

## Estudio de la brecha de la aleación amorfa germanio-estaño hidrogenada

J. AVENDAÑO-LÓPEZ, F.L. CASTILLO-ALVARADO

*Escuela Superior de Física y Matemáticas  
Instituto Politécnico Nacional  
Edificio 9 U.P. "Adolfo López Mateos", Zacatenco  
07738 México, D.F., México*

Y

R.A. BARRIO

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México  
Apartado postal 20-364, 01000 México, D.F., México*

Recibido el 22 de febrero de 1994; aceptado el 29 de abril de 1994

**RESUMEN.** Se presenta un estudio de la brecha prohibida de la aleación amorfa hidrogenada de germanio-estaño (a-Ge:Sn:H) en función de la concentración de estaño e hidrógeno. La teoría usada se basa en el nuevo esquema teórico denominado aproximación de potencial coherente anidado (APCA). El hamiltoniano empleado para describir las excitaciones electrónicas en esta aleación es uno de enlace fuerte a primeros vecinos. Con objeto de simular la amorficidad, la ecuación de Dyson correspondiente es resuelta en una red de Bethe tetraédrica. Los resultados del modelo son discutidos en función de datos experimentales provenientes de absorción óptica, espectroscopía Mössbauer, conductividad en oscuro y trasmisión infrarroja.

**ABSTRACT.** The energy gap in hydrogenated amorphous germanium tin alloys is studied as a function of hydrogen and tin concentration. The theory used for the calculations is based on the nested coherent potential approximation (NCPA), using a tight binding hamiltonian in the Bethe lattice. The results are discussed in terms of experimental data from optical absorption, Mössbauer, dark conductivity and infrared measurements.

PACS: 71.20.Cf

### 1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de materiales eficientes y baratos para la conversión fotovoltaica de la energía solar, así como la posibilidad de manufacturar celdas solares amorfas de brecha múltiple para un mejor aprovechamiento de la energía solar (a través de la absorción selectiva de fotones en capas semiconductoras que posean brechas de energía apropiadas), ha dado origen a la búsqueda de nuevos compuestos semiconductores amorfos. Las aleaciones de los semiconductores del grupo IV brindan la posibilidad de controlar las propiedades optoelectrónicas, variando la composición de los elementos que las forman. En efecto, las aleaciones enlazadas tetraedralmente pueden ser preparadas como materiales electrónicos, en el sentido que su conductividad eléctrica puede ser modulada por un dopaje químico

apropiado [1,2]. En lo que respecta a la familia de los semiconductores de brecha pequeña (que son de interés para uso en las capas más profundas de las celdas solares de brecha múltiple, o para sensores de infrarrojo) se han hecho estudios experimentales [3] en sistemas de a-Si:Sn:H y a-Ge:Sn:H.

Desafortunadamente, hasta el día de hoy ha sido imposible preparar estas aleaciones sin una degradación en sus propiedades optoelectrónicas, aun para pequeñas concentraciones de estaño añadido a la red amorfa [3,4]. La pregunta que nos ha inducido a efectuar estudios teóricos en la aleación a-Ge:Sn:H es: ¿existe alguna razón fundamental para este hecho? o es cuestión de optimizar el procedimiento de preparación de las muestras.

Chambouleyron *et al.* [3,5] han reportado resultados experimentales sobre la estructura y las propiedades optoelectrónicas de muestras amorfas de Ge-Sn y Ge-Sn-H preparadas a 80°C. Estudios de Mössbauer indican que la mayor parte del Sn se incorpora a la red amorfa de Ge en sitios sustitucionales (coordinación tetraedral), sin embargo una coordinación o configuración diferente con simetría de carga esférica no es excluida [5].

Con el propósito de dar una respuesta a la pregunta formulada anteriormente, y por lo tanto entender los hechos experimentales de una manera coherente, en publicaciones previas [6,7] hemos desarrollado un modelo teórico para la aleación amorfa de germanio y estaño, en el cual el Sn se incorpora a la red amorfa de Ge en sitios sustitucionales. Trabajando en el esquema desarrollado por los mismos autores llamado aproximación de potencial coherente anidado (NCPA) [8] hemos considerado el efecto de pares de átomos [6] y de cúmulos de 5 átomos [7]. En ambos modelos se ha encontrado que la brecha prohibida varía suavemente en todo el intervalo de composición, de lo que se concluye que la presencia de trampas, observadas en experimentos de conductividad en oscuro y fotoconductividad [3] (cerca de la banda de valencia) en estas aleaciones deben originarse como consecuencia de átomos de Sn en configuración distinta a la tetraedral. Ciertamente las ligaduras sueltas en los átomos de Ge y/o Sn pueden ser responsables en parte de la densidad de estados localizados en la brecha. Sin embargo, los enlaces sueltos en Sn causan una desviación severa en la distribución de carga en torno al sitio de Sn que se traduciría en un efecto de relativamente fácil detección mediante la técnica Mössbauer, pero hasta la fecha los resultados de esta espectroscopía no indican la presencia de ligaduras sueltas en los sitios de Sn. En cambio, en los átomos de Ge sí hay enlaces sueltos, que indudablemente producen trampas electrónicas. Sin embargo, mediante la hidrogenación, estas trampas pueden ser pasivadas, como lo prueban los resultados de transmisión infrarroja [3] en los cuales se han detectado bandas correspondientes a vibraciones de Ge-H y Ge-H<sub>2</sub>. Ninguna vibración correspondiente a Sn-H o a alguna otra acumulación de H en torno al Sn ha sido detectada (lo cual nos resulta incomprensible tomando en cuenta que las energías de los enlaces Ge-H y Sn-H son muy similares, 2.7 eV y 3 eV respectivamente [9]). Estos resultados parecen indicar de alguna forma que en las muestras hidrogenadas no hay ligaduras sueltas en los sitios de Sn.

Es importante efectuar cálculos teóricos en la aleación hidrogenada, incorporando al modelo las principales características inferidas de los experimentos citados anteriormente, con el objeto de entender el papel que juega el hidrógeno en el comportamiento optoelectrónico de la aleación. En este trabajo presentamos un modelo teórico para la aleación hidrogenada y los resultados de los cálculos.

## 2. MODELO TEÓRICO

En el modelo teórico para esta aleación, el carácter amorfo y el hecho experimental de que el Sn se incorpora principalmente de manera sustitucional a la red del Ge, estarán simulados mediante una red de Bethe tetraédrica. Los átomos de Sn estarán libres de ligaduras sueltas (como indica la espectroscopía Mössbauer) y en el Ge los enlaces sueltos estarán saturados con átomos de hidrógeno (como se observa en transmisión infrarroja). El hamiltoniano empleado para describir los estados electrónicos será uno de enlace fuerte con interacciones a primeros vecinos solamente. La base usada consiste de 4 orbitales híbridos  $sp^3$  en cada átomo de Ge y Sn, y un orbital  $s$  en los átomos de hidrógeno. El desorden composicional se tratará mediante el esquema de CPA anidado que se encuentra detalladamente descrito en otra parte [7,8].

Los elementos de matriz de la función de Green para el hamiltoniano de enlace fuerte en la base de los orbitales atómicos es

$$(EI - H_{ii})G_{ij} = \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} H_{ik}G_{kj}, \quad (1)$$

donde  $H_{ij}$ ,  $G_{ij}$  son los elementos de matriz del hamiltoniano y el greeniano entre las funciones de onda de dos sitios, la dimensión de estas matrices es igual al grado de libertad funcional, es decir  $4 \times 4$ ;  $I$  es la correspondiente matriz idéntica. Esta ecuación es una forma condensada de escribir un conjunto infinito de ecuaciones acopladas. Resolverla implica un conocimiento completo de la naturaleza de todos los sitios de la aleación, lo cual no es posible, debido al desorden. Por lo tanto, para resolver la ecuación se introduce un medio efectivo, que calcularemos mediante el CPA anidado, capaz de simular a la aleación en sus propiedades promediadas.

La función de Green local, para el hamiltoniano de enlace fuerte, en un átomo de clase  $b$  embebido en el medio efectivo no perturbado (red de Bethe efectiva), es

$$G_{\text{ef}}^b = \left[ EI - A_b - \sum_j \sigma_j^b \right]^{-1}, \quad (2)$$

donde  $\sigma_j^b$  es la autoenergía que introduce el medio efectivo a través del enlace  $j$  en la función de Green local de un sitio ocupado por un átomo  $b$ ;  $A_b \equiv H_{ii}$  en un sitio de la red escogido ( $i$ ) ocupado por un átomo  $b$ .

Si consideramos que el átomo  $b$  es un átomo de Ge, e introducimos una perturbación en uno de sus enlaces, digamos en el enlace 1, entonces tendremos que la función de Green perturbada es

$$G_{\text{ef}}^{b-a} = \left[ EI - A_b - \sum_{j=2}^4 \sigma_j^b - \Sigma_1^{b-a} \right]^{-1}, \quad (3)$$

donde  $\Sigma_1^{b-a}$  es la autoenergía que introduce en el enlace 1 la perturbación, causada por la impureza ( $a$ ), en la función de Green local de un sitio de Ge. Claramente la perturbación

involucra dos sitios. En nuestro modelo, la impureza ( $a$ ) podría ser un átomo de Ge, Sn o H. La condición de CPA nos lleva a la siguiente ecuación:

$$\langle G_{ef}^b \rangle = \sum_a P_{ba} G_{ef}^{b-a}, \quad (4)$$

donde  $\langle \rangle$  es un promedio configuracional y  $P_{ba}$  son probabilidades condicionales de pares, que están dadas en función de la concentración de impurezas.

La autoenergía debida a la impureza en el esquema de enlace fuerte es de la siguiente forma:

$$\Sigma_1^{b-a} = V_{ba}^1 \left[ EI - A_a - \sum_{j \neq 1} \sigma_j^a \right]^{-1} V_{ab}^1, \quad (5)$$

donde  $V_{ba}^1$  es la matriz de interacción del átomo de Ge con el átomo de impureza ( $a$ ) a través del enlace 1, cuyos elementos de matriz tienen el significado usual [10]. Para el caso en que la impureza sea un átomo de hidrógeno,  $\sigma_j^H = 0$ , puesto que este elemento es un terminador de la red de Bethe.

La Ec. (4) no tiene solución a menos que los medios efectivos  $\sigma_j^G$  y  $\sigma_j^S$  sean idénticos como podemos observarlo de las Ecs. (3) y (5). Para solucionar este problema escribimos una ecuación análoga a Ec. (4), pero para un átomo de estaño (S) como átomo central rodeado de la red de Bethe efectiva:

$$\langle G_{ef}^S \rangle = \sum_{a'} P_{Sa'} G_{ef}^{S-a'} = \left[ EI - A_S - \sum_{j=1}^4 \sigma_j^S \right]^{-1}, \quad (6)$$

donde ahora la impureza ( $a'$ ) puede ser solamente un átomo de Ge o Sn, debido a que no estamos permitiendo enlaces Sn-H en el modelo.

Las Ecs. (4) y (6) son dos ecuaciones de CPA acopladas (NCPA) que pueden resolverse mediante una autoconsistencia iterativa simultánea para los medios efectivos  $\sigma_j^G$  y  $\sigma_j^S$ .

La tendencia de la aleación a ordenarse químicamente o segregarse puede ser introducida en la teoría por medio de un parámetro a corto alcance  $\eta$  que modifica las probabilidades de pares (véase, por ejemplo la Ref. [6]). En la aleación a-Ge:Sn los cambios en la brecha son más pronunciados en el caso en que la aleación es totalmente desordenada ( $\eta = 0$ ) [6,7]; por lo tanto, en este estudio decidimos excluir los efectos de corto alcance. Tomando en cuenta que el hidrógeno solamente tiene un enlace, mientras que el germanio y el estaño tienen cuatro, las probabilidades condicionadas  $P_{ab}$  de que teniendo la certeza de que en el sitio escogido existe un átomo de tipo  $a$ , exista un vecino de tipo  $b$  están dadas por

$$\begin{aligned} P_{SS} &= 1 - z, & P_{SG} &= Z, \\ P_{GG} &= 1 - \frac{y}{1-x} - \frac{x}{4z}, & P_{GS} &= \frac{y}{1-x}, \\ P_{GH} &= \frac{x}{4z}, \end{aligned} \quad (7)$$

TABLA I. Valores de los parámetros de interacción en eV.

	Ge	Sn	H	Ge-Ge	Sn-Sn	Ge-Sn	Ge-H
$U_H$	-.12	.14	-3.81				
$V_1$				-1.8	-2.0		
$V_2$				-3.15	-2.85	-3.0	-4.875
$V_3$				-.2	-.02	-.11	-.575
$V_4$				-.46	-.6	-.53	
$V_5$				.051	-.05	$5 \times 10^{-3}$	

donde  $z$ ,  $y$ ,  $x$  son las concentraciones de Ge, Sn y H, respectivamente. Las condiciones de normalización son, evidentemente,

$$\sum_b P_{Gb} = 1, \quad \sum_b P_{Sb} = 1, \quad x + y + z = 1. \quad (8)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros del hamiltoniano de enlace fuerte, para escribir los elementos de matriz  $V_{GG}$ ,  $V_{SS}$ ,  $A_G$  y  $A_S$ , fueron calculados ajustando los estados electrónicos alrededor de la brecha para dar el valor correcto de la brecha indirecta de estos elementos. Los parámetros de interacción germanio-hidrógeno [11] se calcularon ajustando los estados moleculares del germano  $\text{GeH}_4$ . Finalmente, los parámetros de interacción germanio-estaño fueron interpolados linealmente entre los parámetros de interacción de los elementos puros. La Tabla I muestra los valores de los parámetros usados en el cálculo. El significado de estos parámetros es el siguiente:  $V_1$  es la interacción entre orbitales  $sp^3$  en el mismo sitio ( $U_H$  es la autoenergía o energía de un orbital consigo mismo),  $V_2$  es la interacción entre dos híbridos pertenecientes a átomos vecinos; y que se apuntan directamente,  $V_3$  es la interacción entre un  $sp^3$  en un sitio y los tres orbitales del vecino que no apuntan en la misma dirección tetraedral,  $V_4$  y  $V_5$  son interacciones entre híbridos de vecinos que no forman parte del enlace  $V_2$ . Estas son las únicas interacciones a primeros vecinos entre híbridos  $sp^3$  (véase la Ref. [10]).

En la Tabla I se considera que las interacciones entre el orbital  $s$  del hidrógeno y un híbrido  $sp^3$  son del tipo  $V_2$  y  $V_3$ .

La Fig. 1 muestra la densidad de estados local promedio total (DELPT), es decir,

$$\text{DELPT} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ z \langle G_{\text{ef}}^G \rangle + y \langle G_{\text{ef}}^S \rangle + x \langle G_{\text{ef}}^H \rangle \},$$

alrededor de la brecha para una concentración fija de hidrógeno ( $x = 0.1$ ) variando la concentración de Sn ( $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ). Notamos que la brecha se cierra, avanzando más rápidamente la banda de conducción reproduciendo el comportamiento de la brecha de la aleación no hidrogenada que hemos reportado previamente [7]. También observamos en estos resultados que no se presentan trampas electrónicas dentro de la brecha. Nótese

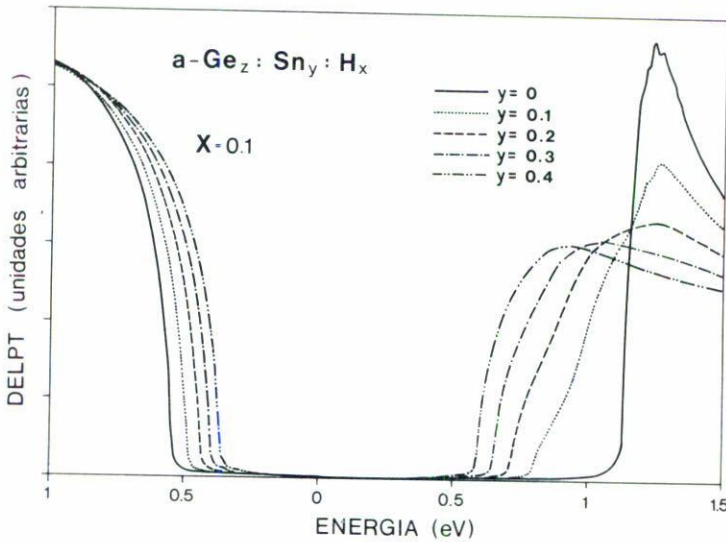


FIGURA 1. Densidad de estados local promedio total (DELPT) de la aleación alrededor de la brecha variando la concentración de estaño ( $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) para una concentración fija de hidrógeno  $x = 0.1$ .

que las brechas calculadas son más grandes que las reales (0.8 eV en a-Ge). Esto se debe a propiedades de la red de Bethe [6]. Este problema deja de ser importante si uno está interesado sólo en medir diferencia de energías entre diferentes aleaciones, que es nuestro caso.

En la Fig. 2 se muestra la DELPT alrededor de la brecha fijando ahora la concentración de Sn ( $y = 0.1$ ) y permitiendo que la concentración de hidrógeno varíe desde 0 hasta 0.25 en pasos de 0.05. En este gráfico observamos un resultado nuevo, el cual consiste en que los bordes de banda evolucionan de manera diferente. La banda de conducción tiene la tendencia a cerrar la brecha, mientras que la banda de valencia la abre, avanzando ésta más rápidamente, dando el efecto neto de abrir la brecha. Este efecto de cerrarse la brecha se debe a que en el cálculo al mantener  $y = \text{cte.}$ , el contenido de Ge relativo al Sn disminuye al aumentar  $x$ , por lo tanto no se pueden separar los efectos de la brecha debidos puramente a la hidrogenación. Como se verá más abajo, la brecha se abre al hidrogenar las aleaciones binarias Ge:Sn.

La distinta tendencia de los bordes de banda observados en la Fig. 2, se debe al hecho de que al aumentar el hidrógeno, manteniendo constante el Sn y debido a que el H solamente se enlaza al Ge, el número de enlaces Ge-Ge (que contienen interacciones tipo  $s$  y  $p$ ) disminuye, aumentando el número de enlaces Ge-H (que contienen solamente interacciones tipo  $s$ ). El borde de la banda de valencia depende principalmente de las interacciones tipo  $p$ , de manera que al disminuir éstas se favorecen las de tipo  $s$  (más estables) retrayéndose la banda de valencia. Por esto mismo, los estados de antienlace de la banda de conducción, que dependen de interacciones  $s$ , van a energías mayores, de manera tal que si no hubiese Sn la tendencia del borde de la banda de conducción sería el de abrirse. Sin embargo, los

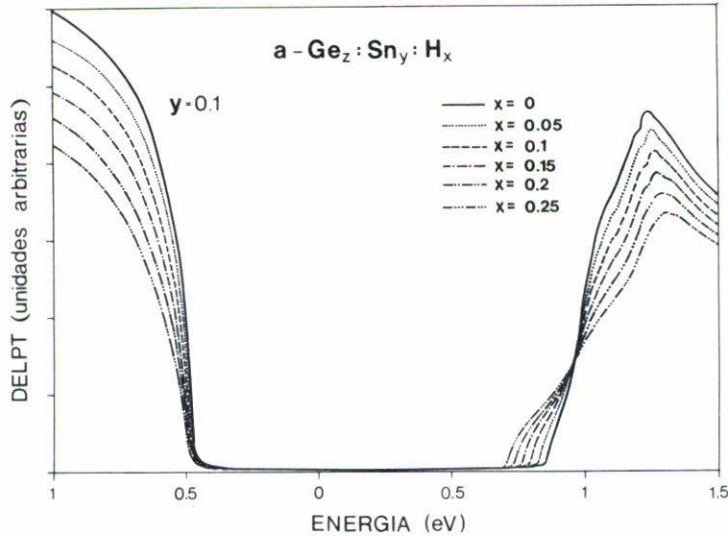


FIGURA 2. Densidad de estados local promedio total de la aleación alrededor de la brecha variando la concentración de hidrógeno ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ ) para una concentración fija de estaño  $y = 0.1$ .

estados del fondo de la banda de conducción son estados que dependen fundamentalmente de las interacciones con el Sn (interacción Sn-Sn e interacción Ge-Sn) (véase Fig. 3), las cuales aumentan debido a que el número relativo de enlaces Sn-Sn y Ge-Sn respecto a enlaces Ge-Ge crece, cuando la concentración de hidrógeno se eleva y la de Sn se mantiene constante, dando como resultado que el borde de la banda de conducción se cierre al aumentar el H. De igual manera, como en la Fig. 1, en la Fig. 2 no se observa trampas electrónicas dentro de la brecha.

En la Fig. 3 se muestra la densidad de estados local promedio (DELP) en un átomo de Ge:

$$DELP = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ z \langle G_{ef}^G \rangle \},$$

para dos concentraciones de Sn ( $y = 0, y = 0.1$ ) manteniendo la concentración de H constante ( $x = 0.25$ ). También se muestra la DELP en un átomo de Sn y en un átomo de H para las concentraciones de Sn ( $y = 0.1$ ) y H ( $x = 0.25$ ). Se observa claramente que el Sn es el responsable de los estados del fondo de la banda de conducción, como se mencionó arriba.

Para indagar el comportamiento de la brecha en función del contenido de H ( $x$ ) se necesita hacer una corrección a los cálculos mostrados en la Fig. 2. Esto se debe a que si consideramos una aleación binaria Ge:Sn, el número de enlaces en el Ge disponibles para ligar átomos de estaño disminuye cuando  $x$  aumenta, es decir, la aleación binaria hidrogenada tiene un contenido de Sn efectivo ( $y_{ef}$ ) mayor que el nominal ( $y$ ) para la aleación sin hidrogenar. Si en la aleación no hidrogenada definimos  $\alpha = y_{ef}/z_{ef}$  y exigimos

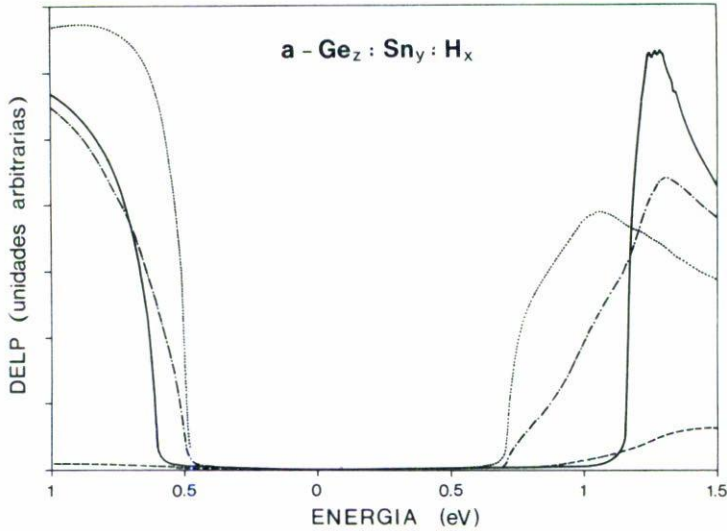


FIGURA 3. Densidad de estados local promedio (DELP) en un átomo de Ge para una concentración de estaño  $y = 0.0$  y una concentración de hidrógeno  $x = 0.25$  (línea continua), DELP en un átomo de Ge para  $y = 0.1$  y  $x = 0.25$  (línea punto-rayada), DELP en un átomo de Sn para  $y = 0.1$  y  $x = 0.25$  (línea a puntos), DELP en un átomo de H para  $y = 0.1$  y  $x = 0.25$  (línea rayada).

que esta proporción de Sn/Ge sea constante para las aleaciones ternarias que estamos considerando, entonces el contenido de Sn nominal es  $y = \alpha(1 - x)/(1 + \alpha)$ , el cual es menor que el efectivo, puesto que en las aleaciones hidrogenadas el contenido de Ge ( $z$ ) disminuye al aumentar  $x$ . Esta corrección nos permite comparar el comportamiento de la brecha con medidas experimentales en aleaciones hidrogenadas con un contenido de Sn (% at) dado.

En la Fig. 4 se muestra la dependencia de la brecha para aleaciones con  $x$  constante (0, 0.1, 0.25) en función del contenido de Sn ( $y_{ef}$ ) en una aleación binaria equivalente. Puede observarse que el efecto de añadir hidrógeno es abrir la brecha y que el efecto del Sn es de cerrarla en todos los casos. Para el caso de  $x = 0$  se reproduce el comportamiento de la aleación a-Ge:Sn ya reportado [7].

De los resultados teóricos presentados se deduce que la aleación germanio-estaño amorfa hidrogenada sustitucional no presenta estados localizados en la brecha. Por consiguiente, los estados electrónicos con esta característica que han sido observados experimentalmente [3,5] en las muestras reales y que se deben de manera inequívoca al Sn (según se observa en experimentos de fotoconductividad [3]) deberán originarse en defectos locales alrededor de los átomos de Sn. Sin embargo, estos defectos no pueden ser ligaduras sueltas, como lo prueban, dentro de los límites de detectabilidad por supuesto, las técnicas de infrarrojo y Mössbauer [3,5]. El efecto principal del hidrógeno es abrir la brecha, más notoriamente para bajas concentraciones de Sn y "limpiarla" de defectos, como en el caso de a-Ge puro, pero no contribuye a formar bandas de impureza que deterioren el com-



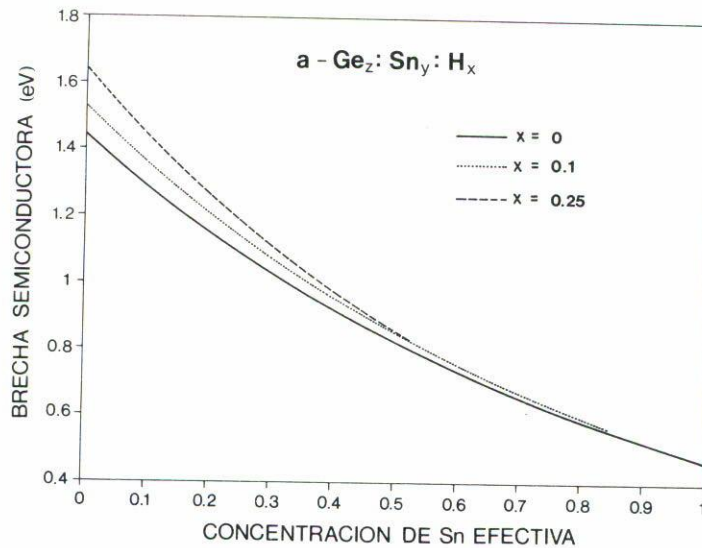


FIGURA 4. Brecha prohibida de la aleación  $a\text{-Ge}_z\text{:Sn}_y\text{:H}_x$  como función de la concentración de estaño, manteniendo la concentración de hidrógeno como parámetro fijo, para varios valores de éste.

portamiento semiconductor de la aleación. De esto se deduce que las trampas electrónicas deben ser producidas por defectos asociados al Sn y no al H.

#### 4. CONCLUSIONES

Nuestros resultados teóricos en muestras hidrogenadas corresponden al esquema de incorporación del Sn a la red amorfa de Ge reportado en publicaciones teóricas [6,7] y experimentales [5] anteriores. Este esquema propone que el Sn se introduce a la red principalmente de manera sustitucional produciendo una expansión local de la red, dado que el Sn es un átomo más grande que el Ge. Conforme la proporción de Sn aumenta en la red, el esfuerzo de compresión de red aumenta y, por lo tanto, comienza a inducirse la formación de vacancias (vecindad de 4 ligaduras sueltas en átomos distintos). Cuando un átomo Sn se encuentra con una vacancia, éste la atrapa cambiando su coordinación tetraédrica a octaédrica simétrica enlazándose a seis átomos de Ge, produciéndose entonces una relajación del esfuerzo de compresión, ya que el espacio ocupado por un Sn en dicha configuración es menor que en la red normal.

Cuando se incorpora hidrógeno a la muestra, éste se encargará de saturar algunos de los enlaces sueltos en los átomos de Ge. Así que la formación de vacancias cuando se incrementa el Sn será menos probable en estas muestras. El Sn no atraparé las vacancias frustradas (llamando vacancia frustrada a una vacancia en la cual una o más ligaduras sueltas han sido saturadas por el hidrógeno), ya que eso implicaría uno o más enlaces sueltos en el Sn no detectado por la espectroscopía Mössbauer [5], y por otro lado sería

una configuración inestable de acuerdo a cálculos de energía elástica [12]. Al disminuir el atrapamiento de vacancias por los átomos de Sn, el esfuerzo de compresión no disminuye, y éste será mayor mientras mayor sea el contenido de H en la muestra. Para liberar el esfuerzo de compresión es muy probable que el Sn migre a la superficie segregándose de esta manera. Esto es compatible con observaciones experimentales, en las cuales se ha hallado que el hidrógeno estimula la segregación de Sn metálico en la superficie [3,5].

Los resultados teóricos del presente cálculo no contienen trampas electrónicas en la brecha, lo cual indica que las trampas electrónicas deberán tener su origen en átomos de estaño en una configuración de enlace distinta a la tetraédrica. Una configuración simétrica que produzca una respuesta Mössbauer no muy diferente a la correspondiente a  $\alpha$ -Sn, pero de consecuencias electrónicas muy distintas. Hay varias posibilidades para tales defectos, sin embargo existen cálculos de energía elástica [12] efectuados en un cúmulo de 29 átomos de Ge en estructura de diamante para varias configuraciones del Sn, que muestran que la configuración en la que el átomo de Sn se encuentra situado en el centro de una divacancia de Ge es la más estable.

Los resultados hasta aquí parecen indicar que la causa de la degradación de las propiedades optoelectrónicas de estas muestras no puede ser eliminada depurando la técnica de preparación de las mismas, ya que la gran diferencia de tamaños entre los átomos componentes de la aleación producen esfuerzos elásticos locales enormes, que encuentran mecanismos naturales de relajación que provocan defectos electrónicos, como seguramente el Sn octaédrico conlleva.

Experimentalmente [3] se encuentra que en muestras hidrogenadas la brecha también se cierra cuando se aumenta el contenido de Sn, y para bajas concentraciones de hidrógeno la pendiente de la brecha como función de  $y$  (concentración de Sn) aumenta con  $x$ . Además se observa que el efecto del hidrógeno es el de abrir la brecha en aleaciones a-Ge:Sn, en forma análoga a como sucede en a-Ge. Estos hechos experimentales pueden ser explicados por el presente cálculo teórico (véase la Fig. 4).

En conclusión, el presente modelo permite estudiar en forma separada los efectos debidos a la introducción de Sn o de H en la brecha energética de a-Ge. Además, la ausencia de trampas electrónicas en el modelo permite identificar los efectos experimentales con defectos que produzcan trampas no contempladas en el cálculo.

#### AGRADECIMIENTOS

Trabajo parcialmente apoyado por CONACyT a través del convenio No. 411300-5-3156E. Dos de nosotros (FLCA y JAL), becarios de la Comisión de Fomento de las Actividades Académicas del IPN y también (FLCA) de la Comisión de Becarios de Desempeño Académicos del IPN. Agradecemos financiamiento parcial de la DGAPA (UNAM) proyecto No. IN-1034.

#### REFERENCIAS

1. Y. Kuwano and S. Tsuda, en *Amorphous Semiconductors Technologies and Devices*, ed. Y. Hamakawa, OHM-North Holland, Tokyo (1984).

2. K.D. Mackenzie, J.R. Eggert, D.F. Leopold, Y.M. Li, S. Lin and W. Paul, *Phys. Rev.* **B31** (1985) 2198.
3. I. Chambouleyron and F.C. Marques, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 1591.
4. Y. Kuwano, M. Ohnishi, H. Nishiwaki, S. Tsuda, T. Fukatsu, Y. Nakashima and H. Tauri, *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, IEEE, New York (1982) 1338.
5. I. Chambouleyron, F.C. Marques, P.H. Dionisio, I.J.L. Baumvol, and R.A. Barrio, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2083.
6. R.A. Barrio, J. Tagüeña-Martínez, F.L. Castillo-Alvarado and I. Chambouleyron, *Solid State Commun.* **74** (1990) 103.
7. R.A. Barrio, F.L. Castillo-Alvarado and J. Avendaño-López, en *21st International Conference on the Physics of Semiconductors* **1** (1992) 97.
8. J. Avendaño López, F.L. Castillo and R.A. Barrio, *J. Non-Cryst.* **137 & 138** (1991) 299.
9. E.G. Rochow and E.W. Abel, *The Chemistry of Ge, Sn and Pb. Text in Inorganic Chemistry*, Vol. 14, Pergamon Press, U.K. (1975).
10. A.S. Carrico, R.J. Elliott and R.A. Barrio, *Phys. Rev.* **B 34** (1986) 872.
11. K.C. Pandey, *Phys. Rev.* **B14** (1976) 1557.
12. J. Tagüeña-Martínez, R.A. Barrio and I. Chambouleyron, en *Disorder in Condensed Matter Physics* ed. J.A. Blackman y J. Tagüeña, Oxford Univ. Press, N.Y. (1991).