

1 Antecedentes

En nuestro entorno, existen muchos tipos de elementos. Pero los elementos están clasificados de acuerdo a sus características físicas. En la tabla periódica es posible observar que los elementos químicos están divididos en elementos metálicos y no metálicos. Además, sus columnas o grupos indican los electrones de valencia con los que cuenta el elemento; la fila o periodo, nos indica el nivel de energía en que se encuentran dichos electrones de valencia (K, L, M,..., etc.). Conjuntamente existen los elementos de transición y los actínidos, los cuales no son de particular interés para este trabajo.

En un curso básico de química elemental, se explica que los átomos están constituidos por tres partículas elementales: el protón, que tiene carga positiva y se localiza en el núcleo; el neutrón, que carece de carga y se encuentra en el núcleo junto con los protones; y los electrones, que tienen carga negativa igual en magnitud que la del protón y se encuentra moviéndose alrededor del núcleo.

Todo elemento es electrostáticamente neutro, es decir, contiene el mismo número de protones que de electrones. Así mismo, a este número de electrones en cada elemento se le llama número atómico y se designa como Z .

Por otro lado, es importante señalar que la energía de los electrones está cuantizada y se expresa de la siguiente manera $E = h\nu$, donde E es la energía, h es la constante de Planck (constante de cuantización) y ν es la frecuencia de la onda asociada a la partícula.

La teoría cuántica se empeñó en describir el comportamiento de las partículas de manera ondulatorio y corpuscular a la vez. Esta interpretación dio origen a la ecuación de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi(x) = 0$$

(caso unidimensional e independiente del tiempo), donde ψ es la función de onda y $\hbar = h/2\pi$.

Resolver la ecuación de Schrödinger para un potencial de pozo cuadrado lleva a la siguiente solución:

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

Un pozo cuadrado describe las siguientes condiciones de frontera:

$$\psi = 0 \text{ en } x = 0 \text{ y } \psi = 0 \text{ en } X = L$$

Donde L es la longitud del pozo, véase figura 1.1 si evaluamos las condiciones en la función solución, encontramos que

$\lambda = \frac{2L}{n}$ donde $n = 1, 2, \dots, \text{etc.}$ El número n indica la existencia de valores discretos en las longitudes de onda asociadas a la solución. Con esto, el valor de la energía se obtienen de

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \Rightarrow \lambda^2 = \frac{h^2}{2mE} \Rightarrow E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Es decir,

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Demostrando que el valor de la energía también toma valores discretos.

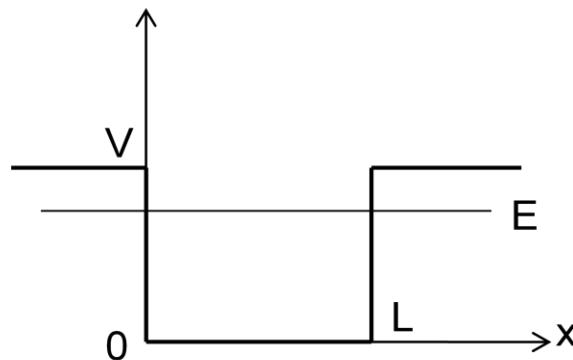


Figura 1.1. Pozo cuadrado de longitud L .

Un análisis más profundo en la ecuación Schrödinger nos lleva a conocer otros números cuánticos asociados a las variables físicas involucradas en el movimiento del electrón. Dichos números cuánticos son: momento orbital l , momento magnético m y el momento de spin s . Sus valores son los siguientes:

$$l = n - 1, \quad m = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, l \quad y \quad s = \pm \frac{1}{2}$$

Estos números indican la existencia de subniveles de energía, propios de cada nivel dados por el número principal n .

También es importante hablar de los tipos de enlace que existen entre átomos y moléculas, los cuales son:

- Enlace metálico.
- Enlace iónico
- Enlace covalente
- Enlace por puentes de hidrógeno

El tipo de enlace que presentan los materiales utilizados son de carácter iónico, ya que se trata de sulfuros: CuS, CdS y PbS. Donde el elemento azufre (no metálico) se une a un elemento metálico.

Una propiedad que presentan estos materiales es la conducción eléctrica. Ésta propiedad es un indicativo de la capacidad del material para conducir electrones. En la naturaleza se pueden encontrar materiales que son no conductores o “aislantes” eléctricos como el hule, la cerámica, el vidrio, el aire, la madera, etc. Al igual se encuentran materiales conductores como el cobre, el hierro, el aluminio, entre otros metales o aleaciones. Pero también es posible encontrar materiales que no son conductores eléctricos a una temperatura o potencial eléctrico determinado sino que requieren de cierta energía de excitación para comenzar a conducir. Estos materiales son llamados semiconductores. Ejemplos de ellos son el silicio, el germanio, el cuarzo, etc.

La explicación del comportamiento de la conductividad de los materiales es abordada por la física moderna. La ecuación de Schrödinger actualmente ha

ayudado a comprender mejor el comportamiento electrónico en los átomos y moléculas. Gracias a ella se sabe que la energía de enlace de un electrón con su núcleo está cuantizada y puede ser estudiada.

Cada nivel de energía está restringido a tener ciertos valores permitidos (subniveles de energía discretos), estas son reglas de restricción, las cuales son descritas por la teoría cuántica. Cada nivel tiene permitido $N=2n^2$ número de electrones, determinado por el número principal n . Esto quiere decir que para el primer nivel de energía ($n=1$) se permiten 2 electrones, para el segundo nivel ($n=2$) se permiten ocho, con $n=3$ se permiten 18 y así sucesivamente. Del mismo modo, cada nivel se divide en subniveles los cuales se describen por el resto de los números cuánticos. Como l toma los valores $l=n-1$, esto quiere decir que para $n=2$, l puede tomar los valores $l=0,1$; en química se utiliza la convención $l=s, p$. Por otro lado está el número magnético m el cual toma los valores $m=\pm l$, que para el caso anterior toma los valores $m=-1, 0, 1$. Y por último, el número de spin, s , el cual toma valores de $\pm 1/2$. Con esto se observa que existen dos estados posibles para el nivel uno cuya configuración se expresa $1s_2$, si todos sus estados electrónicos están ocupados; mientras que para el nivel dos, para $l=0$ existen dos estados electrónicos y para $l=1$ existen seis estados electrónicos posibles, dando la configuración $1s_2 2s_2 2p_6$ esto si están todos los estados ocupados. El número a la izquierda de cada letra representa el número principal, las letras representan el número orbital o acimutal y los subíndices indican los electrones de ocupación en cada subnivel que están determinados por los números m y s , donde s forma parejas de electrones en cada estado de m . Esto es, para $m=1$ existen dos estados $s=\pm 1/2$, lo que indica que los electrones están apareados en signos opuestos de spin, teoría descrita por el principio de exclusión de Pauli. Ver figura 1.2.

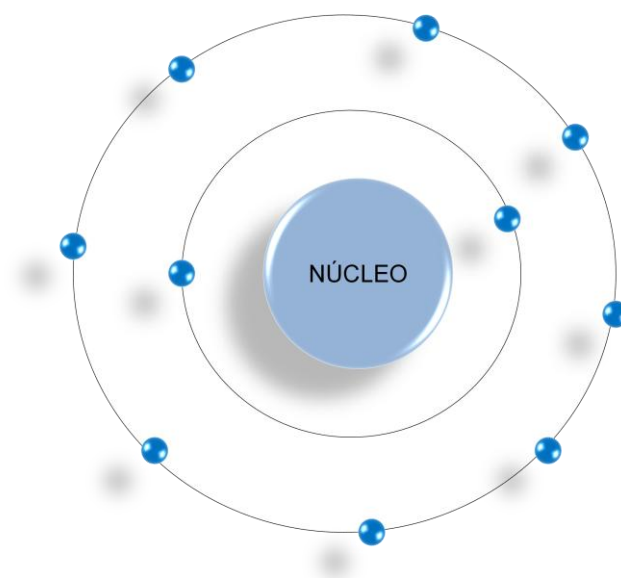


Figura 1.2. Electrones alrededor del núcleo.

Los átomos cuyo número atómico forma una capa cerrada, es decir, completa un nivel de energía, es inerte y no puede formar moléculas. Dichos elementos son los gases nobles y pueden ser localizados en el grupo 18 de la tabla periódica. Pero, ¿qué sucede con los átomos que no forman una capa cerrada?

En la tabla periódica de los elementos, es posible observar que se hace una división de elementos, en metálicos y no metálicos, los elementos metálicos, son aquellos que ceden electrones fácilmente al formar compuestos y generan corriente al aplicarles un campo eléctrico a una temperatura de cero grados kelvin ya que es una característica de su configuración electrónica.

Los elementos metálicos, se clasifican en: alcalinos (grupo 1, excepto el hidrógeno) que tienen un electrón en la subcapa s por ejemplo el Litio (Li), el Sodio (Na), el Potasio (K), etc. Son muy electropositivos, esto es, ceden electrones fácilmente. En fin, tienen un solo electrón después de la capa completa anterior; los alcalinotérreos (grupo 2) que tienen dos electrones en la capa s, por ejemplo el Berilio (Be), Magnesio (Mg), Calcio (Ca), entre otros, ceden dos electrones; los metales de transición (grupos del 3 al 12) cuyos electrones se encuentran en las capas d, por ejemplo el Cadmio (Cd), el Cobre (Cu), el Hierro (Fe), entre otros.

Existen otros metales cuyos electrones no completan la subcapa p, es en el grupo 14 donde se presenta el comportamiento interesante de la hibridación sp^3 .

Por otra parte, existen los elementos no metálicos, que están localizados en los grupos del 13 al 17 de la tabla periódica además del Hidrógeno, ver tabla periódica anexa. Estos elementos, al contrario de los metales, no son conductores eléctricos. Los más conocidos, los halógenos: Flúor (F), Cloro (Cl), Bromo (Br) y Yodo (I).

Estos elementos reaccionan muy bruscamente, ya que son muy electronegativos, es decir, aceptan electrones en sus espacios huecos, Debido a que les faltan pocos electrones para completar la siguiente capa.

1.1 Semiconductores

En los enlaces metálicos, los átomos que forman el agregado se empaquetan de forma compacta y los orbitales de los electrones se traslapan permitiendo que electrones de un átomo pasen de su orbital al orbital del átomo vecino. Esto es, los electrones se mueven libremente a través del agregado de átomos, lo cual es una característica de los metales.

Pero se debe recordar que los electrones están sometidos al principio de exclusión de Pauli (sólo permite pares de electrones en el mismo estado cuántico con números espinores opuesto s^+ , s^-). Lo que trae como consecuencia la creación de una “banda de energía”. Para entender este término, es necesario ver cómo se comporta el aglomerado de átomos. Si tenemos un conjunto de átomos (sin interacción) cuya configuración electrónica es s^1p^0 entonces hay N electrones libres en el estado s que quedan en el conglomerado metálico. Pero el traslape de los electrones con el mismo nivel hace que se genere una banda de energía de niveles energéticos discretos del estado s, la diferencia entre estos niveles energéticos es muy pequeña.

Los estados s más bajos son los que se ocupan primero y como estos estados sólo pueden ser ocupados por dos electrones con espín contrario, entonces hay $N/2$ estados s ocupados y $N/2$ estados s disponibles.

El nivel de mayor energía ocupado por los electrones se llama energía de Fermi E_F . Los estados vacíos son los estados cuánticos que los electrones libres pueden ocupar cuando se somete el material a un campo eléctrico E . debido a estos espacios vacíos los electrones fluyen con facilidad.

Con los elementos del grupo dos, sucede algo similar. Los estados s que se traslapan, se llenan por completo pero la subcapa p queda completamente libre, y como la energía que separa un subnivel s de uno p es pequeño con la ayuda de la fuerza electrostática repulsiva en el par de electrones y la aplicación de un campo eléctrico, los electrones en las subcapas s saltan a las subcapas p formando la configuración s^1p^1 y produciendo así un buen conductor (metal). Ver figura 1.3.

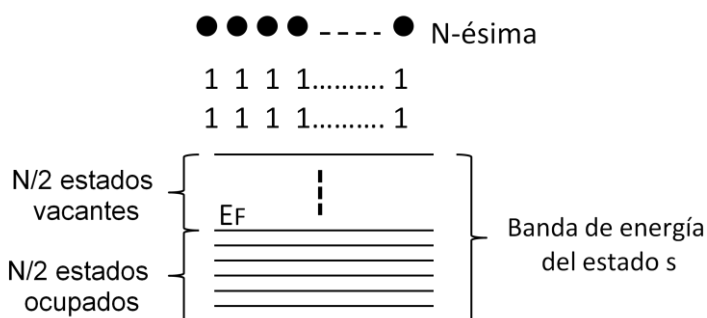


Figura 1.3. Banda de energía para los átomos del grupo 1 donde E_F es la energía de Fermi, donde hay N átomos, los cuales acumulan N electrones en el estado s .

En los metales de transición ocurre algo parecido, ya que sigue habiendo espacios vacantes por los cuales los electrones libres pueden utilizar como puente hacia otros átomos, convirtiendo así a dicho conglomerado en un buen conductor eléctrico.

El análisis de la banda de energía para los elementos que tienen enlaces covalentes es muy sencillo, debido a que los átomos comparten electrones, si tenemos a los elementos del grupo 14, por ejemplo, entonces tendríamos la configuración s^1p^3 y la unión de cuatro átomos formaría un tetraedro. Donde cada átomo comparte dos electrones y dando la suma los ocho electrones de capa cerrada s^2p^6 que se necesitan para que el material ya no reaccione con nuevos elementos. Ver figura 1.4.

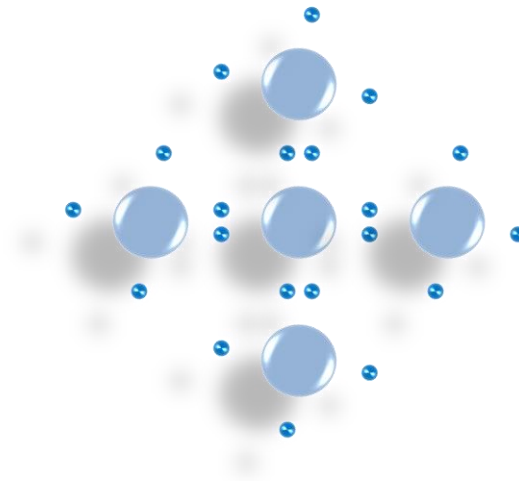


Figura 1.4. Esquema de enlace covalente, se puede notar como los electrones en el tetraedro completan la capa de ocho electrones, formando así la capa cerrada.

Es así que las moléculas con enlaces covalentes no dejan lugar a que los electrones se muevan libremente al aplicarse un campo eléctrico E . Esto es lo que hace a dichos materiales buenos aislantes eléctricos a 0 K, como lo son, el carbono, el oxígeno, el silicio, el cuarzo, entre otros.

Los semiconductores, pueden ser aislantes a 0 K o incluso a mayor temperatura, esto depende del valor de la banda de energía prohibida E_b entre las bandas de valencia y conductora. Si la banda es pequeña, entonces con cualquier excitación energética puede convertir al material en conductor, en cambio si la brecha es grande, será necesario invertir gran cantidad de energía para hacer que los electrones salten a la banda de conducción. Ver figura 1.5.

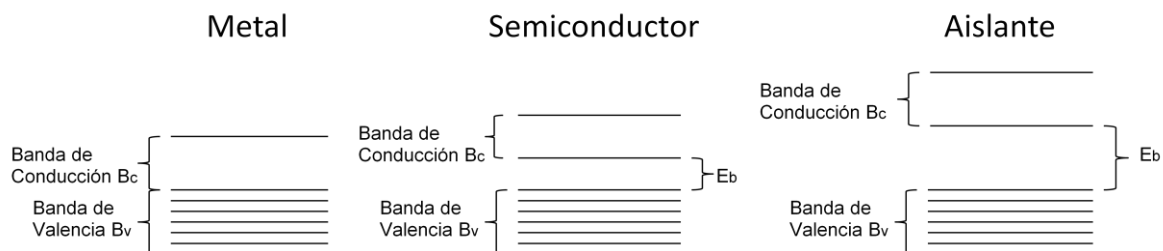


Figura 1.5. Comparación de las bandas de energía prohibida para metales, semiconductores y aislantes.

Los semiconductores pueden ser de tres tipos: intrínsecos, extrínsecos y compuestos. Abordaremos los tres casos para saber la diferencia entre ambos y poder así identificar el tipo de semiconductor que se estará trabajando. Además se mencionarán las propiedades eléctricas que los materiales presentan, y de esa forma identificar la información que es posible obtener de los datos experimentales.

Para conocer más a fondo el comportamiento de los semiconductores, se abordará el tema de conducción eléctrica. El cual se tomará antes de abordar el tema de tipos de semiconductores. Ya que el comportamiento eléctrico de los semiconductores es muy interesante, gracias a ello, se utilizan para fabricar dispositivos electrónicos tan elementales como lo son los diodos y los transistores.

1.1.1 Conductividad eléctrica

Un portador de carga puede ser un electrón, que cuando está libre, es responsable de la conductividad eléctrica. Cuando a este portador se le aplica un campo eléctrico E su movimiento deja de ser aleatorio y se mueve en dirección opuesta al campo. Cuando tenemos una cantidad considerable de portadores (electrones, huecos, iones, etc.), este movimiento de portadores se llama flujo eléctrico.

Si sometemos un alambre conductor de longitud L a una diferencia de potencial V , se genera un campo eléctrico en todos los puntos del alambre conductor con magnitud

$$E = \frac{V}{L}$$

1.1.1

El campo eléctrico aplica una fuerza electrostática que mueve la carga generando una corriente I que aumenta con el voltaje aplicado, obedeciendo la conocida Ley de Ohm

$$V = IR$$

1.1.2

El voltaje V dado en voltios, la corriente I en Amperes y la resistencia R en ohmios.

La resistencia a su vez tiene la siguiente relación:

$$R = \frac{L}{A} \rho = \frac{L}{\sigma A} \quad 1.1.3$$

Donde L es la longitud del conductor, A es el área transversal del conductor, ρ es la resistividad y σ es la conductividad.

La densidad de corriente se expresa como

$$J = \frac{I}{A} \quad 1.1.4$$

Donde, con ayuda de las ecuaciones 1.1.2 y 1.1.3 se tiene que

$$J = \frac{V}{\rho L} = \frac{\sigma V}{L} \quad 1.1.5$$

De la definición de corriente

$$I \equiv \text{flujo neto de carga por unidad de tiempo} \left(\frac{C}{s} \right) = ne$$

Donde n es el número total de portadores de carga que fluye por unidad de tiempo; e es la carga eléctrica de cada portador.

El flujo eléctrico puede ser interpretado, también de la siguiente forma:

$$J = (eN)v_d \quad 1.1.6$$

Donde (eN) es la densidad de carga, ya que e es la carga del portador y N es el número de portadores de carga por cm cúbico; v_d es la velocidad del portador de carga. Dicha velocidad está dada por:

$$v_d = a\tau \quad 1.1.7$$

Donde a es la aceleración debida a la fuerza $F=ma=eE$ y τ es el tiempo libre medio del portador de carga (tiempo medio entre colisiones o dispersión del portador de carga). Sustituyendo en 1.1.7 tenemos que:

$$v_d = \frac{eE}{m}\tau \quad 1.1.8$$

Sustituyendo en 1.1.6:

$$J = \frac{eE}{m}\tau(eN) \quad 1.1.9$$

Con $J=\sigma E$ se tiene que:

$$\sigma = \frac{e\tau}{m}(eN) = \mu(eN) \quad \text{donde } \mu = \frac{e\tau}{m} \quad 1.1.11$$

Donde μ es la “movilidad del portador de carga”.

Se concluye entonces, la conductividad depende de la densidad de portadores de carga y de su movilidad. En los metales se encuentran muchos portadores, pero su movilidad es baja ^[5].

Si hay más de un tipo de portador de carga, la conductividad total del material será dada por la suma de las conductividades individuales correspondientes a los distintos portadores de carga, es decir:

$$\sigma_T = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sum_{i=1}^n \sigma_i = \sum_{i=1}^n \mu_i (eN)_i$$

1.1.12

En los semiconductores existen varios portadores de carga, los electrones y los huecos. Por lo que la conductividad total estará dada por la suma de las conductividades respectivas.

La contribución relativa a la conductividad total de cada tipo de portador se obtiene definiendo el número de transferencia t_i

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_T}$$

1.1.13

La suma de la transferencia de cada elemento debe ser igual a uno, es decir,

$$\sum_{i=1}^n t_i = 1$$

1.1.14

1.1.2 Semiconductores intrínsecos.

Los semiconductores intrínsecos, son materiales puros. Anteriormente se mencionó, que los elementos del grupo 14, como el Silicio y el Germanio, forman conglomerados tetravalentes semiconductores.

En estos materiales, se busca reducir al mínimo las impurezas y defectos, para facilitar el movimiento de los electrones. Se evitan los límites de grano ^[1] y se hacen estructuras monocristalinas. Sometiéndose a procesos de refinación por zonas para limitar las impurezas. El nivel de impurezas alcanza un valor de una parte por mil millones. Alcanzando el monocristal un diámetro de hasta 200mm. Este proceso, en lo particular es muy costoso ^[2].

Cuando a un semiconductor intrínseco se le extraen electrones de la banda de valencia y se les lleva a la banda de conducción, se crean portadores de carga de igual número, esto es

$$N_e = N_h \quad 1.1.15$$

Es decir, el número de electrones por unidad de volumen extraídos N_e es igual al número de huecos por unidad de volumen generados N_h .

Para calcular la conductividad en un semiconductor intrínseco, se utiliza la ecuación 1.1.12 para electrones y huecos, esto es

$$\sigma_i = \sigma_e + \sigma_h = N_e |e| \mu_e + N_h |e| \mu_h \quad 1.1.16$$

Las movilidades de los electrones y de los huecos, son constantes, al igual que la magnitud de la carga. Por lo que sólo cabría calcular el número de electrones libres y el número de huecos por unidad de volumen en la banda de conducción y de valencia respectivamente. Estas cantidades, necesitan ser multiplicadas por la probabilidad de que los electrones estén en la banda de conducción o los huecos en la banda de valencia. La función de probabilidad a utilizar es la distribución de Fermi-Dirac.

El número o densidad total de electrones permisibles entre E y $E+dE$ está dada por

$$Z(E)dE = kE^{1/2}dE, \text{ donde } k = 4\pi L^3(2m)^{3/2}/h^3 \quad 1.1.17 [5]$$

Para encontrar el número de electrones en un intervalo de energía $E+dE$ se calcula el número total de estados ocupados, multiplicando el número total de estados por una función de probabilidad de ocupación $F(E)$ o distribución de probabilidad de Fermi-Dirac³

$$F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad 1.1.18$$

Donde E_F es la energía de Fermi, vista anteriormente. Y es el nivel energético más alto ocupado por el electrón en el estado basal enlazado. Las propiedades de esta función son las siguientes:

1. Para $E=E_F$, $F(E)=1/2$
2. Para $T=0K$: $F(E)=1$ si $(E-E_F)<0$
 $F(E)=0$ si $(E-E_F)>0$

Para diferencias de energía $(E-E_F) \gg KT$ se puede usar la siguiente aproximación

$$F(E) \cong e^{-\frac{E-E_F}{KT}} \quad 1.1.19$$

Esta es la distribución clásica de Maxwell-Boltzmann^[4], esta ecuación es la que se utiliza para determinar N_e en la banda de conducción.

Para energías por debajo del nivel de Fermi tales que $(E_F-E) \gg KT$, la aproximación de la función de Fermi-Dirac queda

$$F(E) \cong 1 - e^{-\frac{E_F-E}{KT}} \quad 1.1.20$$

Si analizamos esta ecuación, vemos que la exponencial tiende a cero cuando la diferencia entre las energías es muy grande, lo que significa que la probabilidad de que un estado sea ocupado por un electrón es muy cercana a uno. Lo que pone en evidencia que la mayoría de los electrones se encuentran en el estado de enlace covalente en la banda de valencia.

Para encontrar los estados vacantes, o no ocupados, simplemente se calcula la probabilidad de que el estado no esté ocupado, esto es

$$1 - F(E) = e^{-\frac{E_F-E}{KT}} \quad 1.1.21$$

Esta otra ecuación se utiliza para obtener N_h en la banda de valencia.

Por último, se utiliza el siguiente arreglo para calcular los N_e y N_h . Si la parte superior de la banda de valencia se toma como base, es decir $E_v=0$, y el inicio de la banda de conducción como E_b . Ver figura 1.6.

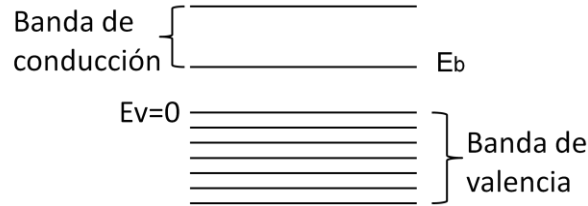


Figura 1.6. La parte superior de la banda de valencia se toma con referencia cero y la parte inferior de la banda de conducción con energía E_b .

Los estados energéticos de los electrones próximos a la base de la banda de conducción son los dados por la ecuación

$$E = \frac{h^2}{8\pi m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

1.1.22

Que es la ecuación para la energía de un electrón en un pozo cuadrado tridimensional⁵. Donde m_e es la masa efectiva del electrón en la banda de conducción. Para obtener los estados de energía de los huecos, sólo se sustituye la masa efectiva del electrón m_e , por la masa efectiva del hueco m_h .

Por lo tanto la densidad permisible de electrones con energía entre E_c y E_b en la banda de conducción es

$$Z(E) = C_e (E_c - E_b)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{donde } C_e = 4\pi(2m_e)^{3/2}/h^3$$

1.1.23

Para encontrar la densidad de huecos permisibles entre la energía E_v y $E=0$ se tiene

$$Z(E) = C_h (0 - E_v)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{donde } C_h = 4\pi(2m_h)^{3/2}/h^3$$

1.1.24

Las densidades permisibles no tienen sentido alguno en la banda prohibida.
Ver figura 1.7.

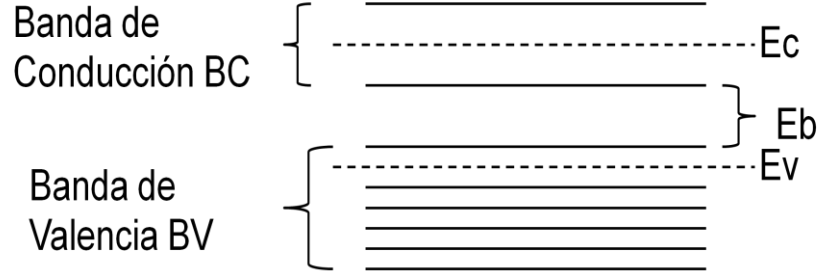


Figura 1.7. Visualización de los niveles de energía en el cálculo de las densidades de estados en las bandas de conducción y valencia.

Como se indicó anteriormente, la densidad real de electrones en la banda de conducción se obtiene mediante el producto de la densidad de electrones permisibles por la función de probabilidad de Fermi-Dirac e integrando en el intervalo de energía. Para N_e se tiene

$$N_e = C_e \int_{E_b}^{\infty} (E - E_b)^{1/2} e^{-\frac{E-E_F}{kT}} dE \quad 1.1.25$$

Resolviendo:

$$N_e = N_c e^{-\frac{E_b-E_F}{kT}}, \text{ donde } N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad 1.1.26$$

Para N_h se tiene

$$N_h = N_v e^{-\frac{E_F}{kT}}, \quad \text{donde } N_v = 2\left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad 1.1.27$$

Como $N_e = N_h$, se obtiene

$$E_F = \frac{E_b}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_h}{m_e}$$

1.1.28

Como las masas efectivas son muy parecidas y el producto kT no es muy grande, el segundo término se desprecia y se tiene que

$$E_F = \frac{E_b}{2}$$

1.1.29

Esto indica que la energía de Fermi E_F se encuentra a media distancia de la banda prohibida. Sustituyendo 1.1.29 en 1.1.28 y 1.1.27 respectivamente, se tiene

$$N_e = N_c e^{-\frac{E_b}{2kT}}$$

1.1.30

Y

$$N_h = N_v e^{-\frac{E_b}{2kT}}$$

1.1.31

1.1.3 Semiconductores extrínsecos.

Los semiconductores extrínsecos son aquellos que se producen al “dopar” las redes cristalinas de silicio o germanio con elementos del grupo 15 y 13. Es decir, se añaden ciertas impurezas de forma controlada para modificar las propiedades del material semiconductor. Los átomos de silicio y de germanio, por pertenecer al grupo 14, son elementos tetravalentes, formando cuatro enlaces por átomo en su red cristalina, cuando se sustituyen átomos de silicio por átomos de fósforo (grupo 15), de enlaces pentavalentes, uno de los electrones del fósforo queda libre dentro del arreglo, ver figura 1.8

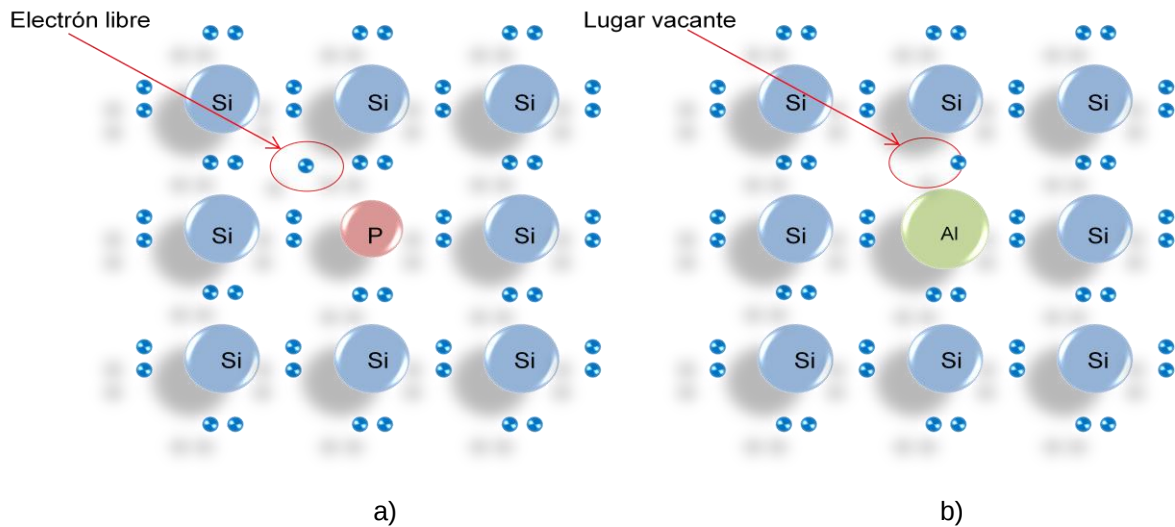


Figura 1.8. Red cristalina de silicio dopada. En la figura a) con fósforo, es posible ver en la figura como queda un electrón disponible, por lo que el átomo de fósforo se convierte en portador de electrones. En la figura b) con aluminio, como se ve, a un átomo de silicio le falta aparearse, por lo que hay una vacancia o hueco y el silicio se convierte en portador de huecos.

Por otra parte, si se rempazan átomos de silicio por átomos de aluminio u otro del grupo 13, como éstos son trivalentes, quedará un electrón sin par y por lo tanto se generará una vacancia haciendo al átomo de silicio un portador de huecos. Ver figura 1.8.

En este tipo de semiconductores, la concentración del dopante sobre la red cristalina determinará la cantidad de portadores. Al llevar el arreglo a la saturación es como se puede transformar el material en un conductor.

El electrón del átomo dopante no está completamente libre ya que es atraído por el átomo y sólo necesita de una pequeña cantidad de energía para liberarse y pasar a la banda de conducción. Esto, debido a que la energía de dicho electrón “en calidad de donación” se encuentra muy cerca de la banda de conducción del sistema.

La conductividad total está dada por la ecuación

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_x$$

1.1.32

El subíndice i indica las contribuciones intrínsecas y el subíndice x las contribuciones extrínsecas. Como la contribución intrínseca a temperaturas bajas es insignificante, entonces se desprecia.

La conductividad extrínseca para los semiconductores tipo N es de la forma

$$\sigma_{xD} = N_{xe} |e| \mu_e \quad 1.1.33$$

Donde σ_{xD} es la conductividad extrínseca generada por los donadores de carga, N_{xe} es la densidad de electrones ionizados de los átomos donadores, $|e|$ es la magnitud de la carga del electrón y μ_e es la movilidad del electrón.

Si consideramos N_D el número total de átomos donadores por unidad de volumen, entonces

$$N_{xe} = N_D e^{-\frac{E_b - E_D}{kT}} \quad 1.1.34$$

Donde E_D es el estado donador de energía del electrón del átomo donante, éste está muy próximo a la banda de conducción. Ver figura 1.19.

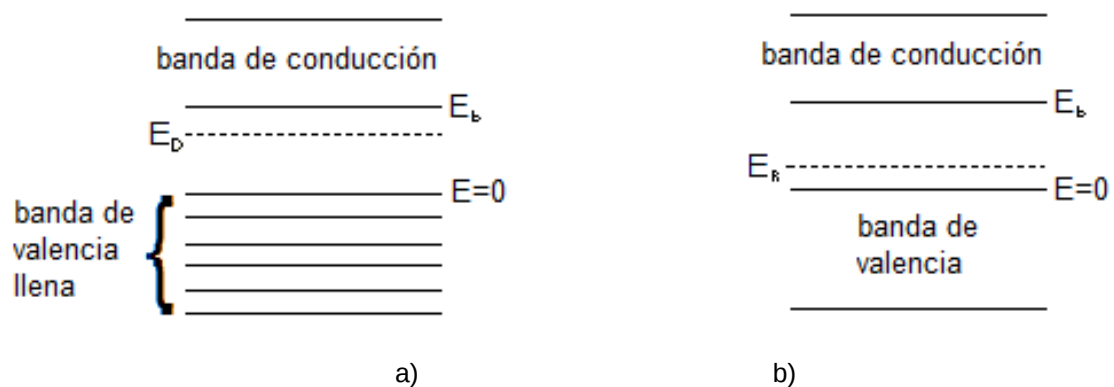


Figura 1.9. Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco. Del lado izquierdo, tenemos la energía del electrón donante E_D y del lado derecho la energía del hueco o sitio electrónico vacante.

Cuando la temperatura es alta, $N_{x_e}=N_D$. Si todos los electrones de los átomos donadores se ionizan, se produce la conductividad de saturación

$$\sigma_{x_{sD}} = N_{xh}|e|\mu_e \quad 1.1.35$$

Donde $\sigma_{x_{sD}}$ es la conductividad extrínseca de saturación debida a los átomos donadores.

Por otra parte, la densidad de huecos generados por la ionización N_{xh} , para los semiconductores tipo P es

$$N_{x_h} = N_R e^{-\frac{E_R}{kT}} \quad 1.1.36$$

Donde N_R es la densidad de huecos receptores por unidad de volumen. La conductividad de saturación se alcanza cuando se tiene la siguiente relación

$$N_{x_h} = N_R \quad 1.1.37$$

Así

$$\sigma_{x_{sR}} = N_R|e|\mu_h \quad 1.1.38$$

Donde $\sigma_{x_{sR}}$ es la conductividad extrínseca de saturación debido a los átomos receptores, tanto N_{x_e} como N_{xh} son cero cuando $T=0$, esto indica que los semiconductores extrínsecos son dieléctricos en el cero absoluto.

Además, se ha observado que los valores de las energías (E_b-E_D) y E_R son independientes de la concentración.

1.1.4 Semiconductores compuestos

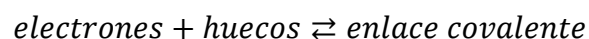
Los semiconductores compuestos están clasificados en dos grupos, los formados por los elementos de los grupos 13 y 15, llamados compuestos III-V. Y los conformados por los elementos de los grupos 12 y 16, llamados compuestos II-VI.

Debido a la diferencia electronegativa de los elementos que forman el compuesto, el enlazamiento es de carácter iónico.

La manejabilidad de estos semiconductores es muy cómoda, ya que se obtienen semiconductores intrínsecos como extrínsecos con sólo cambiar la concentración atómica de uno de los dos elementos que forman el compuesto. Esto se debe a que los electrones en los elementos de cada compuesto (ya sea III-V o II-VI) forman el octeto electrónico (capa cerrada).

Cuando se preparan mezclas equiatómicas (átomos uno a uno en proporción), se producen semiconductores intrínsecos, ya que se completan los octetos electrónicos y no quedan electrones libres o vacancias electrónicas. En cambio, cuando se cambia la concentración o proporción de alguno de los elementos, es cuando se obtienen los semiconductores extrínsecos, tipo P o tipo N, dependiendo del excedente de alguno de los átomos.

Las películas de CdS pertenecen al grupo II-VI. Su tipo de portador (P y N) se conoce obteniendo el valor de concentración de portadores, o conociendo el porcentaje atómico de cada elemento que conforman al CdS. Las densidades de electrones y de huecos a cualquier temperatura están en equilibrio dinámico, es decir los electrones se combinan con los huecos para formar enlaces covalentes y viceversa, esto es



1.1.39

La condición de equilibrio para la densidad de electrones y huecos es

$$N_e - N_h = \text{constante}$$

1.1.40

Válida tanto para conductores extrínsecos como intrínsecos.

1.2 Aplicaciones de materiales semiconductores

Los materiales semiconductores actualmente gobiernan la tecnología. Esto se debe a que la gran mayoría de dispositivos electrónicos están hechos en base a materiales semiconductores, como son los circuitos integrados.

Además, la industria eléctrica necesita obtener energía eléctrica por medios más amigables para el medio ambiente, utilizando recursos eólicos, solares y las propias mareas para su producción.

Las celdas solares son una aplicación tecnológica de películas semiconductoras. También se pueden mencionar los foto-detectores, los cuales muestran cambios en su potencial eléctrico en presencia de luz, de esta manera se construyen una gran variedad de sensores. Los diodos emisores de luz LED son otra gran aplicación, su tecnología actualmente ha mejorado en los últimos años considerablemente ya que se ha disminuido en gran medida su consumo de energía.

También, se pueden fabricar foto-catalizadores de TiO_2 por el método de sol-gel, lo cual puede ayudar a purificar el aire y el agua contaminada ^[6].

Las películas de PbS presentan propiedad que son indicadas para la elaboración de detectores de infrarrojo, por lo que se pueden utilizar como sensores de IR ^[7].

Es posible fabricar celdas solares donde el portador tipo p se obtiene de una película de CdTe preparada por la técnica de sublimación en espacio cerrado y el portador tipo n de una película de CdS obtenida por la técnica de depósito por baño químico^[8].

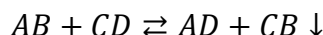
1.3 Detalles de baño químico

En nuestro entorno nos vemos rodeados de enormes cantidades de materiales distintos. En el capítulo anterior, distinguimos a los materiales semiconductores, los cuales son muy utilizados en la tecnología electrónica. Estos materiales se encuentran manufacturados en forma de pastillas o cristales muy pequeños. Pero es posible obtener estos semiconductores en forma de capas muy delgados, del orden de cientos de nanómetros (10^{-9} metros). La formación de las

capas se hace sobre sustratos de vidrio, plástico, metales, cerámicos, etc. a fines de su aplicación. Ejemplos de estos filmes son los espejos, polarizados para ventana, detectores, celdas solares, entre otras cosas. Existe una gran variedad de técnicas utilizadas para la síntesis de películas delgadas, entre las que se encuentran pulverización catódica (sputtering), sol-gel, baño químico, serigrafía, litografía, ablación laser, CVD (chemical vapor deposition), crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), rociado pirolítico, etc.; por mencionar algunas.

Como se ha venido discutiendo, en este trabajo se implementó la técnica de BCD. Esta técnica es muy sencilla, se lleva a cabo mediante reacciones químicas que forman un precipitado que se deposita sobre un sustrato suministrándose calor al mismo tiempo.

La reacción general de formación del precipitado es la siguiente:



1.3.1

Donde ocurre una sustitución de *B* y *D* y el compuesto *CB* resultante es el que precipita (indicado por la flecha vertical hacia abajo).

La ventaja de usar esta técnica, además de su rapidez de elaboración, es su bajo costo. Obteniendo materiales semiconductores sobre superficies de una manera rápida, sencilla y de alta calidad. El grosor de las películas obtenidas es del orden de cientos de nanómetros es decir $\sim 10^{-7}$ cm. Esto es, si se tiene un litro de solución, es decir 1000 cm^3 entonces es posible cubrir alrededor de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^2 = 1 \times 10^6 \text{ m}^2 = 1 \text{ km}^2$ de sustrato. Esto es sólo una aproximación.

1.3.1 Reacciones de precipitación

Comúnmente, encontramos sustancias que para poder usarlas o ingerirlas es necesario agitar, esto debido a la sedimentación o precipitación formada en el fondo del recipiente. Muchas veces esta precipitación se debe a la gran concentración de cierto producto en una solución. En el caso del CBD, el precipitado que se origina no es producto de la saturación de un compuesto en un solvente, sino a que el producto de la reacción genera un precipitado insoluble que

se deposita en el fondo del recipiente. La solubilidad de los precipitados es una característica muy notable pues está por debajo de 0.01mol/L lo que no permite que el precipitado se disgregue ^[9].

En la tabla I se presentan las combinaciones que dan origen a la formación de precipitados y sus excepciones ^[9].

Tabla I. Pautas de solubilidad de compuestos iónicos y sus excepciones ^[9].

Pautas de solubilidad para compuestos iónicos comunes en agua	
Compuestos solubles	Excepciones importantes
Compuestos que contienen;	
NO_3^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$,	Ninguna
Cl^- , Br^- y I^-	Sales de: Ag^+ , Hg^{2+} y Pb^{2+}
SO_4^{2-}	Sales de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos insolubles	Excepciones importantes
Compuestos que contienen:	
S^{2-}	Sales de: NH_4^+ , cationes de metales alcalinos y Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}
CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Sales de: NH_4^+ y cationes de metales alcalinos
OH^-	Compuestos de cationes de metales alcalinos: Ca^{2+} , Sr^{2+} , B^{2+}

En la tabla II se presentan las síntesis de sulfuros datos tomados de la literatura.

Tabla II. Propiedades físicas del CdS

Propiedades	CdS	CuS	PbS
Estructura cristalina	hexagonal	hexagonal	diamante
Magnitud de la banda prohibida de energía E_g (eV)	2.5	Dir:2.30-2.45 Indir:*	0.37
Masa efectiva de electrones: m_e	0.2	*	0.1
Masa efectiva de los huecos: m_h	0.7	*	0.1
Constante de red ($\text{\AA}$) ²	a=4.1 c=6.74	a=3.768- 3.796 c=16.27- 16.38	5.936
Movilidad de los electrones: μ_e (cm ² /Vs)	300	*	550
Movilidad de los huecos: μ_h (cm ² /Vs)	50	*	600
Densidad: d (g/cm ³)	4.82	*	*
Concentración intrínseca de portadores (10 ¹⁵ /cm ³)	8.6-16.7	*	*
Índice de refracción N	2.5	+	3.7

Estos valores son a temperatura ambiente de 300K, la constante de red está sujeta a cambios en las relaciones estequiométricas entre el Cd y S ^[10,11].