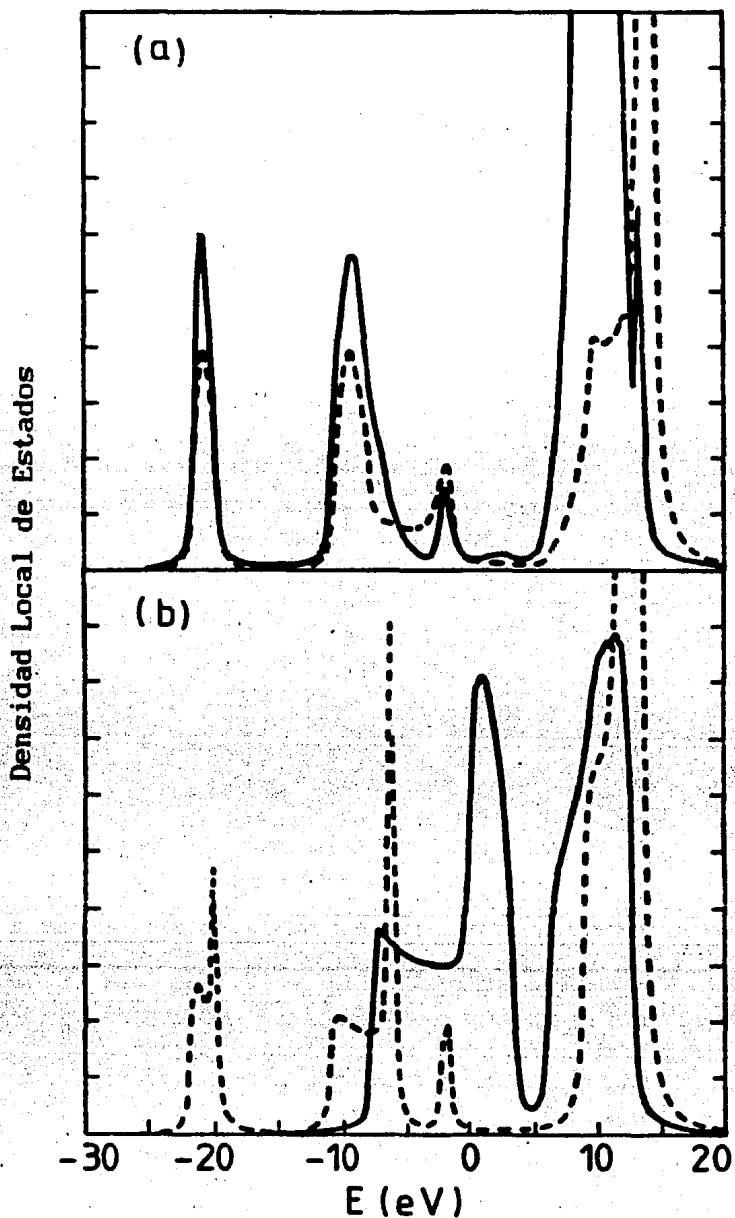


Figura 3.3

a) Densidad de estados local en los orbitales de Si cercanos a la interfaz Si-SiO₂ del lado del silicio (—) y del lado del SiO₂ (---).

b) Densidad de estados local en átomos de Si en capas lejanas a la interfaz, del lado del silicio (—) y del lado del SiO₂ (---).

○ Oxígeno
● Silicio

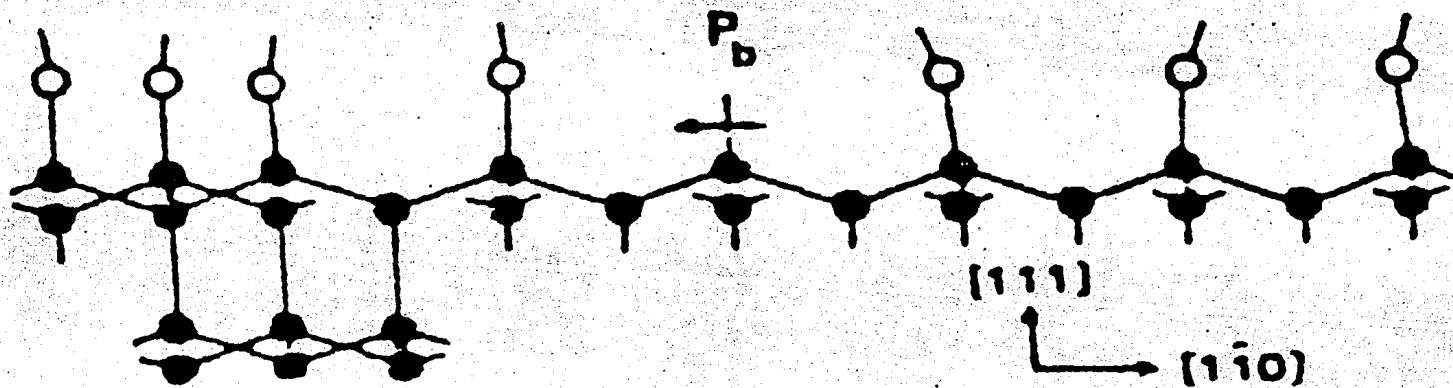


Figura 3.4

Representación gráfica de los diferentes enlaces que unen los planos en un cristal semi-infinito de silicio en la orientación $\langle 111 \rangle$.

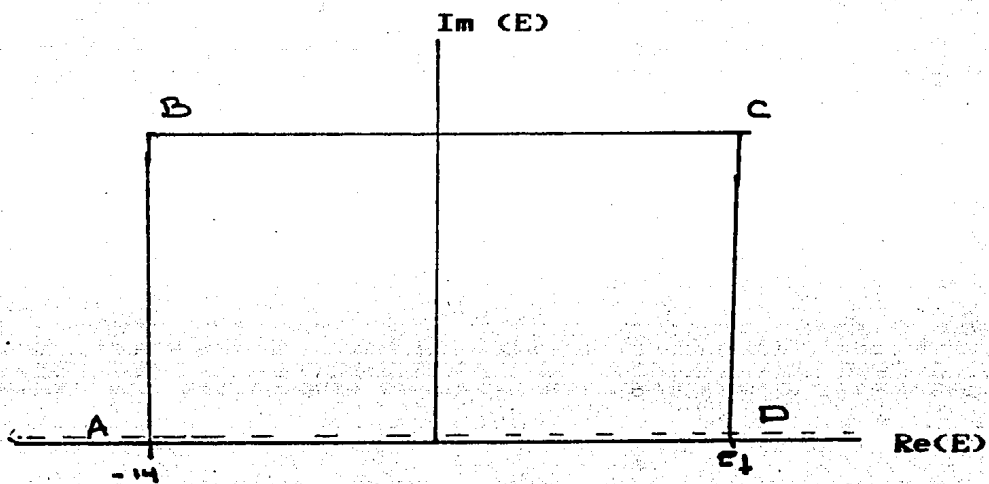


Figura 3.5

Definición del contorno de Integración sobre la Energía en el Plano Complejo.

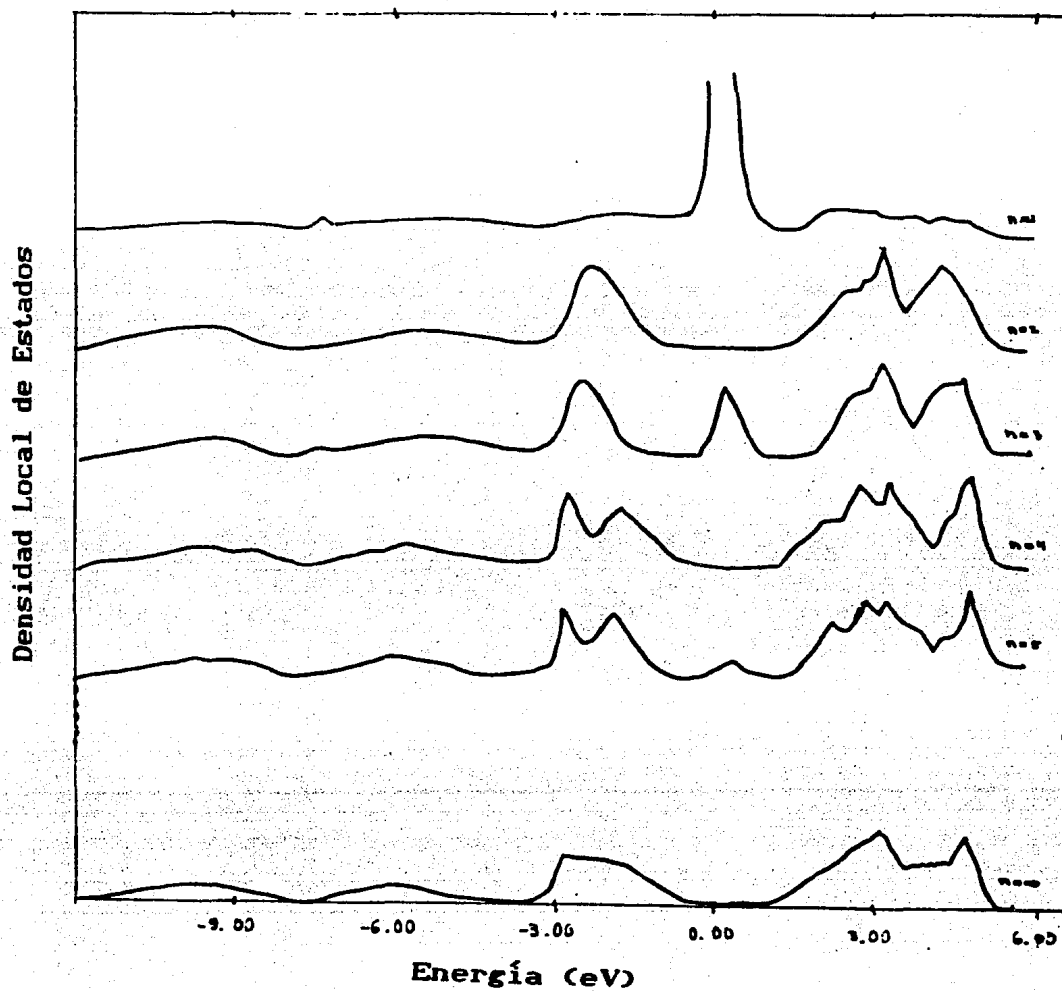


Figura 3.6.a

Densidad local de estados para el enlace 1 de cada capa del cristal, correspondiente a los parámetros que se muestran en la tabla A.1.

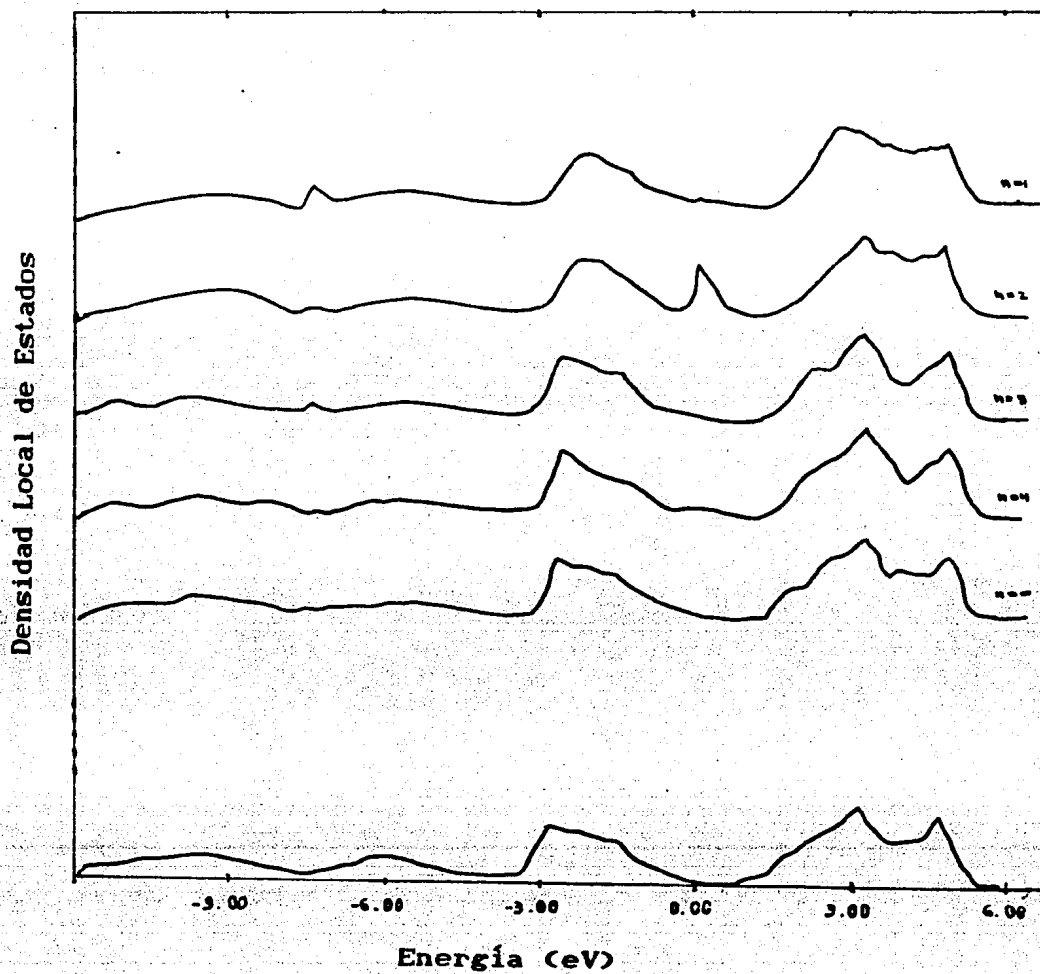


Figura 3.6.b

Densidad local de estados para el enlace 2 de cada capa del cristal, correspondiente a los parámetros que se muestran en la tabla A.1,

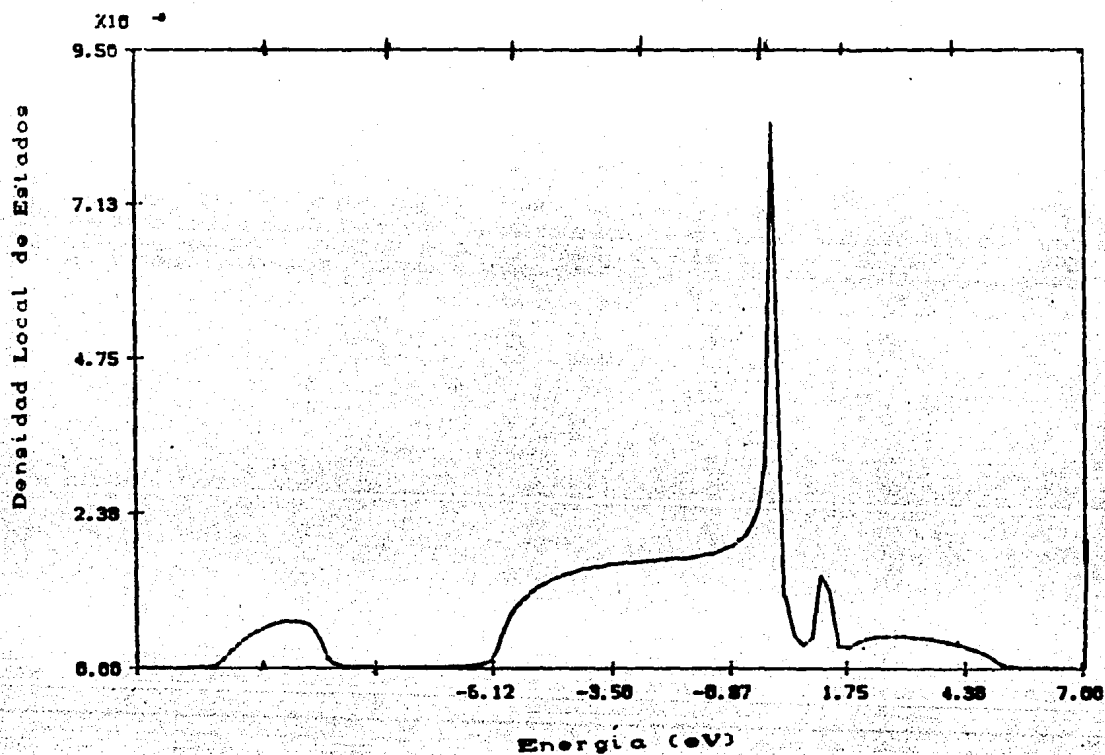


Figura 3.7

Densidad local de estados en la superficie para el punto Γ , correspondiente a los parámetros mostrados en la tabla A.1

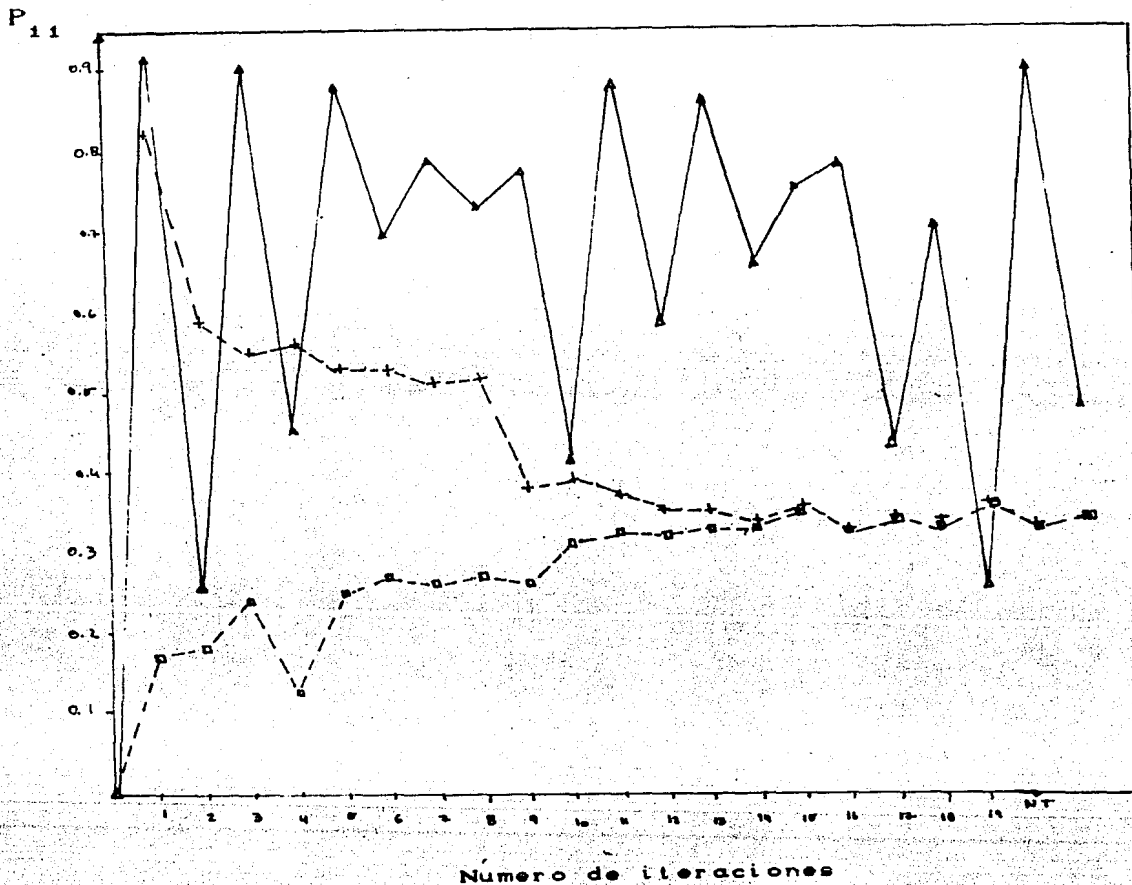


Figura 3.8.a

Variación de la densidad de carga P_{ii} para dos condiciones iniciales distintas :

- 1) densidad de espín 1=0, densidad de espín 2=0 (ambos espines Δ)
- 2) densidad de espín 1=1, densidad de espín 2=0 ($+=\sigma_+$, $\square=\sigma^+$)

Nótese que en el primer caso sólo se observa una onda de densidad de carga, mientras en el segundo además se observa una onda de densidad de espín, misma que desaparece a las pocas iteraciones, debido a la autoconsistencia

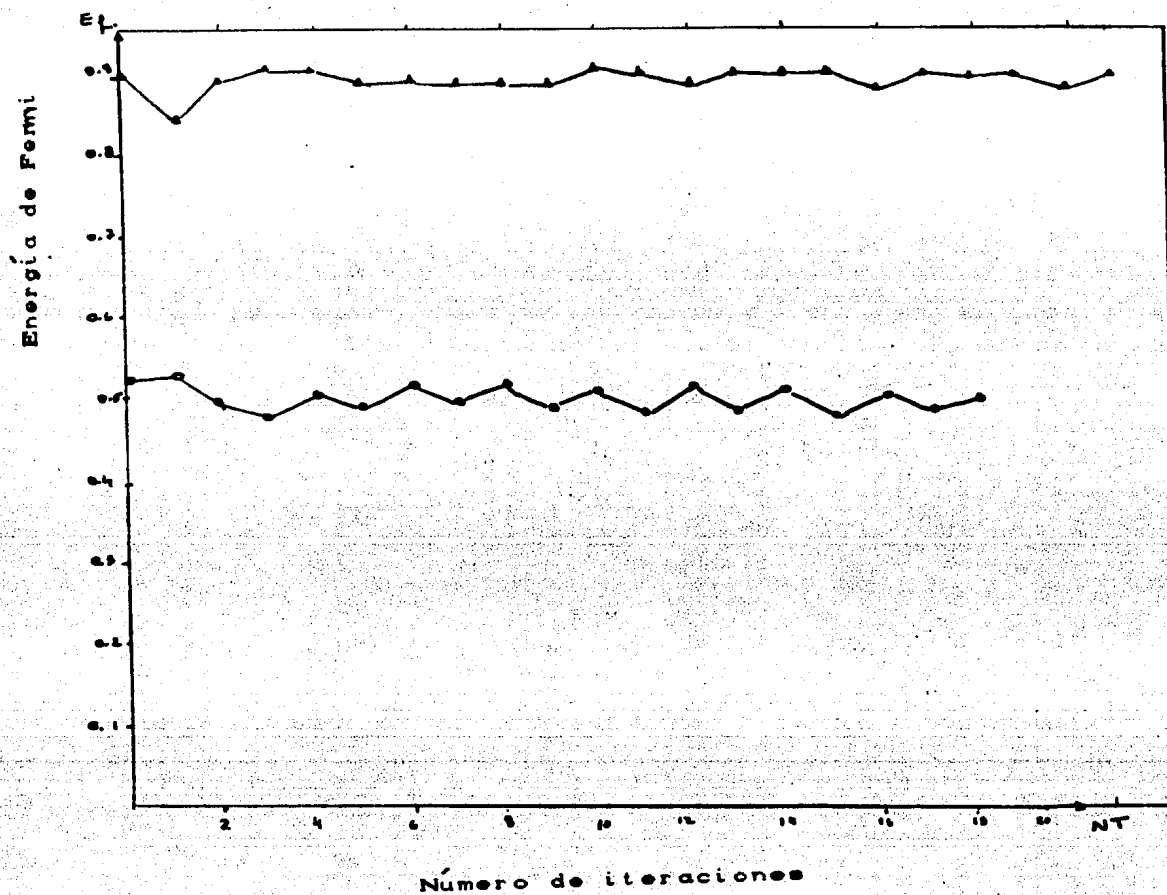


Figura 3.8.b

Variación del nivel de fermi con respecto a las iteraciones para los dos casos de la figura 3.8.a. A caso 1 , 0 caso 2.

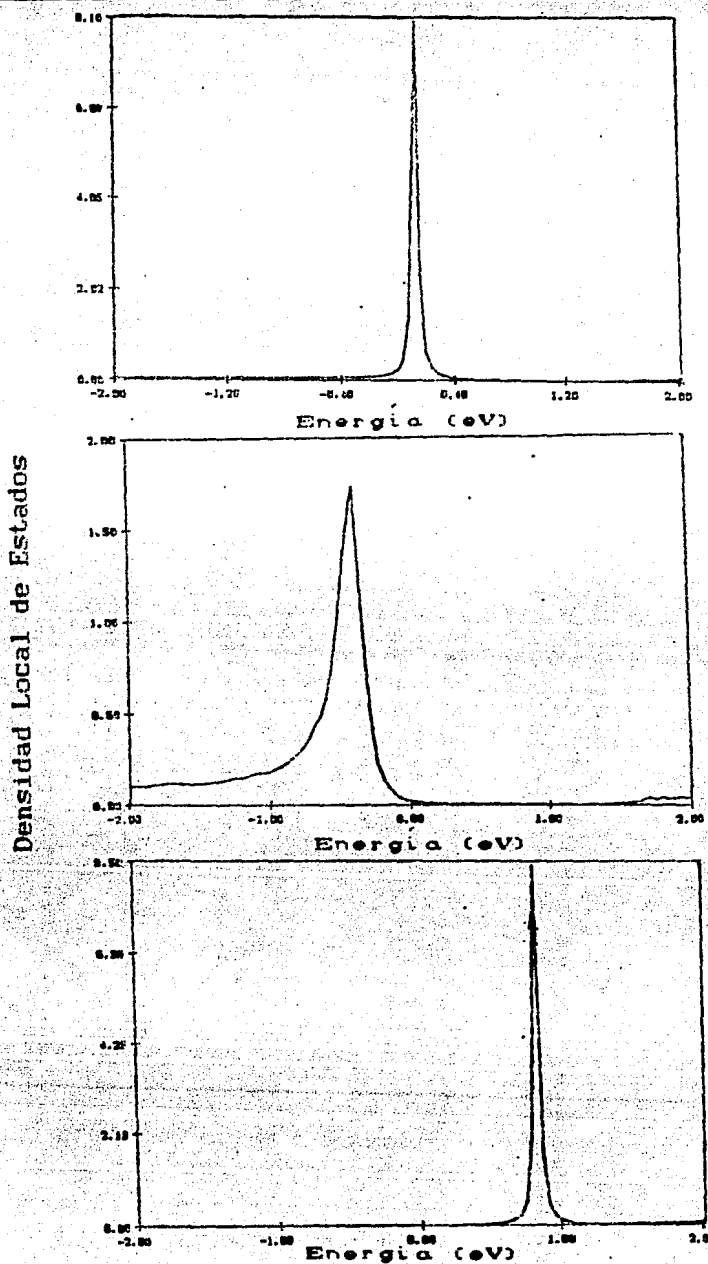


Figura 3.9.a

Densidad local de estados en la ligadura suelta (centro Pb) alrededor de la brecha de silicio

- a) Sin autoconsistencia y con la autoenergía U_H del defecto igual a U_H de un orbital de silicio en cualquier otro sitio.
- b) Sin autoconsistencia pero con U_H del defecto modificada al valor $U_H^0 + u(0.91)$
- c) Sin autoconsistencia pero con el valor de la autoenergía igual a $U_H^0 + u(0.18)$

Energía	Dens superficie				
	Dens interfaz				
Dens enlace suelto					
	Enlaces:	1	2	3	4
-2.00		0.053714	0.128915	0.128915	0.128915
		0.001500	0.116566	0.116566	0.116566
		0.063071	0.133411	0.133411	0.133411
-1.98		0.053710	0.127348	0.127348	0.127348
		0.001513	0.118906	0.118906	0.118906
		0.063227	0.130608	0.130608	0.130608

Tabla 3.1.a

Muestra los resultados numéricos del programa de Carrico (1985)

Energía	Dens superficie				
	Dens interfaz				
Dens enlace suelto					
	Enlaces:	1	2	3	4
-2.00		0.053685	0.128914	0.128914	0.128914
		0.001525	0.116592	0.116592	0.116592
		0.063018	0.133419	0.133419	0.133419
-1.98		0.053705	0.127633	0.127633	0.127633
		0.053623	0.128602	0.128602	0.128602
		0.063227	0.12988	0.12988	0.12988

Tabla 3.1.b

Resultados del programa mostrado en el apéndice B, nótese el acuerdo casi perfecto con los números de 3.1.a

CONCLUSIONES

He presentado un modelo teórico capaz de reproducir los aspectos físicos más relevantes del comportamiento electrónico del centro Pb en la interfaz c-Si(111)/a-SiO₂. Este modelo contiene diversas aproximaciones necesarias en las diferentes etapas del proceso, que son justificadas en detalle a priori y, en último término, por los resultados obtenidos.

Las conclusiones más relevantes son :

1) El complicado problema de un defecto puntual en un sistema compuesto de cristal y amorfo puede ser simulado con un hamiltoniano de amarre fuerte, en el cual los parámetros se modifican esencialmente por la correlación electrón-electrón de Hubbard.

2) El hamiltoniano de amarre fuerte que contiene sólo interacciones sp^3 a primeros vecinos basta para reproducir las bandas electrónicas en forma suficientemente precisa. El ajuste de los parámetros se hizo con cuidado de reproducir el carácter de los estados alrededor de la brecha del silicio en forma correcta, puesto que es en esta región en donde los efectos de un defecto como el centro Pb, son más importantes.

3) En este modelo se puede tratar el difícil problema de un cristal semi-infinito, que pierde la periodicidad, por una simple transformación que lo reduce a una cadena lineal semi-infinita en el espacio real. Las correlaciones paralelas a la superficie se pueden seguir tratando en forma exacta en el espacio k.

4) Los resultados muestran que los efectos de superficie no se propagan dentro del cristal una gran distancia, aún cuando se

permite más libertad a los electrones con la autoconsistencia.

5) La modificación más importante al romper un enlace de silicio es que cambia su autoenergía. Este cambio es prácticamente local en el orbital del defecto. El amarre de los orbitales no se modifica alrededor del defecto. Esto es importante puesto que estudios locales de cúmulos en este sistema pueden ser confiables.

6) Se demostró que la autoconsistencia produce estados de ocupación múltiple en la brecha, que un hamiltoniano de enlace fuerte es incapaz de reproducir. Podemos concluir que los estados observados experimentalmente tienen un origen más complicado que el de un enlace suelto en silicio.

7) Los resultados teóricos permiten predecir que si de alguna manera se pudiese restringir la correlación electrónica en la interfaz cristal-amorfo la brecha se limpiaría. Esto es importante desde el punto de vista tecnológico puesto que se aumentaría la eficiencia de los dispositivos electrónicos. El presente cálculo permite esta aseveración ya que la posición del estado de defecto dentro de la brecha varía enormemente con el reacomodo electrónico.

8) Los resultados del presente modelo se pueden mejorar y extender en diversas formas. En primer lugar la autoconsistencia se debe refinar haciendo un cálculo más preciso de la posición del nivel de Fermi ya sea integrando la densidad con un método más sofisticado o monitoreando la conservación de la carga electrónica en cada iteración, calculando la energía total y minimizando, como en cualquier cálculo de Hartree-Fock. En segundo lugar se puede extender la autoconsistencia a los átomos de oxígeno, que indudablemente afectan a la carga local del defecto. Ninguna de

estas modificaciones se justifican dentro del marco de este trabajo puesto que involucrarían un gran esfuerzo computacional y no añadirían ingredientes físicos fundamentales a las conclusiones ya obtenidas.

APENDICE A

Los parámetros de interacción entre los híbridos SP^3 pueden ser fácilmente relacionados con los parámetros de interacción entre orbitales s y P_x, P_y, P_z . Esto se puede hacer tomando los elementos de matriz del hamiltoniano entre orbitales sp^3 tal y como se muestran en la la figura 2.9, en la siguiente manera :

$$U_H = \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = \frac{1}{4}(E_s + 3E_p),$$

$$V_1 = \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = \frac{1}{4}(E_s - E_p),$$

$$V_2 = \langle \psi_1 | H | \psi_8 \rangle = \frac{1}{16}(V_{ss} - 3V_{xx} - 6V_{xy} - 6V_{sp}),$$

$$V_3 = \langle \psi_2 | H | \psi_8 \rangle = \frac{1}{16}(V_{ss} + V_{xx} + 2V_{xy} - 2V_{sp}),$$

$$V_4 = \langle \psi_2 | H | \psi_5 \rangle = \frac{1}{16}(V_{ss} + V_{xx} - 2V_{xy} + 2V_{sp}),$$

$$V_5 = \langle \psi_2 | H | \psi_7 \rangle = \frac{1}{16}(V_{ss} - 3V_{xx} + 2V_{xy} + 2V_{sp}),$$

A.1

Como se hace en D. J. Chadi y M. L. Cohen (1975). Para calcular los parámetros de interacción se ajustan ciertos puntos de simetría en la zona de Brillouin en donde la solución de las bandas es exacta; en particular los bordes de banda y los puntos de Van Hove. De (A.1) se puede plantear el determinante del sistema a fin de obtener por un lado valores para los parámetros de interacción están en la tabla A.1, y por otro el sistema de ecuaciones siguiente :

$$V_{ss} = V_2 + 6V_3 + 6V_4 + 3V_5$$

$$V_{xx} = -V_2 + 2V_3 + 2V_4 - 3V_5$$

$$V_{xy} = -V_2 + 2V_3 - 2V_4 + V_5$$

$$V_{sp} = -V_2 - 2V_3 + 2V_4 + V_5$$

A.2

Por otro lado tenemos las siguientes relaciones :

$$E_s = U_H + 3V_1$$

$$E_p = U_H - V_1$$

A. 3

Las soluciones exactas usadas para ajustar las bandas son :

$$E(\Gamma_1) = E_s + V_{ss},$$

$$E(\Gamma_2') = E_s - V_{ss},$$

$$E(\Gamma_{25}') = E_s + (E_p - E_s) + U_{xx} - V_{xx},$$

$$E(\Gamma_{15}) = E_s + (E_p - E_s) + U_{xx} + V_{xx},$$

A. 4

Y fueron obtenidas por J. C. Slater y G. F. Koster (1954) y posteriormente Chadi y Cohen (1975)

El término U_{xx} es idénticamente cero en nuestro caso por tratarse de un parámetro que involucra interacciones a segundos vecinos, lo cual se encuentra fuera de nuestra aproximación.

En este momento somos capaces de escribir la dependencia de la energía de las bandas en términos de los parámetros de interacción de la siguiente manera :

$$E(\Gamma_1) = E_s + V_{ss} = U_H + 3V_1 + V_2 + 6V_3 + 6V_4 + 3V_5$$

A. 5. a

$$E(\Gamma_2') = E_s - V_{ss} = U_H + 3V_1 - V_2 - 6V_3 - 6V_4 - 3V_5$$

A. 5. b

$$E(\Gamma_{25}') = E_s + (E_p - E_s) - V_{xx} = U_H - V_1 + V_2 - 2V_3 - 2V_4 + 3V_5$$

A. 5. c

$$E(\Gamma_{15}') = E_s + (E_p - E_s) + V_{xx} = U_H - V_1 - V_2 + 2V_3 + 2V_4 - 3V_5$$

A. 5. d

Estas energías representan los bordes de banda y ya que estos son los estados completamente coherentes, podemos comprobar si nuestros cálculos son correctos mediante un método gráfico muy simple que se ilustra en las figuras A.1, A.2, A.3 y A.4 basándonos en los parámetros de interacción sp^3 . La notación utilizada en las figuras consiste en marcar cada orbital con un símbolo que signifique el tipo de interacción con el orbital marcado con un 0 (cero), y el signo de la fase (+ ó -) de cada orbital.

Entonces denotemos las distintas interacciones por :

- | | |
|---------|---------|
| ○ U_H | □ V_3 |
| ▲ V_1 | ■ V_4 |
| △ V_2 | Σ V_5 |

$E(\Gamma_1)$

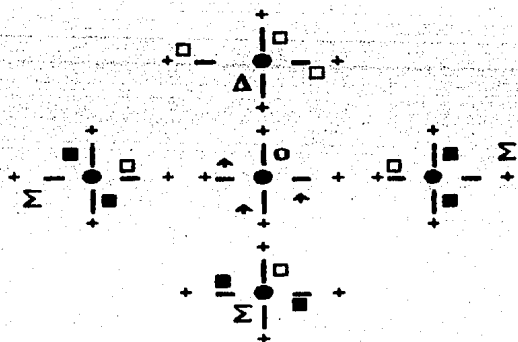


Figura A.1

Estado puro, s que corresponde a la ecuación A.5.a

Cuya energía es : $U_H + 3V_1 + V_2 + 6V_3 + 6V_4 + 3V_5$

- UH
- ↑ V1
- Δ V2
- V3
- V4
- Σ V5

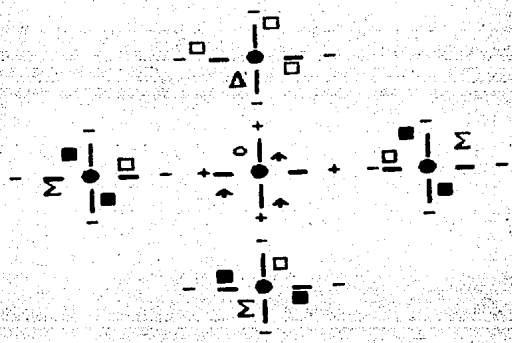


Figura A.2

Estado puro , s (doblemente degenerado). Corresponde a la ecuación
 A.5.b con energía : $U_H + 3V_1 - V_2 - 6V_3 - 6V_4 - 3V_5$

○ U _H	□ V ₃
↑ V ₁	■ V ₄
Δ V ₂	Σ V ₅



Figura A.3

Estado puro P, tres veces degenerado. Corresponde a la ecuación A.5.c cuya energía es : $U_H - V_1 + V_2 - 2V_3 - 2V_4 + 3V_5$

○ U _H	□ V ₃
↑ V ₁	■ V ₄
Δ V ₂	Σ V ₅

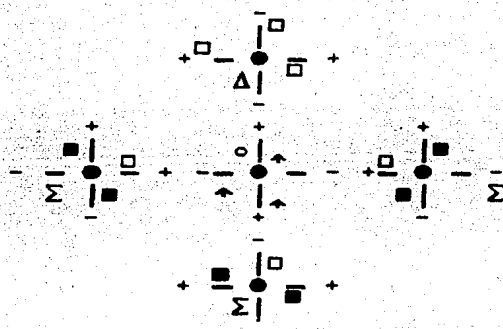


Figura A.4

Estado puro p (tres veces degenerado) que corresponde a la ecuación A.5.d Cuya energía es :

$$U_H - V_1 - V_2 + 2V_3 + 2V_4 - 3V_5$$

Si hacemos los cálculos tomando en cuenta los parámetros que se encuentran en la Tabla A.1 obtenemos los siguientes valores para las bandas :

$$E(\Gamma_1) = -12.168 \text{ eV}$$

$$E(\Gamma_2') = 1.088 \text{ eV}$$

$$E(\Gamma_{25}') = -0.012 \text{ eV}$$

$$E(\Gamma_{15}') = 1.772 \text{ eV}$$

A.6

que corresponden a los puntos A, B, C, D de la figura A.5. El borde superior de la banda de conducción se puede obtener a lo largo de la dirección $\Sigma = (2/a)(k, k, 0)$ cuya expresión general es la siguiente :

$$E(k) = E_s + (E_p - E_s) + U_{xx} \cos \pi k - (-V_{xx} \cos^2 \pi k - V_{xy} \sin^2 \pi k).$$

A.7

derivando esta expresión e igualando a cero se encuentra en donde estará el máximo ,

$$\frac{1}{\pi} \frac{\partial E(k)}{\partial k} = -U_{xx} \sin(\pi k) + 2V_{xx} \cos(\pi k) \sin(\pi k) - 2V_{xy} \sin(\pi k) \cos(\pi k)$$

A.8

Lo cual ocurre para cuando $k=1/2$.

Finalmente, el nivel de Fermi se encuentra restando $E(\Gamma_2')$ y $E(\Gamma_{25}')$ y dividiendo entre dos y nos da el valor

$$E_f = U_H + \frac{1}{2}(V_1 - 8V_3 - 8V_4)$$

A.9

Tabla A.1

lista de parámetros

UH	V1	V2	V3	V4	V5
-0.725	-1.605	-3.61	-0.428	-0.289	0.428

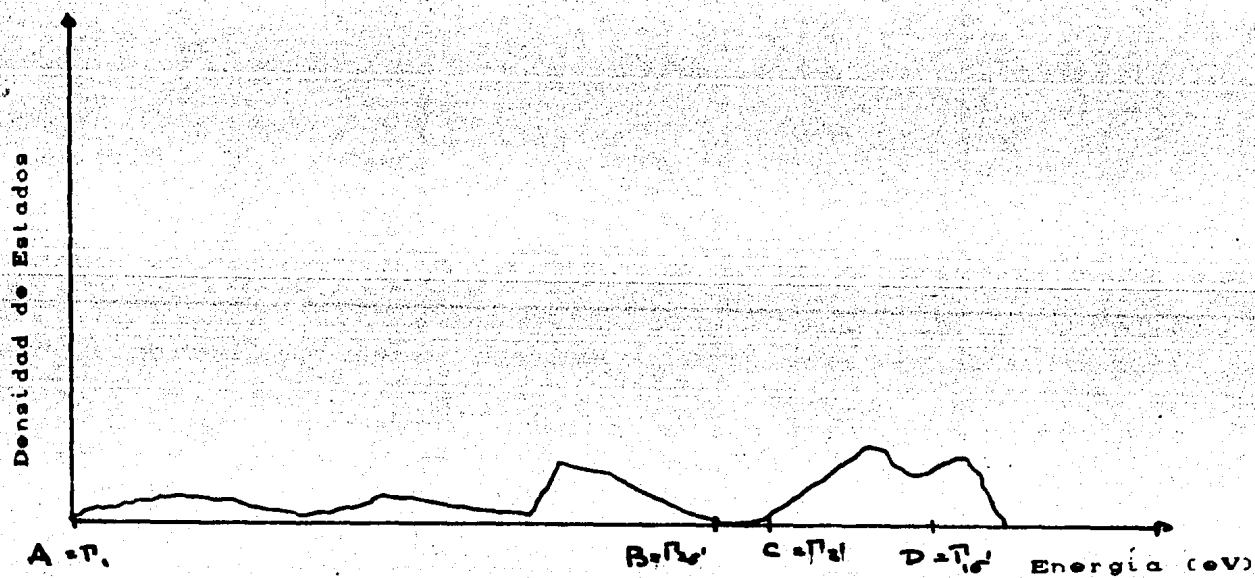


Figura A.5

Representación esquemática de los puntos A, B, C, D que señalan los bordes de las bandas.

APENDICE B

PROGRAMA DE COMPUTO

FILE: MARCEM1 (C7/20/87)

```

SRESET FREE
CFILE 6(KIND=DISK, FILETYPE=7, PROTECTION=SAVE)
FILE 4(KIND=DISK, FILETYPE=7, TITLE="DATA1")
FILE 5(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 7(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 8(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 9(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 26(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 10(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 11(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 12(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 13(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 14(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 15(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 16(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 17(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 18(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 19(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 20(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 21(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 22(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 23(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 24(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 25(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 27(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)
FILE 28(KIND=DISK, MAXRECSIZE=14, FILETYPE=7,
PROTECTION=SAVE)

```

C
C
C
C
C

XXXXXX PROGRAMA HARTREE-FOCK PARA SEMICRISTAL DE SILICIO XXXXX

LOS PARAMETROS REALES QUE DEBEN ESTAR EN EL FILE 4 ###
(MODIFICAR LA LINEA CALL LEER DE ACUERDO A LOS DATOS)

COMMON/INPUT/OMEI, FA, TOL, RIM, PASO1, FB, HU, HJ, HK, UHS1, VISIA,
V2, V3, V4, V5

C
C
C

OMEI Y OMEM SON LOS VALORES INICIAL Y FINAL DE LA ENERGIA
EJM ES LA PARTE IMAGINARIA MAXIMA DE E EN LA INTEGRACION
PASO1 Y PASO2 SON LOS PASOS EN LA INTEGRACION EN EL PLANO COMPL

UNHJWKISUV-LOS PARAMETROS DEL PROGRAMA EXTENDIDO SERVICIO CARRICO
TOL ES LA CONVERGENCIA PORCENTUAL EN TODA ITERACION

===== PARAMETROS ENTEROS =====

COMMON/INTE/UC/NE/ISET/IDOS/NNMAX
NE ES EL NUMERO DE CAPAS (SIEMPRE PAR)
ISET ES EL NUMERO DE ENERGIAS (=2, 64 PTOS.; =1, 15 PTOS.)
IDOS = ESCOJE LOS PUNTOS EN K (=1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256)
NNMAX ES EL NUMERO MAXIMO DE ITERACIONES PARA T

```
COMMON/COMMON/SUMAR/S2/S3/S4  
DIMENSION/FA(4,4),FC(4,4),FACT(10),EPL(2,2),DENSB(2),250)  
COMPLEX/AN(4,4),PPN(10),P(4,4),TU(2),PP(4,4),T(2),250)  
*R2/COMPLEX/S3(4,4),S4(4,4),OME(6),G(2),PASO  
COMPLEX/T(4,4),T2(4,4),T(4,4,12,2),CK(4,4,64,2),  
COMPLEX/S3(4,4,2),NS(4,4,2),S(4,4,2),STT(4,4,2),FI(4,4,2)  
COMPLEX/UF(4,4,2),U3(4,4,2),U2(4,4,2),AP(4,4,2),T(4,4,2)  
*R/COMPLEX/AF(4,4,2),A1(4,4,2),A2(4,4,2),A3(4,4,2),A4(4,4,2)  
COMPLEX/AC(4,4,2),CC(4,4,2),HOME(4,4,2),X1(4,4,2)  
*****
```

||||| LOS PARAMETROS SE LEEN DEL FILE 4 . OJD|||||
CALL LEER(13,3)

```
PI=ATAN(1)*4.  
R2=PI*(1-1/2)  
R3=PI*(1-1/3)  
R4=PI*(1-1/4)  
R5=PI*(1-1/5)  
R6=PI*(1-1/6)  
R7=PI*(1-1/7)  
R8=PI*(1-1/8)  
R9=PI*(1-1/9)
```

DEFINES SETS OF POINTS IN THE IRREDUCIBLE PART OF THE 2D BZ

```
DEL/DELY/EP1/SQR2/SQR3  
IF/ISSET/2/2/GO TO 678  
C(1)=1/1/9.  
C(2)=1/2/9.  
C(3)=1/3/9.  
C(4)=1/4/9.  
C(5)=1/5/9.  
C(6)=1/6/9.  
C(7)=1/7/9.  
C(8)=1/8/9.  
C(9)=1/9/9.  
C(10)=1/1/9.  
C(11)=1/2/9.
```



```

C1(1)=C1(1)+2./27:
C2(1)=C2(1)+4./27:
CONTINUE
DO 673 I=1,32
C1(I)=C1(I)+2./27:
C2(I)=C2(I)+4./27:
CONTINUE

```

```

674 DO 675 I=1,64
C1(I)=C1(I)-1./32:
C2(I)=C2(I)-1./32:
CONTINUE

```

```

C 675 IF(JK=LE=8.AND.=ISET=EQ=2) FACT=1./54:
NN=64
C *****

```

```

677 CONTINUE
SIG1=C
SIG2=C
T1=1.
T2=1.
SIG3=C
SIG4=C
SIG5=C
SIG6=C
SIG7=C
SIG8=C
T3=T1
T4=T2
T5=T3+T4
T6=T4+T5
T7=T5+T6
T8=T6+T7
T9=T7+T8
T10=T8+T9
T11=T9+T10
T12=T10+T11
T13=T11+T12
T14=T12+T13
T15=T13+T14
T16=T14+T15
T17=T15+T16
T18=T16+T17
T19=T17+T18
T20=T18+T19
T21=T19+T20
T22=T20+T21
T23=T21+T22
T24=T22+T23
T25=T23+T24
T26=T24+T25
T27=T25+T26
T28=T26+T27
T29=T27+T28
T30=T28+T29
T31=T29+T30
T32=T30+T31
T33=T31+T32
T34=T32+T33
T35=T33+T34
T36=T34+T35
T37=T35+T36
T38=T36+T37
T39=T37+T38
T40=T38+T39
T41=T39+T40
T42=T40+T41
T43=T41+T42
T44=T42+T43
T45=T43+T44
T46=T44+T45
T47=T45+T46
T48=T46+T47
T49=T47+T48
T50=T48+T49
T51=T49+T50
T52=T50+T51
T53=T51+T52
T54=T52+T53
T55=T53+T54
T56=T54+T55
T57=T55+T56
T58=T56+T57
T59=T57+T58
T60=T58+T59
T61=T59+T60
T62=T60+T61
T63=T61+T62
T64=T62+T63
T65=T63+T64
T66=T64+T65
T67=T65+T66
T68=T66+T67
T69=T67+T68
T70=T68+T69
T71=T69+T70
T72=T70+T71
T73=T71+T72
T74=T72+T73
T75=T73+T74
T76=T74+T75
T77=T75+T76
T78=T76+T77
T79=T77+T78
T80=T78+T79
T81=T79+T80
T82=T80+T81
T83=T81+T82
T84=T82+T83
T85=T83+T84
T86=T84+T85
T87=T85+T86
T88=T86+T87
T89=T87+T88
T90=T88+T89
T91=T89+T90
T92=T90+T91
T93=T91+T92
T94=T92+T93
T95=T93+T94
T96=T94+T95
T97=T95+T96
T98=T96+T97
T99=T97+T98
T100=T98+T99
T101=T99+T100
T102=T100+T101
T103=T101+T102
T104=T102+T103
T105=T103+T104
T106=T104+T105
T107=T105+T106
T108=T106+T107
T109=T107+T108
T110=T108+T109
T111=T109+T110
T112=T110+T111
T113=T111+T112
T114=T112+T113
T115=T113+T114
T116=T114+T115
T117=T115+T116
T118=T116+T117
T119=T117+T118
T120=T118+T119
T121=T119+T120
T122=T120+T121
T123=T121+T122
T124=T122+T123
T125=T123+T124
T126=T124+T125
T127=T125+T126
T128=T126+T127
T129=T127+T128
T130=T128+T129
T131=T129+T130
T132=T130+T131
T133=T131+T132
T134=T132+T133
T135=T133+T134
T136=T134+T135
T137=T135+T136
T138=T136+T137
T139=T137+T138
T140=T138+T139
T141=T139+T140
T142=T140+T141
T143=T141+T142
T144=T142+T143
T145=T143+T144
T146=T144+T145
T147=T145+T146
T148=T146+T147
T149=T147+T148
T150=T148+T149
T151=T149+T150
T152=T150+T151
T153=T151+T152
T154=T152+T153
T155=T153+T154
T156=T154+T155
T157=T155+T156
T158=T156+T157
T159=T157+T158
T160=T158+T159
T161=T159+T160
T162=T160+T161
T163=T161+T162
T164=T162+T163
T165=T163+T164
T166=T164+T165
T167=T165+T166
T168=T166+T167
T169=T167+T168
T170=T168+T169
T171=T169+T170
T172=T170+T171
T173=T171+T172
T174=T172+T173
T175=T173+T174
T176=T174+T175
T177=T175+T176
T178=T176+T177
T179=T177+T178
T180=T178+T179
T181=T179+T180
T182=T180+T181
T183=T181+T182
T184=T182+T183
T185=T183+T184
T186=T184+T185
T187=T185+T186
T188=T186+T187
T189=T187+T188
T190=T188+T189
T191=T189+T190
T192=T190+T191
T193=T191+T192
T194=T192+T193
T195=T193+T194
T196=T194+T195
T197=T195+T196
T198=T196+T197
T199=T197+T198
T200=T198+T199
T201=T199+T200
T202=T200+T201
T203=T201+T202
T204=T202+T203
T205=T203+T204
T206=T204+T205
T207=T205+T206
T208=T206+T207
T209=T207+T208
T210=T208+T209
T211=T209+T210
T212=T210+T211
T213=T211+T212
T214=T212+T213
T215=T213+T214
T216=T214+T215
T217=T215+T216
T218=T216+T217
T219=T217+T218
T220=T218+T219
T221=T219+T220
T222=T220+T221
T223=T221+T222
T224=T222+T223
T225=T223+T224
T226=T224+T225
T227=T225+T226
T228=T226+T227
T229=T227+T228
T230=T228+T229
T231=T229+T230
T232=T230+T231
T233=T231+T232
T234=T232+T233
T235=T233+T234
T236=T234+T235
T237=T235+T236
T238=T236+T237
T239=T237+T238
T240=T238+T239
T241=T239+T240
T242=T240+T241
T243=T241+T242
T244=T242+T243
T245=T243+T244
T246=T244+T245
T247=T245+T246
T248=T246+T247
T249=T247+T248
T250=T248+T249
T251=T249+T250
T252=T250+T251
T253=T251+T252
T254=T252+T253
T255=T253+T254
T256=T254+T255
T257=T255+T256
T258=T256+T257
T259=T257+T258
T260=T258+T259
T261=T259+T260
T262=T260+T261
T263=T261+T262
T264=T262+T263
T265=T263+T264
T266=T264+T265
T267=T265+T266
T268=T266+T267
T269=T267+T268
T270=T268+T269
T271=T269+T270
T272=T270+T271
T273=T271+T272
T274=T272+T273
T275=T273+T274
T276=T274+T275
T277=T275+T276
T278=T276+T277
T279=T277+T278
T280=T278+T279
T281=T279+T280
T282=T280+T281
T283=T281+T282
T284=T282+T283
T285=T283+T284
T286=T284+T285
T287=T285+T286
T288=T286+T287
T289=T287+T288
T290=T288+T289
T291=T289+T290
T292=T290+T291
T293=T291+T292
T294=T292+T293
T295=T293+T294
T296=T294+T295
T297=T295+T296
T298=T296+T297
T299=T297+T298
T300=T298+T299
T301=T299+T300
T302=T300+T301
T303=T301+T302
T304=T302+T303
T305=T303+T304
T306=T304+T305
T307=T305+T306
T308=T306+T307
T309=T307+T308
T310=T308+T309
T311=T309+T310
T312=T310+T311
T313=T311+T312
T314=T312+T313
T315=T313+T314
T316=T314+T315
T317=T315+T316
T318=T316+T317
T319=T317+T318
T320=T318+T319
T321=T319+T320
T322=T320+T321
T323=T321+T322
T324=T322+T323
T325=T323+T324
T326=T324+T325
T327=T325+T326
T328=T326+T327
T329=T327+T328
T330=T328+T329
T331=T329+T330
T332=T330+T331
T333=T331+T332
T334=T332+T333
T335=T333+T334
T336=T334+T335
T337=T335+T336
T338=T336+T337
T339=T337+T338
T340=T338+T339
T341=T339+T340
T342=T340+T341
T343=T341+T342
T344=T342+T343
T345=T343+T344
T346=T344+T345
T347=T345+T346
T348=T346+T347
T349=T347+T348
T350=T348+T349
T351=T349+T350
T352=T350+T351
T353=T351+T352
T354=T352+T353
T355=T353+T354
T356=T354+T355
T357=T355+T356
T358=T356+T357
T359=T357+T358
T360=T358+T359
T361=T359+T360
T362=T360+T361
T363=T361+T362
T364=T362+T363
T365=T363+T364
T366=T364+T365
T367=T365+T366
T368=T366+T367
T369=T367+T368
T370=T368+T369
T371=T369+T370
T372=T370+T371
T373=T371+T372
T374=T372+T373
T375=T373+T374
T376=T374+T375
T377=T375+T376
T378=T376+T377
T379=T377+T378
T380=T378+T379
T381=T379+T380
T382=T380+T381
T383=T381+T382
T384=T382+T383
T385=T383+T384
T386=T384+T385
T387=T385+T386
T388=T386+T387
T389=T387+T388
T390=T388+T389
T391=T389+T390
T392=T390+T391
T393=T391+T392
T394=T392+T393
T395=T393+T394
T396=T394+T395
T397=T395+T396
T398=T396+T397
T399=T397+T398
T400=T398+T399
T401=T399+T400
T402=T400+T401
T403=T401+T402
T404=T402+T403
T405=T403+T404
T406=T404+T405
T407=T405+T406
T408=T406+T407
T409=T407+T408
T410=T408+T409
T411=T409+T410
T412=T410+T411
T413=T411+T412
T414=T412+T413
T415=T413+T414
T416=T414+T415
T417=T415+T416
T418=T416+T417
T419=T417+T418
T420=T418+T419
T421=T419+T420
T422=T420+T421
T423=T421+T422
T424=T422+T423
T425=T423+T424
T426=T424+T425
T427=T425+T426
T428=T426+T427
T429=T427+T428
T430=T428+T429
T431=T429+T430
T432=T430+T431
T433=T431+T432
T434=T432+T433
T435=T433+T434
T436=T434+T435
T437=T435+T436
T438=T436+T437
T439=T437+T438
T440=T438+T439
T441=T439+T440
T442=T440+T441
T443=T441+T442
T444=T442+T443
T445=T443+T444
T446=T444+T445
T447=T445+T446
T448=T446+T447
T449=T447+T448
T450=T448+T449
T451=T449+T450
T452=T450+T451
T453=T451+T452
T454=T452+T453
T455=T453+T454
T456=T454+T455
T457=T455+T456
T458=T456+T457
T459=T457+T458
T460=T458+T459
T461=T459+T460
T462=T460+T461
T463=T461+T462
T464=T462+T463
T465=T463+T464
T466=T464+T465
T467=T465+T466
T468=T466+T467
T469=T467+T468
T470=T468+T469
T471=T469+T470
T472=T470+T471
T473=T471+T472
T474=T472+T473
T475=T473+T474
T476=T474+T475
T477=T475+T476
T478=T476+T477
T479=T477+T478
T480=T478+T479
T481=T479+T480
T482=T480+T481
T483=T481+T482
T484=T482+T483
T485=T483+T484
T486=T484+T485
T487=T485+T486
T488=T486+T487
T489=T487+T488
T490=T488+T489
T491=T489+T490
T492=T490+T491
T493=T491+T492
T494=T492+T493
T495=T493+T494
T496=T494+T495
T497=T495+T496
T498=T496+T497
T499=T497+T498
T500=T498+T499
T501=T499+T500
T502=T500+T501
T503=T501+T502
T504=T502+T503
T505=T503+T504
T506=T504+T505
T507=T505+T506
T508=T506+T507
T509=T507+T508
T510=T508+T509
T511=T509+T510
T512=T510+T511
T513=T511+T512
T514=T512+T513
T515=T513+T514
T516=T514+T515
T517=T515+T516
T518=T516+T517
T519=T517+T518
T520=T518+T519
T521=T519+T520
T522=T520+T521
T523=T521+T522
T524=T522+T523
T525=T523+T524
T526=T524+T525
T527=T525+T526
T528=T526+T527
T529=T527+T528
T530=T528+T529
T531=T529+T530
T532=T530+T531
T533=T531+T532
T534=T532+T533
T535=T533+T534
T536=T534+T535
T537=T535+T536
T538=T536+T537
T539=T537+T538
T540=T538+T539
T541=T539+T540
T542=T540+T541
T543=T541+T542
T544=T542+T543
T545=T543+T544
T546=T544+T545
T547=T545+T546
T548=T546+T547
T549=T547+T548
T550=T548+T549
T551=T549+T550
T552=T550+T551
T553=T551+T552
T554=T552+T553
T555=T553+T554
T556=T554+T555
T557=T555+T556
T558=T556+T557
T559=T557+T558
T560=T558+T559
T561=T559+T560
T562=T560+T561
T563=T561+T562
T564=T562+T563
T565=T563+T564
T566=T564+T565
T567=T565+T566
T568=T566+T567
T569=T567+T568
T570=T568+T569
T571=T569+T570
T572=T570+T571
T573=T571+T572
T574=T572+T573
T575=T573+T574
T576=T574+T575
T577=T575+T576
T578=T576+T577
T579=T577+T578
T580=T578+T579
T581=T579+T580
T582=T580+T581
T583=T581+T582
T584=T582+T583
T585=T583+T584
T586=T584+T585
T587=T585+T586
T588=T586+T587
T589=T587+T588
T590=T588+T589
T591=T589+T590
T592=T590+T591
T593=T591+T592
T594=T592+T593
T595=T593+T594
T596=T594+T595
T597=T595+T596
T598=T596+T597
T599=T597+T598
T600=T598+T599
T601=T599+T600
T602=T600+T601
T603=T601+T602
T604=T602+T603
T605=T603+T604
T606=T604+T605
T607=T605+T606
T608=T606+T607
T609=T607+T608
T610=T608+T609
T611=T609+T610
T612=T610+T611
T613=T611+T612
T614=T612+T613
T615=T613+T614
T616=T614+T615
T617=T615+T616
T618=T616+T617
T619=T617+T618
T620=T618+T619
T621=T619+T620
T622=T620+T621
T623=T621+T622
T624=T622+T623
T625=T623+T624
T626=T624+T625
T627=T625+T626
T628=T626+T627
T629=T627+T628
T630=T628+T629
T631=T629+T630
T632=T630+T631
T633=T631+T632
T634=T632+T633
T635=T633+T634
T636=T634+T635
T637=T635+T636
T638=T636+T637
T639=T637+T638
T640=T638+T639
T641=T639+T640
T642=T640+T641
T643=T641+T642
T644=T642+T643
T645=T643+T644
T646=T644+T645
T647=T645+T646
T648=T646+T647
T649=T647+T648
T650=T648+T649
T651=T649+T650
T652=T650+T651
T653=T651+T652
T654=T652+T653
T655=T653+T654
T656=T654+T655
T657=T655+T656
T658=T656+T657
T659=T657+T658
T660=T658+T659
T661=T659+T660
T662=T660+T661
T663=T661+T662
T664=T662+T663
T665=T663+T664
T666=T664+T665
T667=T665+T666
T668=T666+T667
T669=T667+T668
T670=T668+T669
T671=T669+T670
T672=T670+T671
T673=T671+T672
T674=T672+T673
T675=T673+T674
T676=T674+T675
T677=T675+T676
T678=T676+T677
T679=T677+T678
T680=T678+T679
T681=T679+T680
T682=T680+T681
T683=T681+T682
T684=T682+T683
T685=T683+T684
T686=T684+T685
T687=T685+T686
T688=T686+T687
T689=T687+T688
T690=T688+T689
T691=T689+T690
T692=T690+T691
T693=T691+T692
T694=T692+T693
T695=T693+T694
T696=T694+T695
T697=T695+T696
T698=T696+T697
T699=T697+T698
T700=T698+T699
T701=T699+T700
T702=T700+T701
T703=T701+T702
T704=T702+T703
T705=T703+T704
T706=T704+T705
T707=T705+T706
T708=T706+T707
T709=T707+T708
T710=T708+T709
T711=T709+T710
T712=T710+T711
T713=T711+T712
T714=T712+T713
T715=T713+T714
T716=T714+T715
T717=T715+T716
T718=T716+T717
T719=T717+T718
T720=T718+T719
T721=T719+T720
T722=T720+T721
T723=T721+T722
T724=T722+T723
T725=T723+T724
T726=T724+T725
T727=T725+T726
T728=T726+T727
T729=T727+T728
T730=T728+T729
T731=T729+T730
T732=T730+T731
T733=T731+T732
T734=T732+T733
T735=T733+T734
T736=T734+T735
T737=T735+T736
T738=T736+T737
T739=T737+T738
T740=T738+T739
T741=T739+T740
T742=T740+T741
T743=T741+T742
T744=T742+T743
T745=T743+T744
T746=T744+T745
T747=T745+T746
T748=T746+T747
T749=T747+T748
T750=T748+T749
T751=T749+T750
T752=T750+T751
T753=T751+T752
T754=T752+T753
T755=T753+T754
T756=T754+T755
T757=T755+T756
T758=T756+T757
T759=T757+T758
T760=T758+T759
T761=T759+T760
T762=T760+T761
T763=T761+T762
T764=T762+T763
T765=T763+T764
T766=T764+T765
T767=T765+T766
T768=T766+T767
T769=T767+T768
T770=T768+T769
T771=T769+T770
T772=T770+T771
T773=T771+T772
T774=T772+T773
T775=T773+T774
T776=T774+T775
T777=T775+T776
T778=T776+T777
T779=T777+T778
T780=T778+T779
T781=T779+T780
T782=T780+T781
T783=T781+T782
T784=T782+T783
T785=T783+T784
T786=T784+T785
T787=T785+T786
T788=T786+T787
T789=T787+T788
T790=T788+T789
T791=T789+T790
T792=T790+T791
T793=T791+T792
T794=T792+T793
T795=T793+T794
T796=T794+T795
T797=T795+T796
T798=T796+T797
T799=T797+T798
T800=T798+T799
T801=T799+T800
T802=T800+T801
T803=T801+T802
T804=T802+T803
T805=T803+T804
T806=T804+T805
T807=T805+T806
T808=T806+T807
T809=T807+T808
T810=T808+T809
T811=T809+T810
T812=T810+T811
T813=T811+T812
T814=T812+T813
T815=T813+T814
T816=T814+T815
T817=T815+T816
T818=T816+T817
T819=T817+T818
T820=T818+T819
T821=T819+T820
T822=T820+T821
T823=T821+T822
T824=T822+T823
T825=T823+T824
T826=T824+T825
T827=T825+T826
T828=T826+T827
T829=T827+T828
T830=T828+T829
T831=T829+T830
T832=T830+T831
T833=T831+T832
T834=T832+T833
T835=T833+T834
T836=T834+T835
T837=T835+T836
T838=T836+T837
T839=T837+T838
T840=T838+T839
T841=T839+T840
T842=T840+T841
T843=T841+T842
T844=T842+T843
T845=T843+T844
T846=T844+T845
T847=T845+T846
T848=T846+T847
T849=T847+T848
T850=T848+T849
T851=T849+T850
T852=T850+T851
T853=T851+T852
T854=T852+T853
T855=T853+T854
T856=T854+T855
T857=T855+T856
T858=T856+T857
T859=T857+T858
T860=T858+T859
T861=T859+T860
T862=T860+T861
T863=T861+T862
T864=T862+T863
T865=T863+T864
T866=T864+T865
T867=T865+T866
T868=T866+T867
T869=T867+T868
T870=T868+T869
T871=T869+T870
T872=T870+T871
T873=T871+T872
T874=T872+T873
T875=T873+T874
T876=T874+T875
T877=T875+T876
T878=T876+T877
T879=T877+T878
T880=T878+T879
T881=T879+T880
T882=T880+T881
T883=T881+T882
T884=T882+T883
T
```



```

PASAOR=OME*(NEM-J*E1)/(NEM-1)
799 CONTINUE
OPE=CMPLEX(OMEI,-PASOI)
CONTINUE
IF(CINT=2) GOTO 671
IF(CINT=3) GOTO 671
IF(CINT=4) GOTO 672
OME=OME+AIM
PASO=AIM
IF(AIMAS(OME).GE.(IM)INT=2
GO TO 673
670 OPE=OME+PASOR
PASO=CMPLEX(PASOR,(I)
IF(REAL(OME).GE.(NEM)INT=3
GO TO 573
671 OME=OME-AIM
PASO=-AIM
IF(AIMAS(OME).LE.(PASOI)GOTO 671
GO TO 673
672 EPL(NE)=DVEI+(NE-1)*DEL2.)
OME=CMPLEX(EPL(NE),DEL2.)
673 CONTINUE
      DEFINE LA MATRIZ DE ENERGIA NOME -----
      CALL MATRICE(NOME,4)
      ?????????????? INICIALIZA LAS G(N) Y G1????????????????
      DC 22 I=1,NC
      DO 22 J=1,NC
      G1(I,J)=(G1,I,J)
      DO 22 K=1,2
      DO 22 L=1,2
      G(K,L,I,J)=(G(K,L,I,J)
      ?????????????????????????????????????????????????????????????
      DEFINE LAS INTERACCIONES AL INFINITO -----
      CALL COPY(A,NC,AC)
      CALL SUB(NOME,AC,X1,4)
      -----
      CMPIEZA EL LOOP EN K
      -----
      DC 177 JK=1,NN
      INDI=1
      CALL INTCK(I,K,JK,PN,NC,F)
      CALL INTB(I,K,PN,NC,B,A1,F)
      DO 177 I=1,4
      DO 177 J=1,4
      DO 177 K=1,2
      CC(I,J,K)=CONJG(CC(J,I,K))
      FC(I,J,K)=(C(I,J,K))
      FC(I,J,K)=(C(I,J,K))
      CONTINUE
      CALL MULT(F1,CC,A1,4)
      CALL SUB(X1,A1,A2,4)
      CALL INVERS(A2,4)
      CALL MULT(A2,A1,A3,4)
      CALL MULT(A1,A3,A4,4)
      CALL SUB(X1,A4,A3,2)
      CALL INVERS(A3,4)

```

33C

CCUTSUEXX

CCCCC

CALCULA TODAS LAS Q'S

```

CALL COPY(A1, A2, A3, A4)
CALL INTCK(CHK, JK, PH, 1, C)
CALL TRACON(CC, CC, 1, 4)
CALL MULT(CAL, CC, 1, 4)
CALL COPY(A1, A2, A3, A4)
CALL SUB(CAL, ME, A3, A4)
CALL SUB(CAL, ME, A3, A4)
CALL INVER(S, A1, A2, 4)
CALL INTB(HK, PH, 2, B, A1)
CALL INCOPY(A1, A2, A3, A4)
CALL SUB(CAL, ME, A3, A4)
CALL INTCK(CHK, JK, PH, 3, C)
CALL TRACON(CC, CC)
CALL COPY(CAL, S, A1, 4)
CALL MULT(CAL, S, A1, 4)
CALL SUB(CAL, S, A1, 4)
CALL INVER(S, A1, A2, 4)
CALL INCOPY(A1, A2, A3, A4)
CALL COPY(A1, A2, A3, A4)
CALL SUB(CAL, ME, A3, A4)
CALL COPY(A1, A2, A3, A4)
CALL MULT(A1, A2, A3, A4)
CALL SUB(CAL, ME, A3, A4)
CALL INVER(S, A1, A2, 4)
CALL INTB(HK, PH, 4, B, A1)
CALL MULT(A1, A2, A3, A4)
CALL INCOPY(A1, A2, A3, A4)

```

CCCCC

#####

CALCULA TODAS LAS G(K)

```

CALL COPY(T2, 2, A1)
CALL INTCK(CHK, JK, PH, 1, C)
CALL TRACON(CC, CC, 1, 4)
CALL MULT(CAL, CC, 1, 4)
CALL COPY(A1, A2, A3, A4)
CALL SUB(CAL, ME, A3, A4)
CALL SUB(CAL, ME, A3, A4)
CALL INVER(S, A1, A2, 4)
CALL COPY(A1, A2, A3, A4)
CALL ADD(CAL, A1, A2, A1, 4)
CALL INCOPY(A1, A2, A3, A4)
CALL MULT(A1, A2, A3, A4)

```



```

IF (UT = RI, 30) GO TO 36
DELTA = L = 1, 4
PP(K,L,I,J) = ABS((P(K,L,I,J) - PP(K,L,I,J)) / PP(K,L,I,J))
33 CONTINUE
GO TO 37
35 INTENT + 1
OPEN (27)
WRITE (2, *) "ENERGIA DE FERMI", OMEGA
DO 38 I = 1, NC
CALL SUBCR(P, AD, I)
DO 38 J = 1, NC
PPN(I,J) = P(I,J)
WRITE (2, *) P(I,J) = "I, J, PPN(I, J)"
WRITE (2, *) P(I,J)
CALL DEBUG(A, J)
DO 38 K = 1, 2
DO 38 L = 1, 4
PP(K,L,I,J) = P(K,L,I,J)
38 WRITE (2, *) P(K,L,I,J)
WRITE (2, *) P(K,L,I,J)
WRITE (2, *) P(K,L,I,J)
WRITE (2, *) P(K,L,I,J)
36 WRITE (6, *) "NO CONVERGED + REER ????"
WRITE (6, *) "ENERGIA = OMEGA"
WRITE (6, *) "DIFERENCIAL = DELTA"
GO TO 45
37 WRITE (6, *) "YA ACABAMOS!!!!!!!!!!!!!!"
DO 39 I = 1, NC
DO 39 J = 1, NC
DO 39 K = 1, 2
DO 39 L = 1, 4
CALL SUBCR(P, AD, I)
WRITE (2, *) P(I,J) = "I, J, P"
CALL DEBUG(A, J)
39 CONTINUE
WRITE (2, *) "FIN DE EQ. 2" GO TO 45
GO TO 799
45 STOP
END

```

C
C
C

***** SUBROUTINAS PARA MARCELO *****


```

SUBROUTINE ADD(A,B,I)
COMPLEX A(ID,ID,2), B(ID,ID,2), C(ID,ID,2)
DO 4 I = 1, ID
DO 4 J = 1, ID
DO 4 K = 1, 2
C(I,J,K) = A(I,J,K) + B(I,J,K)
RETURN
END

```

C
C
C

```

SUBROUTINE EQ(A,B,I)
COMPLEX A(ID,ID,2), B(ID,ID,2)
DO 54 I = 1, ID
DO 54 J = 1, ID
DO 54 K = 1, 2

```

```
54 RETURN K)=A(I,J,K)
END
```

CCCC

```
233 SUBROUTINE EQV(A,B,MU,N)
REAL X(N),Y(N),Z(N)
DO I=1,N
A(I)=B(MU,I)
END
```

CCCC

```
SUBROUTINE COMP(A,B,IC,ID,TOL)
COMPLEX X A(ID,ID,2),B(ID,ID,2)
REAL Y,Z
DO I=1,ID
DO J=1,ID
DO K=1,2
IF (B(I,J,K) .EQ. 0) GO TO 55
D=CABS(A(I,J,K)-B(I,J,K))
X=CABS(B(I,J,K))
Y=D/(X*TOL)
IF (Y.GT.1.) GO TO 56
```

CCCC

IF Y.GT.1. THE SUBROUTINE RETURNS IC=C THERE IS NO CONVERGENCY
IF AFTER TESTING ALL NONZERO ELEMENTS Y.NGT.1, IC=1 IS RETURNED
AND THE ITERATION HAS CONVERGED, WITHIN TOL.

```
55 CONTINUE
IC=1
GO TO 57
56 IC=C
57 RETURN
END
```

CCCC

```
58 SUBROUTINE MATR(X,C,ID)
COMPLEX X C(ID,ID,2),X
DO I=1,ID
DO J=1,ID
DO K=1,2
C(I,J,K)=X(I,K)
END
```

CCCC

```
153 SUBROUTINE MULT(A,B,C,ID)
COMPLEX X A(ID,ID,2),B(ID,ID,2),C(ID,ID,2)
DO I=1,ID
DO J=1,ID
DO K=1,2
C(I,J,K)=A(I,J,K)
```



```

      DO 51 J=1,IB
      DO 52 K=1,IB
      DO 53 L=1,IB
51  C(I,J,L)=A(I,K,L)*B(K,J,L)+C(I,J,L)
      RETURN
      END

```

CCCC

```

      SUBROUTINE SUB(A,B,C,ID)
      COMPLEX A(ID,IB,2),B(ID,IB,2),C(ID,IB,2)
      DO 51 J=1,IB
      DO 52 K=1,IB
51  C(I,J,K)=A(I,J,K)-B(I,J,K)
      RETURN
      END

```

CCCCCCCC

```

      SUBROUTINE INVERS(A,N)
      COMPLEX A(N,N,2),X(2)
      DO 4 I=1,N
      DO 4 KK=1,N
      X(KK)=A(I,I,KK)
      A(I,I,KK)=(1./X(KK))
1  DO 4 J=1,N
      A(J,I,KK)=A(J,I,KK)/X(KK)
      DO 4 K=1,N
      IF(K-I) 2,4,2
      X(KK)=A(I,K,KK)
      A(I,K,KK)=(C..)
      DO 3 J=1,N
      A(J,K,KK)=A(J,K,KK)-A(J,I,KK)*X(KK)
      CONTINUE
4  CONTINUE
5  RETURN
      END

```

CC

```

      SUBROUTINE DEBUG(A,KK)
      COMPLEX A(4,4,2)
      DO 1 I=1,4
      WRITE(6,100)(REAL(A(I,J,KK)),J=1,4)
      WRITE(6,101)(AIMAG(A(I,K,KK)),K=1,4)
      WRITE(6,102)-----
1  CONTINUE
      WRITE(6,20)
      FORMAT(1X,4(E3.2,1X))
      FORMAT(1X,4(F11.4))
      FORMAT(1X,77)
      RETURN
      END

```

CC

```

      SUBROUTINE TRACON(A,B)
      COMPLEX A(4,4,2),B(4,4,2)
      DO 1 I=1,4

```


RETURN

```
C
C
SUBROUTINE UNAK(JK,C)
COMMON/CK/CK(4,4,64,2),C(4,4,2)
COMPLEX CK
DO 1 I=1,4
DO 1 J=1,4
DO 1 K=1,4
C(I,J,K)=CK(I,J,JK,K)
RETURN
END
```

```
C
C
SUBROUTINE COPY(A,N,B)
COMPLEX A(4,4,10,2),B(4,4,2)
DO 1 I=1,4
DO 1 J=1,4
DO 1 K=1,2
B(I,J,K)=A(I,J,N,K)
RETURN
END
```

```
C
C
SUBROUTINE INCOPY(A,N,B)
COMPLEX A(4,4,10,2),B(4,4,10,2)
DO 1 I=1,4
DO 1 J=1,4
DO 1 K=1,10
B(I,J,K)=A(I,J,K)
RETURN
END
```

```
C
C
SUBROUTINE INTCK(H,JK,P,N,C)
COMMON/SUMAK/S1,S2,S3,S4
COMPLEX C(4,4,10,2),S1,S2,S3,S4
DIMENSION P(10,2)
DO 1 I=1,10
P(I,1)=S1
P(I,2)=S4
CALL UNAK(JK,C)
DO 1 J=1,4
DO 1 I=1,10
C(J,J,I)=H*P(N,I)*S(J)
RETURN
END
```

```
C
C
SUBROUTINE INTB(H,P,N,B,A)
DIMENSION P(10,2)
COMPLEX B(4,4,2),A(4,4,2)
CALL UNAK(B,A)
DO 1 I=1,10
B(1,1,I)=B(1,1,I)+H*P(N,I)
RETURN
END
SUBROUTINE MP(A,F)
COMPLEX A(4,4,2)
DO 1 I=1,4
```

```

1 BB 1 K=I
RETURN (K)=A(I,J,K)*F
END
SUBROUTINE FC(A,D,N)
DO I=1,N
DO J=1,N
DO K=1,N
FC(A,D,I,J,K)
END DO
END DO
END DO
RETURN (K)=COMPLX(A(I,J,N,K),F.D)
END

```

DATA00 (04/26/87)

DATOS PARA SI 111

CM E1	11.14
FM 2	1.5
TE 3	1.5
PA 4	1.5
SO 5	1.5
FB 6	1.5
U 7	1.5
UH 8	1.5
SI 9	1.5
SA 10	1.5
V 11	1.5
V 12	1.5
V 13	1.5
V 14	1.5
V 15	1.5
V 16	1.5
V 17	1.5
V 18	1.5
V 19	1.5
V 20	1.5
NE 21	1.5
SET 22	1.5
DO 23	1.5
MAX 24	1.5

BIBLIOGRAFIA

Appelbaum J. A. , D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett. 31, 106 (1973)

Barrio R. A, J. Tagüena, E. Martinez, F. Yndurain J. of Non Chrys. Sol 72 181 (1985)

Barrio R. A KINAM 5 337 (1983)

Barrio R. A, R. J. Elliott, A. S. Carrico, Phys. Rev. B. 34 879 (1986)

Bloch Z. Physik 52 555 (1928)

Brodsky M. H "Amorphous Semiconductors". ed Springer-Verlag (1979) pp. 3

Brower K. L "In Nuclear and Resonance Spectroscopies Appl to Material Science" ed E. N Kaufmann North Hollan N. Y 1981 pp. 71

Brower K. L, Appl. Phys. Lett. 43 112 (1983)

Carrico A. S. , R. J. Elliott, R. A. Barrio, Phys. Rev. B. 34 872 (1986)

Carrico A. S. Tesis doctoral Universidad de Oxford (1985)

Chadi D. J. , M. L. Cohen, Phys. Stat. Sol (b) 68, 405 (1975)

Caplan P. J et al J. Appl Phys 50 5847 (1979)

Stefano Di J. Vac. Sci. Technol. 13, 856 (1976)

Doniach S. , E. H. Sondheimer " Greens Functions for Solid State Physicists." ed. por W. A. Benjamin Inc. 1974

Economow E.N. Greens Functions in Quantum Physics
Springer-Verlag (1983)

Edwards A.W. J. Electronic Materials 14a 491 (1986)

Edwards A. J. J. of Electronic Materials (1984)

Elliott R. J. J. A. Krumhansl, P. L. Leath, Rev. Mod Phys 46, 465 (1974)

Fowler W. B., R. J. Elliott, Phys Rev B. 34, 5525 (1986)

Gilbert T. L. et al Phys Rev. B. 8 , 5988 (1973)

Guy "Fundamentos de la Ciencia de Materiales", ed. Mc/Graw Hill
(1975)

Ibach H, J. E. Rowe Phys. Rev B. 10, 710 (1974-a)

Ibach H, J. E. Rowe, Surf. Sci. 43, 481 (1974-b)

Johnson N. M., D. K Biegelsen" In The Physics of MOS" ed Lucovsky
Pergamonn N. Y. (1980) pp 311

Johnson N. M., D. K Biegelsen et al Appl Phys Lett 43 563 (1983)

Kittel C, "Introduction to Solid State Physics". ed John Wiley
(1968)

M. L. Lanoo, G. Allan, Solid State comm. 28, 733 (1978)

Laughlin R. B., MIS Gordon Conference, Tilton, N. H. (1980)

Laughlin R. B., J. D Joannopoulos, Phys. Rev. B 21 5733 (1980)

Laughlin R. B, J. D. Joannopoulos D. J. Chadi, in the Physics of SiO₂ and its Interface Ed. Pergamon, New York (1978) cap 6 pp 321.

León E.G López Física de los Cristales (1984)

Martínez E.D. tesis doctoral Universidad Autónoma de Madrid (1982)

Martínez E., F. Yndurain, Phys. Rev. (1982) pre-print

Mc Kelvey "Física del estado Sólido y de Semiconductores" Limusa (1980) pp. 255

Nicollian E.H, J.R. Brews" MOS (metal oxide semiconductor) Physics and technology" Wiley interscience Pub. ed 1982

Nishi Y. Jap J. o Appl Phys 10 52 (1971)

Nishi Y. et al .Japan J. Appl. Phys. 11, 85 (1972)

Pantelides S.T, W. A. Harrison, Phys. Rev. B 13, 2667 (1976)

Pantelides S.T, M. Lang in" The Physics of SiO₂ and its Interface" Ed. Pergamon 1978 pp 339.

Pandey K.C. and J.C. Phillips Phys. Rev. Lett. 32, 1433 (1974)

Pauling I, " The Nature of the Chemical Bond " (1960)

Phillips W.A Amorphous Solids Low Temperature Properties Springer-Verlag 1981 pp. 56

Poindexter E.H, P.J. Caplan et al J Appl Phys 52 879 (1981)

Poindexter E.H, P.J.Caplan et al Appl Phys Lett 43(6) 563 (1983.a)

Poindexter E.H, P.J.Caplan Prog..Surf.Sci. 14,201 (1983.b)

Poindexter E.H, Gerardi et al J.of Appl Phys 56 2844 (1984)

Poindexter E.H, E.R.Ahlstrom, P.J.Caplan : " in the Physics of SiO₂ and its Interface" S.T Pantelides Pergamon New York.1978 Cap4. pp.227

Robbins, L. Falicov Phys Rev B 29 1333 (1984)

Shalimova K.V. " Fisica de los Semiconductores" ed. Mir, Moscú 1975 pp.41

Shutler M. et al Phys.Rev.Lett.37,1632 (1976)

Shutler M. et al Phys.Rev.B 10,4200 (1975)

Slater J.C, G.F.Koster Phys.Rev.24,1498 (1954)

Sakurai T, T.Sugano J.Appl.Phys.52,2889 (1981)

Thorpe M.F, Kinam, 4. SerieC.30 (1982) pp.9

Weaire y Thorpe Phys Rev B 4 ,2508 (1971.a)

Weaire y Thorpe Phys Rev B 4 3518 (1971)

Weaire Kinam 4 Serie C.33 (1982) pp.33

Yndurain F.Phys Rev B 18,2876 (1978.a)

Yndurain F. Sol State Com. , 27 , 75 (1978. b)

F. Yonezawa, "Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors"
Springer-Verlag 1981 pp.120

Zachariasen W. H. , J. Am. Chem, 304. 54, 3841 (1932)

Zubarev D. N Sov. Phys. -Phys. -Usp. 3, 320 (1960)