

Niveles profundos en semiconductores

S.E. Acosta Ortiz

Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

(recibido el 13 de agosto de 1985; aceptado el 2 de septiembre de 1987)

Resumen. Se da un panorama general de la situación actual del estudio de niveles profundos en semiconductores y se describen algunas de sus propiedades físicas. Se hace una breve revisión de los métodos experimentales más usados para la caracterización de niveles profundos en semiconductores dividiéndolos en: métodos de estado estacionario y métodos de transitorios. Uno de los métodos de transitorios, conocido por el acrónimo DLTS, es discutido en detalle dado que es muy sensible, rápido y de fácil interpretación; haciendo destacar su implementación numérica. Los principales métodos teóricos desarrollados para el estudio de la estructura electrónica de los niveles profundos en semiconductores son también considerados brevemente.

PACS: 71.55.-i; 72.20.Jv; 72.10.Fk

1. Introducción

El estudio de los niveles profundos en semiconductores tiene una gran importancia no sólo desde el punto de vista tecnológico, sino también en las cuestiones fundamentales de la física del estado sólido.

Para niveles profundos, los electrones y huecos ligados tienen órbitas de radios pequeños. Su estado base (s) y sus estados excitados tienen cada uno una función de onda característica. Dependiendo de qué tan localizada sea la función de onda, pueden surgir paquetes de onda que se extienden fuera de la zona de Brillouin. Por lo tanto, para todos los modelos teóricos es muy importante el conocimiento de los potenciales de las impurezas. Sin embargo, aparte de algunas impurezas en silicio y germanio, generalmente no se conoce el potencial de perturbación. De ahí que las técnicas experimentales tengan gran importancia para la investigación de impurezas de niveles profundos.

Desde el punto de vista de la tecnología de semiconductores, los niveles profundos pueden crear efectos deseables en dispositivos (como ejemplo tenemos el uso del oro para dar recombinación rápida en uniones de silicio que requieren tiempos de conmutación de nanosegundos y la alta ganancia cuántica de fotoconductores), así como efectos indeseables (procesos de recombinación no radiativa, los cuales pueden afectar la eficiencia de diodos emisores de luz).

Los estudios de impurezas profundas son importantes en relación con los defectos que limitan el rendimiento de circuitos integrados de gran tamaño, complejidad y resolución. También, tales efectos pueden ser perjudiciales para el funcionamiento de dispositivos tales como transistores de potencia, tiristores y celdas solares [1].

En el presente trabajo se hablará acerca de las propiedades físicas de los niveles profundos en semiconductores, así como de algunas técnicas experimentales y métodos teóricos para el estudio de estos niveles.

2. Conceptos

Entendemos por *nivel profundo* un estado electrónico localizado en la región prohibida del semiconductor, el cual está situado tan lejos de las bandas de valencia o conducción, que no se encuentra ionizado a temperatura ambiente. Generalmente los niveles profundos se obtienen sustituyendo un átomo de la red por un elemento que no pertenezca a grupos de la tabla periódica cercanos al (o a los) del semiconductor.

Una impureza profunda en un semiconductor puede actuar ya sea como una trampa o como un centro de recombinación, dependiendo de la impureza, de la temperatura y de otras condiciones de impurificación.

Supongamos un portador minoritario capturado en un centro de impureza; si el portador vive un tiempo medio de vida en el estado capturado y es elevado térmicamente a la banda de la cual surgió, podemos considerar el centro como una trampa. Sin embargo, si antes de que pueda ocurrir la emisión térmica es atrapado un portador mayoritario, tendrá lugar la recombinación y la impureza estará actuando como un centro de recombinación. Entonces, el que el centro de impureza actúe como una trampa o como un centro de recombinación dependerá de la concentración de portadores mayoritarios y de la sección transversal de captura relativa, de portadores mayoritarios y minoritarios.

3. Propiedades físicas de los niveles profundos

Una de las propiedades más importantes de los niveles profundos es su habilidad para controlar el tiempo de vida de los portadores de una manera significativa, aun cuando la concentración de impurezas sea pequeña.

De acuerdo a la estadística de Shockley-Read-Hall [2], el tiempo de vida de los portadores de carga en exceso en un semiconductor con un solo nivel de impureza está dado por:

$$\tau = \frac{c_p(p_0 + p_1) + c_n(n_0 + n_1)}{c_n c_p N_T (n_0 + p_0)}, \quad (1)$$

donde c_n y c_p son los valores promedio de las constantes de captura de electrones y huecos, n_0 y p_0 son las concentraciones de portadores libres en equilibrio térmico, y n_1 y p_1 son las concentraciones de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia respectivamente, para el caso en que el nivel de Fermi E_F coincida con la posición de energía del nivel de impureza, E_T . N_T es la concentración de niveles profundos. La ecuación (1) es válida siempre que la densidad de portadores mayoritarios bajo condiciones de equilibrio sea grande comparada con N_T , de manera que se pueda despreciar el cambio en la densidad de carga, producido por cambios en la concentración de niveles profundos.

Para caracterizar las propiedades eléctricas y ópticas de los niveles profundos, se deben conocer al menos diez cantidades: las constantes de captura térmica y óptica de electrones y de huecos, las constantes de emisión térmica y óptica de electrones y de huecos, la posición de la energía y la densidad [3].

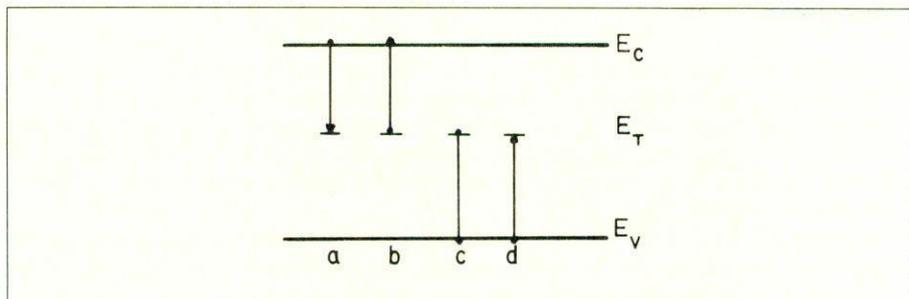
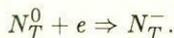


FIGURA 1. Procesos de emisión y captura de electrones y huecos por un centro de impureza profunda de un sólo nivel de energía.

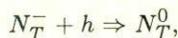
Los niveles profundos son capaces de efectuar cuatro procesos (véase la Figura 1):

- a) Captura electrónica desde la banda de conducción a un centro neutro desocupado, descrita por:



- b) Emisión electrónica desde un centro ocupado a la banda de conducción con una rapidez de emisión $e_n \text{ seg}^{-1}$.

- c) Captura de un hueco por un centro ocupado, correspondiendo al proceso:



- d) Emisión de un hueco por un centro desocupado con una rapidez de emisión $e_p \text{ seg}^{-1}$.

La rapidez de captura térmica para electrones está dada por:

$$c_n^t = \sigma_n v_{th} n, \quad (2)$$

donde σ_n es la sección transversal de captura, n es la concentración de electrones y $v_{th} = (3kT/m^*)$ es la velocidad térmica promedio de electrones libres.

La rapidez de emisión térmica se calcula frecuentemente de la rapidez de captura a través del principio de balance detallado. Para el proceso de excitación de electrones, se obtiene:

$$e_n^t = \frac{\sigma_n v_{th} N_c}{g} e^{(E_t - E_c)/kT}, \quad (3)$$

donde g es el factor de degenerancia del nivel, N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y E_c es la energía del fondo de la banda de conducción.

La rapidez de captura electrónica es proporcional a la concentración de electrones n en la banda de conducción y a la concentración de centros desocupados por electrones, $N_T(1 - f_T)$, donde f_T depende, en general, de las secciones de captura de electrones y huecos y está dada por [2]:

$$f_T = \frac{c_n n + c_p p_1}{c_n(n + n_1) + c_p(p + p_1)},$$

con $n = N_c \exp(F_n - E_c)/kT$ y una relación similar para p . F_n es el cuasi nivel de Fermi para electrones.

La emisión electrónica depende de e_n y de la densidad de centros llenos $N_T f_T$. De manera que la concentración electrónica en la banda de conducción varía como

$$\frac{dn}{dt} = -c_n n N_T (1 - f_T) + e_n N_T f_T. \tag{4}$$

Se obtienen expresiones similares para huecos, así que la concentración de huecos varía como

$$\frac{dp}{dt} = -c_p p N_T f_T + e_p N_T (1 - f_T). \tag{5}$$

La rapidez de cambio de electrones en las trampas será

$$\frac{dN^-}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dp}{dt} = c_n(nN_T^{\circ} - n_1N_T^-) - c_p(pN_T^- - p_1N_T^{\circ}), \tag{6}$$

donde

$$N_T^{\circ} = N_T(1 - f_T), \quad N_T^- = N_T f_T \quad \text{y} \quad N_T^{\circ} + N_T^- = N_T = \text{densidad total de trampas presentes.}$$

La mejor concordancia entre la teoría y el experimento se ha obtenido para la rapidez de emisión óptica e° , la cual está relacionada con la sección transversal de fotoionización a través de la expresión:

$$e^{\circ} = \sigma^{\circ} \phi$$

donde ϕ es el flujo de fotones usado para medir e° . Se acostumbra calcular esta sección transversal usando la teoría de perturbación dependiente del tiempo

Las impurezas profundas juegan un papel muy importante en la fotoconductividad de semiconductores. Cuando la energía de la luz incidente es mayor que la energía del ancho de banda prohibida, las impurezas contribuirán aumentando la eficiencia cuántica del semiconductor. Sin embargo, cuando la energía de los fotones es menor que la energía de la brecha, la fotoconductividad en el semiconductor estará dominada por los efectos de las impurezas profundas [4], ya que éstas controlan la tasa de recombinación. De manera simple, la fotoconductividad por impurezas involucra una impureza profunda que es fotoionizada por luz de

energía $h\nu$ que es menor que la energía del ancho de banda prohibida del semiconductor, pero mayor que la energía de activación de la impureza. Si la impureza profunda es un donador a cierta energía debajo de la banda de conducción, los portadores fotoinducidos son electrones. Estos electrones permanecen en la banda de conducción hasta que son recapturados por el donador profundo, de manera que la conducción del semiconductor aumenta por la luz aplicada.

Para determinar el efecto de la luz en la conductividad, es necesario trabajar a bajas temperaturas, es decir, en el rango de 70 a 180°K y aplicar radiación monocromática utilizando un pulsador mecánico de luz, de manera que se puedan usar las técnicas de detección con amplificador lock-in para combatir el ruido y los efectos de deriva.

4. Técnicas experimentales para el estudio de los niveles profundos

Los métodos experimentales para caracterizar niveles profundos en semiconductores se pueden dividir en: métodos de estado estacionario y métodos de transitorios. Dividiremos estos últimos en métodos no espectroscópicos y métodos espectroscópicos.

Métodos de estado estacionario

Los métodos de estado estacionario involucran mediciones bajo una excitación esencialmente continua. Entre los métodos de estado estacionario se encuentran: a) método de espectroscopía de admitancia, b) método de fotocapacitancia diferenciada de doble fuente (DSDP).

a) En el método de espectroscopía de admitancia [5], los niveles de interés son recargados en cada mitad del ciclo de una pequeña señal de c.a. Las mediciones de admitancia como una función de la temperatura, a dos frecuencias diferentes, pueden dar una espectroscopía de los niveles de impureza profundos en una barrera Schottky, obteniéndose información de los niveles de energía y los coeficientes de captura de portadores mayoritarios. La comparación numérica con mediciones de capacitancia permite encontrar las concentraciones y los tipos de nivel (donador o aceptor). Si bien éste es el método más simple de estado estacionario, tiene la desventaja de estar limitado a trampas de portadores mayoritarios.

b) El método de fotocapacitancia diferenciada de doble fuente (DSDP) [6] permite una caracterización rápida de trampas profundas en semiconductores. Consiste en iluminar continuamente el semiconductor con luz de energía ligeramente menor que el ancho de banda prohibida, lo cual permite la ocupación de las trampas tanto por electrones como por huecos, y entonces barrer lentamente en energía del fotón con una segunda fuente de luz perturbando en forma periódica la ocupación de los niveles por fotoionización, lo que da lugar a cambios correspondientes en la capacitancia de la unión. El método DSDP permite la detección de los procesos de emisión electrónica y de emisión de huecos. Las características agudas debidas a trampas individuales son detectadas por diferenciación electrónica con respecto a la energía de la señal de fotocapacitancia; es por esta razón que

la técnica recibe el nombre de fotocapacitancia diferenciada de doble fuente. El método no es muy sensible y los datos son difíciles de interpretar.

Métodos de transitorios

En los métodos de transitorios se obtiene información de las propiedades físicas del semiconductor, observando la respuesta de transitorio o la relajación que sigue a una perturbación abrupta del sistema.

Las técnicas desarrolladas hasta la fecha miden principalmente transitorios de capacitancia en uniones metal-semiconductor o semiconductor-semiconductor. La capacitancia de la región de carga espacial de una unión cambia si las trampas profundas en la región cambian sus estados de carga por la emisión o captura de portadores. Por medio de las técnicas de transitorios de capacitancia se pueden observar cambios muy pequeños de capacitancia (10^{-3} a 10^{-4} pF) y por lo tanto se puede obtener información del comportamiento de densidades pequeñas de trampas en presencia de concentraciones mucho mayores de impurezas poco profundas. Por medio de estas técnicas es posible tener información de coeficientes de emisión, como se muestra en la figura 2, para trampas de electrones en silicio.

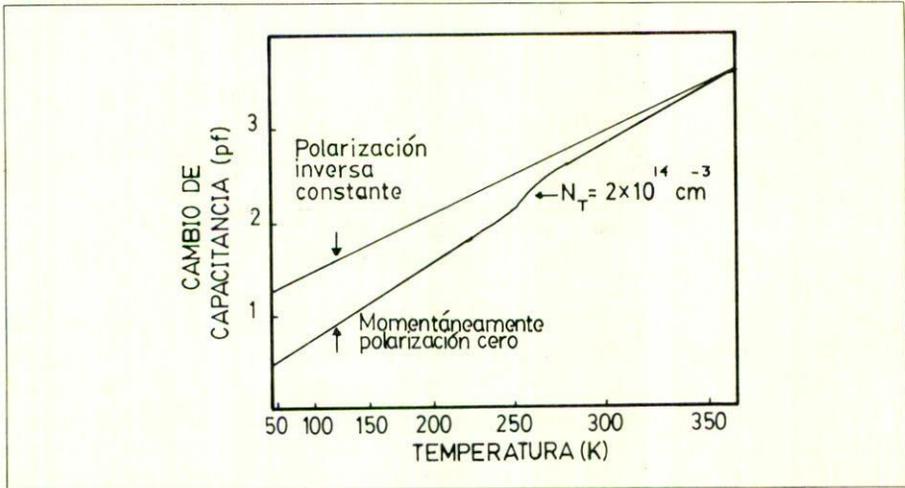


FIGURA 2. Trampas de electrones en silicio obtenidas por técnicas de transitorios de capacitancia.

Dividiremos los métodos de transitorios en métodos no espectroscópicos y métodos espectroscópicos, donde hablamos de espectroscopía en el sentido de que las señales debidas a trampas diferentes puedan distinguirse unas de otras y que sean reproducibles en posición cuando se grafiquen contra una sola variable.

Entre los principales métodos no espectroscópicos se encuentran: a) método de capacitancia térmicamente estimulada (TSCAP), b) método de fotocapacitancia y c) método de corriente estimulada térmicamente (TSC).

a) El método de TSCAP [7] consiste básicamente en polarizar inversamente una unión con un voltaje de polarización fijo y entonces enfriar la muestra; posteriormente se reduce la polarización por un breve periodo de tiempo y luego se regresa la polarización a su valor original. Como resultado de los cambios de polarización, cambia la ocupación de las trampas y al mismo tiempo cambia el valor de la capacitancia de la unión. Si ahora se aumenta lentamente la temperatura y al mismo tiempo se examina el cambio en la capacitancia, se obtendrá una gráfica de capacitancia contra temperatura, como se muestra en la figura 3, que consiste esencialmente de una línea recta con un salto. La posición del salto da información de ΔE , mientras que la magnitud del salto permite la determinación de N_T . El método es simple, sensible y puede dar alguna información del perfil de las trampas si se repite para un rango de voltajes de polarización.

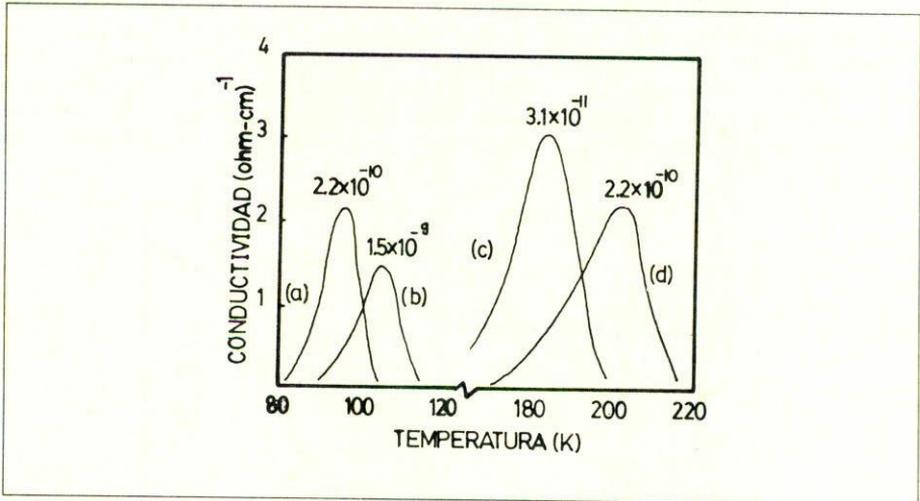


FIGURA 3. Barrido en TSCAP para una muestra de *n*-GaAs [9].

b) En el método de fotocapacitancia [8], la perturbación está dada por una fotoexcitación de los electrones y huecos atrapados en los centros de impureza por luz de energía $E_g > h\nu > \Delta E$, donde E_g es la energía del ancho de banda prohibida y $\Delta E = E_c - E_T$ o $E_T - E_c$ según que el nivel de la impureza esté más cerca de la banda de conducción o más cerca de la banda de valencia. Fotocapacitancia es un método relacionado con TSCAP en el hecho de que ambos son mediciones paramétricas, es decir, el efecto del llenado y vaciado de las trampas es monitoreado por el efecto resultante de un parámetro del sistema: la capacitancia de la unión. Sin embargo, en este caso después de un proceso de carga de la trampa similar al de TSCAP, el dispositivo se mantiene a la temperatura baja. Entonces se le hace incidir luz monocromática a una longitud de onda tal que $h\nu \ll \Delta E$. La energía del fotón $h\nu$ es entonces incrementada lentamente. Cuando $h\nu \geq \Delta E$ es posible promover electrones atrapados a la

banda de conducción por el efecto fotoeléctrico, lo cual resulta en un aumento correspondiente en la capacitancia de la unión como en TSCAP. El método puede ser extremadamente útil para proporcionar información de secciones transversales ópticas en dispositivos optoelectrónicos.

c) A bajas temperaturas, es posible estudiar niveles profundos en un semiconductor de alta resistencia por el método de corriente estimulada térmicamente [4]. El experimento es básicamente como sigue: la muestra se monta en un criostato de vacío y se enfría. Posteriormente, se excita por iluminación para colocar las trampas en un estado de desequilibrio. Ocasionalmente se usa algún otro método de excitación, como un transitorio de corriente o voltaje. La temperatura a la cual se lleva a cabo este paso debe ser lo suficientemente baja para que el equilibrio se restablezca lentamente. Luego se calienta la muestra a un ritmo lineal y se monitorea la variación en la conductividad o la luz emitida, que resultan del retorno al equilibrio, contra la temperatura. La comparación de esta medición con otra hecha sin la excitación inicial, demuestra la presencia de picos de corriente o de brillo asociados con el vaciamiento de trampas dentro del semiconductor. Por lo tanto, es posible determinar la posición de estas trampas dentro del ancho de banda prohibida. Algunas veces también se pueden determinar con esta técnica la densidad de las trampas o sus secciones transversales de captura, aunque no siempre con mucha exactitud.

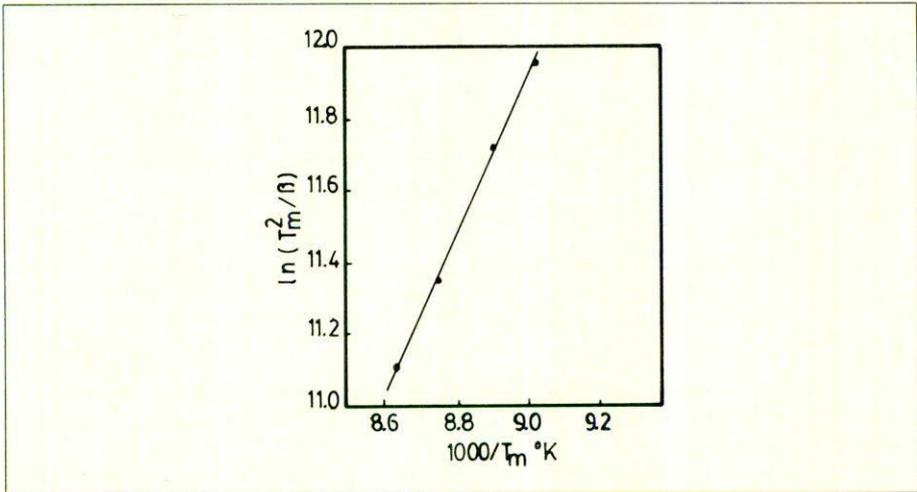


FIGURA 4. Conductividad estimulada térmicamente, contra temperatura, mostrando el efecto del ritmo de calentamiento sobre T_m . a) $\Delta E_i = 0.2$ eV, $\beta = 0.1^\circ\text{K seg}^{-1}$; b) $\Delta E_i = 0.2$ eV, $\beta = 1^\circ\text{K seg}^{-1}$; c) $\Delta E_i = 0.4$ eV, $\beta = 0.1^\circ\text{K seg}^{-1}$; d) $\Delta E_i = 0.4$ eV, $\beta = 1^\circ\text{K seg}^{-1}$ [4].

La energía del nivel de la trampa está dada, de acuerdo con TSC por

$$\Delta E_T = kT_m \ln[N_c(T_m)/n_m], \quad (8)$$

donde ΔE_T es el nivel de la trampa debajo del borde de la banda de conducción, k es la constante de Boltzmann, T_m es la temperatura del pico de conductividad, N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción a T_m , y n_m es la concentración de electrones a T_m ; en la figura 4 se muestra esta dependencia. Si β se define como $T(t) = T_0 + \beta t$, entonces la pendiente de la recta obtenida en una gráfica de Arrhenius para diferentes valores de β , nos dará información de la profundidad de la trampa. La figura 5 muestra esta gráfica para una muestra de GaAs.

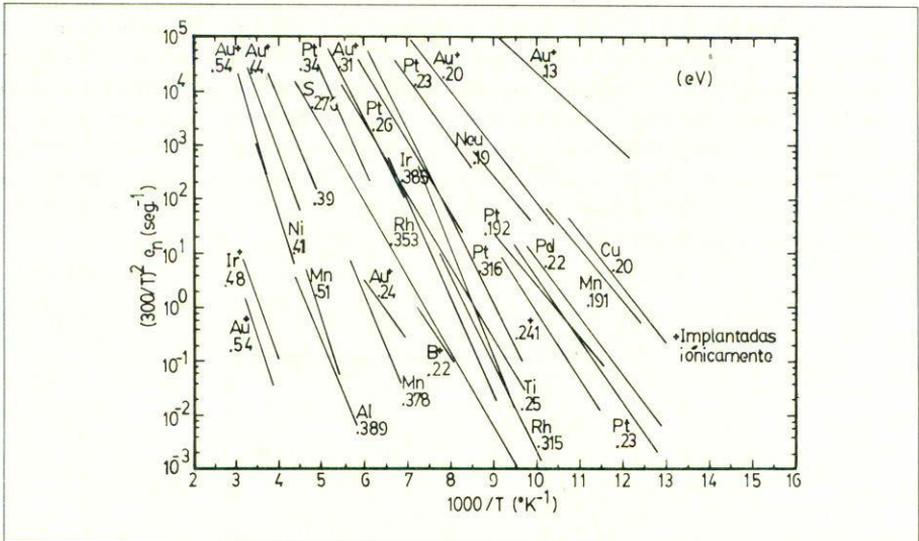


FIGURA 5. Movimiento del pico de temperatura con el ritmo de calentamiento para un pico de corriente en GaAs estimulado térmicamente. La pendiente de la línea sugiere una profundidad de la trampa de 0.19 eV, asociada con cobre en GaAs [4].

Los principales métodos espectroscópicos de transitorios son: 1) espectroscopía de transitorios de niveles profundos (DLTS), 2) espectroscopía de transitorios de capacitancia isotérmica.

1) Entre los métodos de transitorios de capacitancia destaca el método de espectroscopía de transitorios de niveles profundos (DLTS) [9], que es un método para examinar transitorios térmicos de capacitancia a altas frecuencias y permite observar una amplia variedad de trampas en semiconductores. Muestra el espectro de trampas en un cristal, en forma de picos positivos o negativos sobre una línea de base, como una función de la temperatura, de manera que es posible

determinar si la trampa es de portadores mayoritarios o minoritarios. La posición en temperatura del pico nos da información de las propiedades de emisión térmica de la trampa. El método permite medir la energía de activación de los niveles, así como sus concentraciones, el perfil de concentración y las secciones transversales de captura de electrones y de huecos para cada trampa.

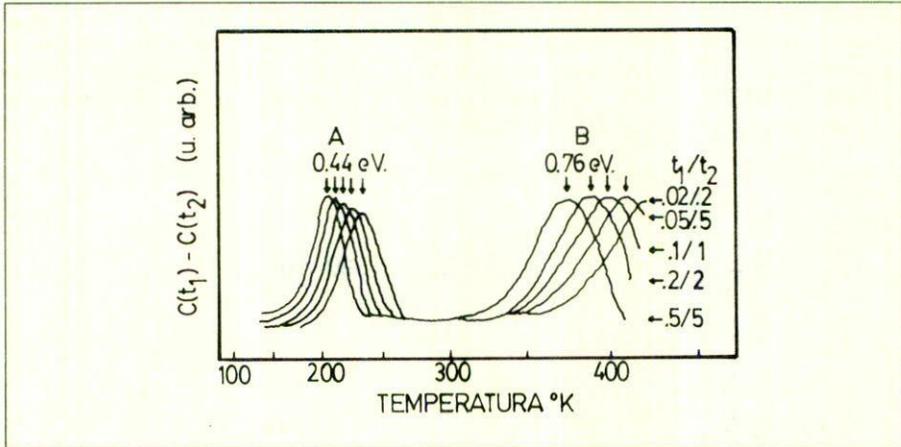


FIGURA 6. Espectro típico de DLTS para trampas de huecos en *n*-GaAs. Se muestran cinco espectros diferentes que corresponden a cinco ventanas de rapidez determinadas por los valores de t_1 y t_2 [9].

En términos generales, la técnica consiste en polarizar la unión de manera inversa y posteriormente aplicarle pulsos de polarización a polarización cero o polarización directa, para modificar la ocupación de las trampas. El análisis de los transitorios de capacitancia a diferentes temperaturas da información de los niveles profundos existentes. El espectro típico de DLTS consiste en una gráfica de $C(t_2) - C(t_1)$ contra temperatura, donde $C(t_2)$ y $C(t_1)$ son los valores medidos de la capacitancia a un tiempo t_2 y a un tiempo t_1 respectivamente, que son asignados con antelación. Esta forma de muestrear la señal se conoce con el nombre de “ventana de rapidez” (*rate window*) y se puede implementar a través de un *boxcar*, un amplificador *lock-in* o con un puente de capacitancias con interfaz que permita hacerlo eliminando el uso de los dos aparatos mencionados [10]. Si el espectro muestra picos, esto es señal de que hay niveles profundos. Por tanto, se puede variar la posición en temperatura de los picos cambiando los tiempos t_1 y t_2 , como se muestra en la figura 6. Es importante que los tiempos t_1 y t_2 guarden una relación constante. El valor de t_1 y t_2 junto con el valor de la temperatura a la cual aparece el pico, permiten conocer la rapidez de emisión térmica de la trampa, a través de las relaciones:

$$\tau_{\text{máx}} = e^{-1} = (t_1 - t_2)[\ln(t_1/t_2)]^{-1}, \quad (9)$$

$$e = \frac{\sigma}{g} v_{th} N_D \exp(-\Delta E/kT), \quad (10)$$

donde N_D es la concentración de niveles donadores. Por lo tanto, una gráfica del tipo de Arrhenius dará información de la energía de activación, como se muestra en la figura 7, para un nivel profundo en una muestra de silicio policristalino. En la actualidad existen variaciones al método de DLTS, que tienen alguna ventaja sobre el método original, aunque las bases son las mismas. Entre estas técnicas se encuentran: DLTS a capacitancia constante (CCDLTS) [11], DLTS de doble correlación (DCDLTS) [1], DLTS óptico (ODLTS) [12], espectros copia de transitorios de corriente (CTS) [13] y DLTS numérico [10].

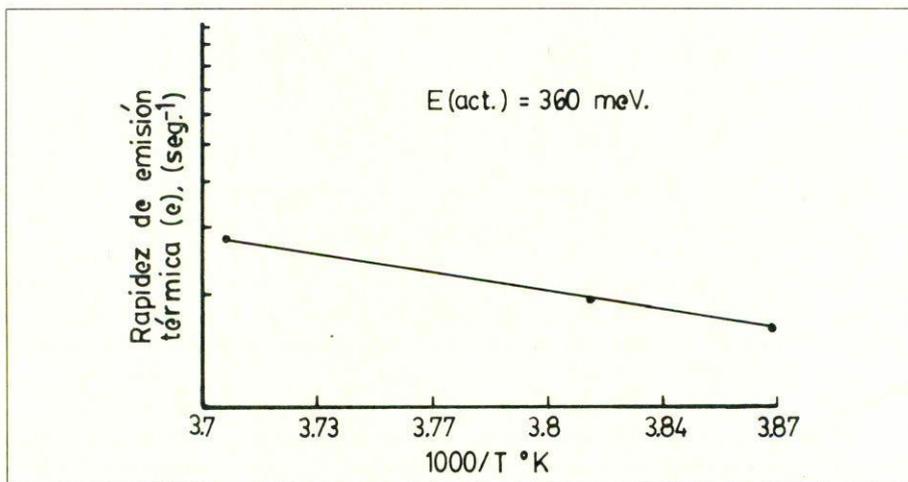


FIGURA 7. Energía de activación para un nivel profundo en silicio policristalino [10].

El método de DLTS numérico consiste en medir la evolución temporal del transitorio de capacitancia para diferentes temperaturas, capturar los datos mediante una microcomputadora y almacenarlos en cinta magnética o disco, para posteriormente analizarlos. De esta manera, con un solo barrido en temperatura, se tiene a la mano toda la información necesaria para obtener la energía de activación de los niveles y su concentración. La posición de la ventana de rapidez puede cambiarse mediante los programas de computadora sin necesidad de volver a realizar mediciones experimentales. Esto representa un gran ahorro en tiempo y esfuerzo y proporciona una forma muy versátil de analizar y caracterizar muestras.

El método de DLTS numérico tiene ventaja sobre los métodos tradicionales, ya que permite eliminar el uso del *boxcar* o del amplificador *lock-in*, además de la enorme ventaja que representa poder analizar los transitorios de capacitancia usando solamente la computadora y los datos almacenados.

2) El método de espectroscopía de transitorios de capacitancia isotérmicos (ICTS) [14] es una variación de los métodos de espectroscopía de transitorios de capacitancia en el cual, en contraste con DLTS, el transitorio de capacitancia de una unión se mide en un intervalo de tiempo en el cual la temperatura es constante. Por lo tanto, permite distinguir entre una dependencia en temperatura y una dependencia en energía de las secciones transversales de captura de niveles de trampas, lo que es una ventaja sobre DLTS convencional cuando se aplica a sistemas con niveles de trampas distribuidos continuamente.

5. Métodos teóricos

Se han hecho varios intentos para calcular los parámetros ópticos y eléctricos de los niveles profundos en semiconductores usando diferentes métodos teóricos.

Las aproximaciones teóricas generalmente usadas se pueden describir como [15]:

- a) Método de masa efectiva.
- b) Método de pseudopotencial.
- c) Método de función de Green.
- d) Teoría de campo del cristal y orbital molecular, o métodos químico-cuánticos.

a) *Método de masa efectiva* (Kohn y Luttinger) [16]

La aproximación de masa efectiva (KL-EMT) puede ser válida para niveles profundos cuando la impureza es sustitucional y es de la misma fila de la tabla periódica que el átomo de la red [1]. Tales átomos tienen el mismo número de electrones en capas cerradas y por lo tanto son llamados isocóricos. Sin emplear parámetros de ajuste, se ha encontrado buena concordancia entre el experimento y la teoría para impurezas de azufre en silicio. Esta teoría considera el problema de una manera simple, como el caso de un átomo de hidrógeno en un medio con una constante dieléctrica estática grande ϵ y un portador con masa efectiva pequeña m^* . La energía de amarre E_n de los niveles se puede representar como una fórmula de Rydberg:

$$E_n = \frac{m^* e^4}{2\hbar \epsilon^2} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \quad (11)$$

La teoría de masa efectiva ha tenido éxito especialmente para donadores en semiconductores III-V con sus masas electrónicas pequeñas. Si bien la teoría más simple no explica las diferentes posiciones de los niveles de impurezas diferentes (las ecuaciones básicas ignoran la naturaleza de la impureza), se ha modificado para considerar la identidad química específica del donante. Entre estas modificaciones a la teoría de masa efectiva se encuentra la aplicación del método de defecto cuántico (*quantum-defect*) para calcular procesos de absorción y emisión óptica que involucren impurezas [17].

b) *Método de pseudopotencial*

Una de las principales dificultades en el problema de centros locales es la selección de la energía potencial de un portador cerca de una impureza. La idea fundamental de la aproximación de pseudopotencial para encontrar los eigenvalores y eigenfunciones se reduce a la solución de una ecuación de Schrödinger modificada de segundo orden, que contiene no el potencial verdadero sino una variante conocida como el pseudopotencial. Sin embargo, la suavidad de éste se consigue a costo de una dependencia de k . Las funciones de onda son entonces reemplazadas por pseudofunciones de onda. Esto hace posible el uso de la teoría de perturbación y la expansión de los estados de banda requeridos en términos de ondas planas.

Una variante semiempírica de este modelo ha sido usada por Ning y Sah [18,19] para un estudio de la estructura energética de impurezas del grupo V y grupo VI en silicio. En esta aproximación se introduce en la ecuación de segundo orden un potencial modelo con dos parámetros, cada uno dependiendo de la naturaleza de las impurezas. Los parámetros fueron determinados comparando las expresiones teóricas para dos frecuencias de transición con los valores experimentales. Los parámetros obtenidos de esta manera se usaron entonces en los cálculos del espectro de energía total de una impureza.

La concordancia con los resultados experimentales se puede considerar como buena. Pantelides [20] combinó los conceptos de pseudopotencial con la teoría de la masa efectiva y calculó la energía de amarre de donadores no isocóricos en silicio y de oxígeno en un sitio de fósforo en GaP.

Baldereschi y Lipari [3], usando el modelo de carga puntual de masa efectiva, calcularon la energía de enlace para algunos niveles aceptores divalentes y trivalentes en germanio, teniendo una buena concordancia con el experimento.

c) *Método de función de Green*

De la ecuación de Schrödinger original:

$$(H^0 + \hat{V})\psi = E\psi$$

se puede derivar una ecuación secular [21]

$$\left| \delta_{mn} \delta_{pj} + N^{-1} \sum_{kj} \frac{V_{mn}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)}{E_m(\mathbf{k}) - E} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_\rho - \mathbf{R}_i)] \right| = 0, \quad (12)$$

donde

$$V_{nm}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = \int a_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) H_1 a_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) dr,$$

$a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ son funciones de Wannier, $E_n(k) = \sum(\mathbf{R}_l) E_n(\mathbf{R}_l) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l)$ y $E_n(\mathbf{R}_l)$ son los coeficientes de la energía de las ondas de Bloch. Los $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$,

R_p representan sitios de la red. N es el número de translaciones primitivas en el macrocristal sobre el cual están definidas las condiciones de frontera periódicas.

La estructura del determinante es tal que algunas de sus componentes (la suma con respecto a k) dependen solamente de las propiedades de un cristal ideal y las otras del tipo de perturbación. Por lo tanto, para encontrar los términos de energía del sistema perturbado, se debe conocer la solución correspondiente para el sistema no perturbado. Esta situación recuerda el método de funciones de Green para la ecuación diferencial. La determinación de los niveles de energía se puede simplificar por el procedimiento de iteración y el método variacional [1].

En 1976, Jaros y Brand [22] desarrollaron una aproximación muy relacionada a la de Koster y Slater [23], dentro del formalismo de pseudopotencial de un solo electrón. Esta aproximación se aplicó a vacancias individuales, a pares de vacancias de oxígeno en GaAs y a vacancias individuales en GaP e InSb. Se encontró una cantidad de estados localizados. En contraste con los cálculos de Koster-Slater, los resultados no son muy sensibles a la fuerza del potencial de la vacancia.

d) Métodos químico-cuánticos

El método de la teoría de campo del cristal se basa en la suposición de que es posible aislar un átomo central en un sistema poliatómico complejo y que este átomo gobierna las propiedades del sistema. Los cálculos basados en esta teoría son aproximados y no siempre dan resultados numéricos satisfactorios. Por lo tanto, frecuentemente se prueban variantes semiempíricas de esta teoría para determinar algunos parámetros basándose en observaciones experimentales.

Los métodos de orbital molecular se basan en la suposición de que existen orbitales (moleculares) de un solo electrón en sistemas poliatómicos. Como en el caso de un solo átomo, algunas de la órbitas (favorecidas por consideraciones de energía) están llenas con electrones y las restantes forman los estados excitados del sistema poliatómico. En este método se usa ampliamente una combinación lineal aproximada de orbital atómico-orbital molecular. Las aplicaciones a defectos en semiconductores dependen del número de esferas de coordinación permitidas en la teoría. Un aumento en el número de esferas de coordinación aumenta el número de niveles en las bandas, así que la distancia entre los niveles disminuye y los bordes de las bandas se vuelven muy picudos. La estructura de bandas de energía y los niveles locales se obtienen con este método con cierta precisión. Los estudios de ZnS dopado con Cu y de N en Diamante [24], están en concordancia satisfactoria con los datos experimentales.

Reconocimientos

Se realizó el presente trabajo como parte del curso de Estado Sólido II, impartido por el Dr. Jesús Urías Hermosillo para el programa de Doctorado en Ciencias, en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, con el apoyo de DAFRHU (CONACyT), DGICSA (SEP) y PRDCyT (OEA).

Agradezco al Dr. Jesús Urías y al Dr. Alfonso Lastras Martínez sus críticas y consejos acerca del trabajo; así como al árbitro, por la lectura tan minuciosa del trabajo y sus acertadas correcciones.

Referencias

1. J.W. Chen, and A.G. Milnes, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **10** (1980) 157.
2. W. Shockley, W.T. Read, *Phys. Rev.* **87** (1952) 835.
3. H.G. Grimmeiss, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7** (1977) 341.
4. A.G. Milnes, *Deep impurities in semiconductors*. Wiley, New York (1973).
5. D.L. Losee, *Appl. Phys. Lett.* **21** (1972) 54.
6. A.M. White, P.J. Dean, P. Porteous, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 3230
7. C.T. Sah, W.W. Chan, H.S. Fu, and J.W. Walker, *App. Phys. Lett.* **20** (1972) 193.
8. G.L. Miller, D.V. Lang, and L.C. Kimerling, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7** (1977) 377.
9. D.V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 3023.
10. S.E. Acosta Ortiz, "Caracterización de niveles profundos en estructuras Schottky", tesis presentada en el Instituto de Física de la U.A.S.L.P., (1985).
11. N.M. Johnson, *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (1982) 303.
12. J.E. Lewis, I.E. Ture, A.W. Brinkman and J. Woods, *Semicond. Sci. Technol.* **1** (1986) 213.
13. Judith A. Borsuk, and Richard M. Swanson, *IEEE Transactions on Electron Devices* **27** (1980) 2217.
14. H. Okushi, Y. Tokumaru, S. Yamasaki, H. Oheda, and K. Tanaka., *Physical Rev.* **B25** (1982) 4313.
15. S.T. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.* **50** (1978) 797.
16. W. Kohn, J.M. Luttinger, *Phys. Rev.* **98** (1955) 915.
17. H. Barry Bebb, *Phys. Rev.* **185** (1969) 1116.
18. T.H. Ning, C.T. Sah, *Solid State Commun.* **8** (1970) 1893.
19. T.H. Ning, C.T. Sah, *Phys. Lett.* **A35** (1971) 238.
20. S.T. Pantelides, *Festkorperprobleme* **15** (1975) 149.
21. G.F. Koster, *Phys. Rev.* **95** (1954) 1436.
22. M. Jaros, S. Brand, *Phys. Rev.* **B14** (1976) 4494.
23. G.F. Koster, J.C. Slater, *Phys. Rev.* **94** (1954) 1392.
24. R.P. Messmer, G.D. Watkins, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 656.

Abstract. A general panorama is given of the actual study of deep levels in semiconductors and some of its physical properties are described. A brief review is made of the experimental methods most used for the characterization of deep levels in semiconductors dividing them into: steady state methods and transient methods. One of the transient methods known as DLTS, is discussed in detail since it is very sensitive, quick and of easy interpretation; making emphasis on its numerical implementation. Also briefly considered are the principal theoretical methods developed for the study of the electronic structure of the deep levels in semiconductors.