

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL PERÚ**

Escuela de Posgrado



**LA RELACIÓN INTRÍNSECA ENTRE LA DESCRIPCIÓN
DEL ANCHO DE BANDA Y LAS PROPIEDADES
TÉRMICAS EN SEMICONDUCTORES: EL CASO DEL α -
Si:H E In_2O_3**

Tesis para obtener el grado académico de Magíster en Física que
presenta:

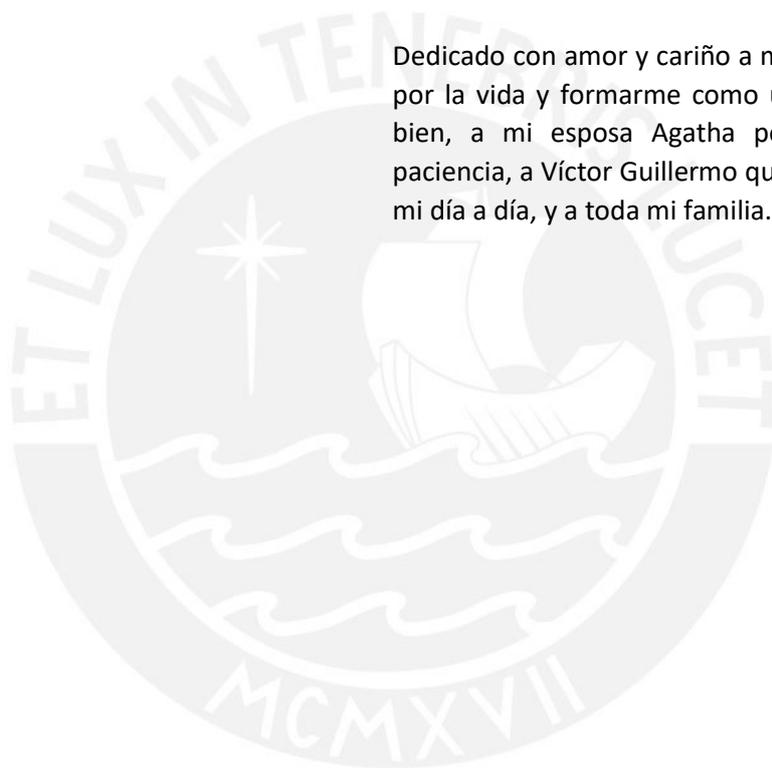
Enrique Eduardo Ventura Ponce

Asesor:

Jorge Andres Guerra Torres

Lima, 2022

Dedicado con amor y cariño a mi madre Blanca por la vida y formarme como una persona de bien, a mi esposa Agatha por su apoyo y paciencia, a Víctor Guillermo que es la razón de mi día a día, y a toda mi familia.



Agradecimientos

Quiero agradecer a mi asesor el Dr.-Ing. Andrés Guerra, por su apoyo, su concejo, y paciencia. Por motivarme a adentrarme en la ciencia de materiales, especialmente en el tema de este trabajo de tesis. Al estudiante de doctorado MSc. Kevin Lizárraga, por su apoyo en la revisión, tiempo de discusión, y retroalimentación dando luces en algunos temas que son parte del trabajo de tesis, al Dr.-Ing. Roland Weingärtner por permitirme trabajar en el laboratorio de materiales de la PUCP desde sus inicios y tener siempre las puertas abiertas del mismo, a todos los integrantes de grupo MatER a los que alguna vez la integraron y los que la integran hoy, por su apoyo y fraternidad constante.

La Relación Intrínseca Entre La Descripción Del Ancho De Banda Y Las Propiedades Térmicas En Semiconductores: El Caso Del a-Si:H E In_2O_3

Bs. Enrique Ventura

Propuesto para el grado de magister en Física

2021

Resumen

En la literatura los análisis ópticos y térmicos presentan una desconexión, a pesar de tener un gran ámbito en común desde el punto de vista teórico. La evolución del ancho de banda respecto de la temperatura es un factor muy importante al momento de determinar dicha conexión, ya que, a través de la interacción electrón-fonón se puede derivar la temperatura de Debye que es el nexo entre el ancho de banda óptico y los efectos térmicos. Tal es así que aquí se presentan diferentes teorías, como son las propuestas por Ullrich, O'leary, Jackson, Guerra, y Zanatta para estudiar la absorción en semiconductores, y sus versiones extendidas: Tauc-Lorentz, O'leary-Lorentz o Guerra-Lorentz. Para los efectos térmicos se exploran ajustes que provienen de la interacción de los fonones como son los de los modelos de Varshni, Pässler o Bose-Einstein que describen el comportamiento del ancho de banda óptico con la temperatura del material. Este nexo entre los efectos ópticos y térmicos es aplicado después en los materiales semiconductores como el a-Si:H e In_2O_3 , que son, entre otros, importantes para el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas como celdas solares o transistores (ITO). Finalmente probamos que los resultados ópticos y térmicos guardan una buena concordancia, que da lugar a nuevos tipos de acercamientos experimentales a ambas propiedades.

Índice

Agradecimientos.....	3
Resumen	4
Capítulo I	7
Introducción	7
Capítulo II	10
Análisis Óptico	10
2.1 Región Fundamental	11
2.1.1 Zona A	11
Cola de Urbach.....	11
2.1.2 Zona B	12
Zona de Tauc.....	12
2.1.3 Zona A y B unificadas	14
Modelo de Ullrich	14
Modelo de O'leary y Thevaril.....	15
Modelo de Fluctuaciones de Bandas	16
Modelo tipo Boltzmann – Zanatta	19
2.2 Región de Alta Absorción	19
2.2.1 Osciladores de Lorentz	19
2.3 Acoplamientos	22
2.3.1 Tauc-Lorentz	22
2.3.2 Cody-Lorentz	23
2.3.3 O'leary-Thevaril-Lorentz	24
2.3.4 Fluctuaciones de Bandas-Lorentz	25
2.3.5 O'leary-Thevaril-Jackson	25
Capítulo III	27
Análisis Térmico	27
3.1 Absorción Fundamental Para $T \neq 0$	28
3.1.1 Fonones Acústicos y Fonones Ópticos	29
3.1.2 Expansión Térmica	30
3.1.3 Interacción Electrón-Fonón	32
3.1.4 Modelos Experimentales	33
Modelo de Varshni	33
Modelo de Bose-Einstein.....	33
Modelo de Pässler	34

3.2 Teoría de Debye.....	34
3.3 Calor Específico.....	36
Capítulo IV.....	38
Resultados.....	38
4.1 a-Si:H.....	40
4.1.1 Comparación De Modelos De Absorción De Amplio Rango.....	40
4.2.1 Propiedades Ópticas, Región Fundamental.....	41
Modelos de Tauc y Urbach.....	41
Modelo de Thevaril.....	41
Modelo de Fluctuaciones de Bandas.....	42
Modelo tipo Boltzmann.....	43
Comparación de Parámetros.....	43
4.3.1 Propiedades Térmicas.....	44
Evolución del Ancho de Banda con la Temperatura.....	44
Calor Específico.....	45
4.2 In ₂ O ₃	46
4.2.1 Propiedades Ópticas.....	46
Modelo de Tauc.....	46
Modelo de Fluctuaciones de Bandas.....	48
Comparación de Parámetros.....	49
Problemática del In ₂ O ₃ : E _g ¿Directo o Indirecto?.....	50
4.2.2 Propiedades Térmicas.....	51
Evolución del Ancho de Banda con la Temperatura.....	51
Calor Específico.....	53
Capítulo V.....	56
Conclusiones.....	56
Apéndice.....	58
Ajustes de curvas ópticas para el In ₂ O ₃ a diferentes temperaturas.....	58
Bibliografía.....	63

Capítulo I

Introducción

Desde la visión de Richard Feynmann, acerca de la posibilidad de una rama en la física para ordenar cada átomo uno por uno a decisión propia, se han hecho muchísimos avances en la nanotecnología, rama que aún sigue en crecimiento y rompiendo esquemas en la frontera tecnológica. En particular, los semiconductores nos han otorgado aplicaciones, que van desde la electrónica con los transistores o celdas solares hasta la medicina mediante biosensores por mencionar algunos de ellos. Por lo que, tanto el análisis de los materiales como el entendimiento fundamental de la teoría juegan un rol crucial al momento de dar a luz nuevos alcances en la ciencia. Por esa razón, nuestro trabajo se ha orientado a entender el comportamiento de los modelos usados en el análisis de las propiedades ópticas y térmicas.

Actualmente el vínculo entre las propiedades ópticas y térmicas es algo oscuro al momento de ejercer un análisis completo de nuestro material, mostrando en general un panorama óptico o térmico, más no en conjunto. Por esa razón, en este trabajo hemos abordado la relación que existe entre ambas propiedades mediante la temperatura de Debye, que se determina a través del calor específico a partir de un análisis calorimétrico o del comportamiento del ancho de banda con respecto a la temperatura, que proviene del análisis de absorción de luz, específicamente de la parte fundamental. De esta manera nuestros resultados no son solo comparaciones cualitativas, como veremos en el capítulo IV, sino que, dependiendo del modelo

óptico elegido y del modelamiento de los efectos térmicos como la interacción electrón-fonón, se puede llegar a temperaturas de Debye cercanas desde el punto de vista cuantitativo.

Asimismo, hemos guiado nuestros análisis ópticos y térmicos hacia dos materiales de gran importancia para la tecnología fotovoltaica actual como el silicio amorfo (a-Si) y el óxido de indio (In_2O_3). El primero, tiene su mayor aplicación en celdas solares por su prominente absorción, esto debido a que el silicio cristalino (c-Si) al pasar a ser amorfo pierde su carácter indirecto incrementado su coeficiente de absorción, además en esa línea el a-Si es un material que incrementa su eficiencia a diferentes dopajes, ya sea con hidrógeno y/o con carbono, que permiten una diversidad en rangos de anchos de banda, los cuáles han dado paso a la ingeniería del ancho de banda para este material [1]. El segundo, es uno de los componentes del ITO, material que es usado actualmente en celdas solares, transistores de películas delgadas, dispositivos electroluminiscentes, entre otros, debido a su alta densidad de portadores de carga y su característica transparencia óptica [58].

El a-Si:H y el In_2O_3 poseen problemáticas tanto en la parte térmica como en la parte óptica que son importantes resaltar, ya que resolveremos algunas de ellas en el transcurso de este trabajo. En el caso del a-Si:H, tenemos el comportamiento anómalo del calor específico a bajas temperaturas, que crece en una proporción de T^4 pese a que se espere una disminución [55]. Teorías como la del doble oscilador para materiales amorfos han sido propuestas para abordar este tema en particular, a pesar que nuestro trabajo no resuelve esta incógnita, el análisis propuesto aquí sobre la relación óptico-térmica puede ser usado en posteriores investigaciones para responder a esta pregunta. En el caso del In_2O_3 , tenemos la discusión en relación a su ancho de banda, ya que investigaciones que datan de hace 50 a 60 años muestran un ancho de banda mayor (3.55 eV) que difiere al que se acepta actualmente de 2.94 eV [58]. Ésta diferencia será abordada en el capítulo 3 y con más énfasis en las conclusiones.

El presente manuscrito se organiza de la siguiente forma:

Capítulo II Análisis Óptico: En este capítulo se abordará el análisis óptico del a-Si:H e In_2O_3 y se revisarán los modelos actuales del ancho de banda. Explicamos las distintas zonas de absorción como la de Urbach, fundamental o de alta absorción, para luego unificar estas distintas regiones mediante modelos propuestos por Jellison-Modine, Ferlauto, O'leary, Guerra, entre otros. Y finalmente, mostraremos un modelo que está siendo desarrollado por Kevin Lizárraga y Andrés Guerra, investigadores del grupo MatER PUCP, actualmente en proceso de investigación.

Capítulo III Análisis Térmico: En este capítulo se verá la parte térmica. Para esto iniciamos con la teoría que describe la relación entre el ancho de banda y la temperatura que está íntimamente relacionado a la expansión de la celda unitaria y a la interacción electrón-fonón. Se revisará también el modelamiento fenomenológico de ésta última interacción mediante los modelos de Varshni, Pässler y Bose-Einstein, todos ellos ligados a la temperatura de Debye. Este último parámetro térmico será explicado en detalle en el desarrollo de la teoría de Debye cuyo análisis muestra el comportamiento del calor específico.

Capítulo IV Resultados: En este capítulo se presentarán los resultados tanto de la parte óptica como de la parte térmica. Iniciamos con los resultados ópticos en los que se han analizado modelos como el de O'leary, Guerra, entre otros. Luego se optará por el modelamiento de la interacción electrón-fonón y así se dará paso a los resultados de las propiedades térmicas, en los que se detallarán y contrastarán el comportamiento del calor específico a bajas y altas temperaturas.

Capítulo V Conclusiones: En este capítulo resumiremos los resultados más importantes y daremos un pequeño preámbulo a futuras investigaciones que se pueden realizar en la misma línea de este trabajo.



Capítulo II

Análisis Óptico

Si nos referimos al análisis óptico de una investigación, nos viene inmediatamente a la mente los procesos que están relacionados a la luz, tales como absorción, emisión, transmitancia, reflectancia, etc. Sin embargo, para el objetivo de esta tesis, nosotros nos hemos enfocado en los procesos de absorción y los modelos que explican este comportamiento. Por esa razón el presente capítulo aborda los conceptos de constante dieléctrica, en particular el comportamiento de su parte imaginaria. La mejor forma de abordar la absorción de un material es describirla en las regiones: fundamental y de alta absorción [2] [3] [4].

La ventaja de zonificar la constante dieléctrica está en estudiar cada región bajo distintos acercamientos, así tenemos: la región fundamental que consta de dos zonas (ver Figura 1). La primera, la región de absorción fundamental, contiene la cola de Urbach, observada por primera vez por Urbach et. al. [5], y que puede ser modelada desde el punto de vista de la teoría de fluctuaciones de bandas [2], o debido a los estados “cola” [6][7]. Inmediatamente después, para energías mayores, la región de absorción fundamental muestra el comportamiento del cual se puede calcular el ancho de banda. Luego, la región de alta absorción, o también llamada región de los osciladores, que corresponde a los distintos saltos electrónicos en el conglomerado de la estructura de bandas.

Así pues, cada región tendrá una forma funcional de la absorción. La zona A o de Urbach, corresponde a un comportamiento exponencial [5], la zona B, o también llamada región de Tauc [8] tiene un comportamiento cuadrático o de raíz cuadrada dependiendo de, si se trabaja con un material indirecto o directo, y en la región de alta absorción (zona C) se puede encontrar un comportamiento de oscilador de Lorentz basado en la idea de tratar a los átomos como partículas inmersas en un fluido viscoso [9][10].

En vista que uno de nuestros objetivos es el de hallar el mejor modelo de acuerdo con el comportamiento térmico, haremos un recuento de los distintos esfuerzos que se realizaron a través de la historia. Así pues, para la región fundamental serán revisadas las teorías de: Urbach [5], Tauc [8], Cody [11], Thevaril [3], Guerra [2], y Zanatta [12], mientras que para la región de alta absorción serán abordadas teorías como las de: Lorentz [9] y Jackson [4]. Sin embargo, así como buscamos entender cada región, también nos interesa, desde luego, el acoplamiento entre las distintas zonas. Tenemos el acoplamiento entre las zonas de absorción fundamental y de osciladores de Lorentz, que corresponde a la teoría de Tauc-Lorentz planteada por autores como Forouhi-Bloomer [13], Campi-Coriasso [14], y Jellison-Modine [15]. Además, si a los susodichos modelos le agregamos las colas de Urbach, zona A (ver Figura 1), llegamos a la formulación de Cody-Lorentz planteada por Ferlauto et. al. [16]. O si buscamos otra forma de explicar la zona C, utilizando densidades de estados, podemos formar la teoría Thevaril-Jackson [3]. Incluso, podemos tomar la teoría de fluctuaciones de bandas, que describe tanto la zona A y B, propuesta por Guerra et al. [2] y asociarla a los osciladores de Lorentz para obtener funcionales que logren ajustarse a materiales directos, indirectos y amorfos como se detallará en un futuro trabajo de Lizárraga et al. [29]

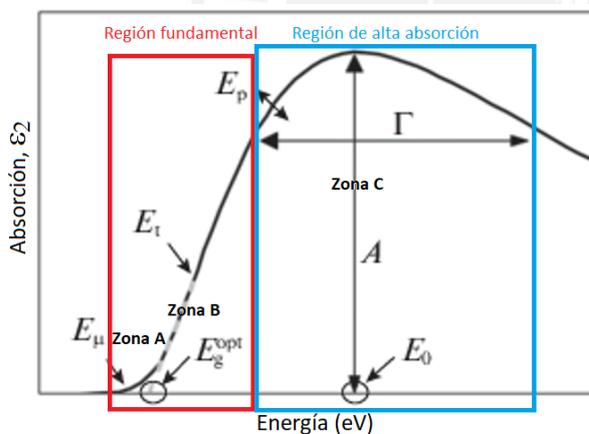


Figura 1: Espectro de absorción. La región fundamental que corresponde a la cola de Urbach (Zona A) y a la zona de Tauc (Zona B), la región de alta absorción que corresponde a un comportamiento de oscilador de Lorentz (Zona C).

2.1 Región Fundamental

2.1.1 Zona A

Cola de Urbach

De la Figura 1 podemos observar que la zona A se comporta como una exponencial. Esto fue experimentalmente descubierto por Urbach [5], quien propuso el siguiente modelo empírico para el coeficiente de absorción:

$$\varepsilon_2 \approx \text{Exp}\left(\frac{E}{E_U}\right) \quad (1)$$

donde E_U es la inversa de la pendiente observada en la Figura 1.

La regla de Urbach puede ser entendida de diferentes maneras: se puede atribuir a desordenes dentro de la red, o efectos térmicos (una leve perturbación puede ocasionar las colas de Urbach) [2]. Estas ideas han servido de inspiración para desarrollar teorías robustas que explican estos estados de “cola” tales como las de: Ullrich[18], O’leary[19], Thevaril[3] y Guerra[2], las cuáles serán explicadas más adelante. Desde el punto de vista experimental, la importancia de la cola de Urbach se debe a su contribución significativa en la absorción, la que influye directamente en la eficiencia del equipo fotovoltaico.

2.1.2 Zona B

Zona de Tauc

La determinación del ancho de banda para semiconductores amorfos se describe por el cálculo de Tauc que considera relajar la conservación del vector de onda, coincidentemente el modelo es el mismo para semiconductores indirectos. En su trabajo original, Tauc (1966) [8] realiza un análisis detallado para determinar la constante dieléctrica ε_2 , concluyendo que este es producto de la convolución de la densidad de estados de valencia $D_v(E)$ y conducción $D_c(E)$, midiendo las energías desde los extremos de banda, resultando en: $D_v(E) = (-E_v)^{1/2}$, para las bandas de valencia, y, $D_c(E) = (E_c - E_g)^{1/2}$, para las bandas de conducción. Con ello determina que la constante dieléctrica es proporcional a:

$$\varepsilon_2 \approx \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\omega^2}. \quad (2)$$

Ecuación que describe con gran precisión la región cercana al ancho de banda y da una buena aproximación para el valor de E_g para semiconductores amorfos e indirectos. Así como se ha hecho el análisis de la constante dieléctrica para semiconductores amorfos y cuyo modelo coincide también para indirectos que muestran un comportamiento cuadrático, se puede hacer lo mismo para semiconductores directos. En este caso la constante dieléctrica resulta ser proporcional a $\frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\omega^2}$. Una correcta definición de lo anterior es desarrollada en detalle en la investigación de Guerra et. al. [2][20], por lo que a continuación, mostraremos el procedimiento para la obtención de la ecuación (2) y se extenderá para el caso de materiales directos, siguiendo el procedimiento de [8][21].

Típicamente, el coeficiente de absorción de un semiconductor es proporcional a la tasa de densidad de energía $\hbar\omega R_{cv}$, donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón incidente y R_{cv} es la tasa de transiciones electrónicas, siendo este último:

$$R_{cv} = R \sum_{k_c k_v} |M_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega \pm E_\Omega) \delta_{k_c, k_v + q \pm k_\Omega} \quad (3)$$

donde, $R = 2\pi/\hbar(\bar{E}e/2\omega m_e)^2$, con m_e y e como la masa y la carga del electrón respectivamente y \bar{E} el campo eléctrico de la radiación incidente. Asimismo, $|M_{cv}|^2$ es el elemento de matriz de transición, la cuál debe ser modelada para transiciones directas e indirectas. E_c y E_v son las energías de las bandas de conducción y valencia que toman parte como estados inicial y final para el electrón. k_c y k_v son los vectores de onda del

electrón de valencia y de conducción respectivamente. k_Ω y E_Ω son los vectores de onda y energía de los fonones, q es la componente del fotón incidente. Sin embargo, para efectos prácticos, los valores de q y E_Ω pueden despreciarse.

Para transiciones directas, tenemos que $k_\Omega = 0$ y por ende $k_c = k_v$. Además, podemos escribir R_{cv} en términos de una densidad de estados conjunta (JDOS en inglés) D_{cv} de la siguiente manera [2] :

$$R_{cv} = R \int |M_{cv}|^2 D_{cv}(E_{cv}) \delta(E_{cv} - \hbar\omega) dE_{cv}, \quad (4)$$

donde $E_{cv} = E_c - E_v$, y D_{cv} es el resultado del cálculo de la densidad de estados de la diferencia de energías de banda E_{cv} , debido a que para transiciones directas es la única transición permisible. Siendo D_{cv} igual a:

$$D_{cv}(E_{cv}) = \frac{\sqrt{2}\mu^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3} \begin{cases} (E_{cv} - E_g)^{1/2} & , E_{cv} \geq E_g \\ 0 & , E_{cv} < E_g \end{cases}. \quad (5)$$

La masa efectiva reducida es identificada en μ^* , la cuál contiene información de la masa efectiva del electrón (m_e) y el hueco (m_h). Si asumimos entonces que el elemento de matriz es constante con respecto a la energía, entonces el coeficiente de absorción para materiales directos es [2]:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi\hbar}{\epsilon_0 n c} \left(\frac{e}{m_e}\right)^2 \frac{|M_{cv}|^2}{\hbar\omega} D_{cv}(\hbar\omega). \quad (6)$$

Por otro lado, para transiciones indirectas, tendremos que la conservación del momento es $k_c = k_v \pm k_\Omega$. En el caso de amorfos, todo tipo de transiciones son posibles (directas e indirectas), y para contar todas dentro del mismo marco, se utiliza un derivado de la aproximación "frozen phonons", en el cual un material amorfo puede ser considerado como un material cristalino pero sujeto a una deformación inducida por los fonones, producto de una temperatura "ficticia" la cuál puede ser entendida como el grado de desorden del material, así, al hacer interactuar esta red de fonones con los fotones incidentes, podemos obtener una descripción del coeficiente de absorción similar al de materiales indirectos [2].

Por lo que R_{cv} es escrito en términos de la densidad de estados de valencia (D_v) y de conducción (D_c) como:

$$R_{cv} = R \int dE_v \int dE_c |M_{cv}|^2 D_c(E_c) D_v(E_v) \delta(E_c - E_v - \hbar\omega). \quad (7)$$

Donde:

$$D_c(E_c) = \frac{\sqrt{2}m_e^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3} \begin{cases} (E_c - E_g)^{1/2} & , E_c \geq E_g \\ 0 & , E_c < E_g \end{cases}, \quad (8)$$

$$D_v(E_v) = \frac{\sqrt{2}m_h^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3} \begin{cases} 0 & , E_v \geq E_g \\ (-E_v)^{1/2} & , E_v < E_g \end{cases}. \quad (9)$$

De igual forma, al considerar constante los elementos de matriz, se obtiene que:

$$R_{cv} = R |M_{cv}|^2 \int J_{cv}(E_{cv}) \delta(E_{cv} - \hbar\omega) dE_{cv}, \quad (10)$$

donde, la densidad de estados conjunta es definida como,

$$J_{cv}(E_{cv}) = \int D_c(E_v + E_{cv})D_v(E_v)dE_v = \frac{2(m_e^*m_h^*)^{3/2}}{\pi^4\hbar^6} \begin{cases} \frac{\pi}{8}(E_{cv} - E_g)^2 & , E_{cv} \geq E_g \\ 0 & , E_{cv} < E_g \end{cases} \quad (11)$$

Resultando así en un coeficiente de absorción:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi\hbar}{\epsilon_0 n c} \left(\frac{e}{m_e}\right)^2 \frac{|M_{cv}|^2}{\hbar\omega} J_{cv}(\hbar\omega). \quad (12)$$

En las ecuaciones (6) y (12) se refleja el comportamiento de raíz cuadrada y cuadrático para semiconductores directos e indirectos respectivamente.

2.1.3 Zona A y B unificadas

Es posible obtener diferentes unificaciones de las zonas de absorción, si nos enfocamos en la regla empírica de Urbach y la región del comportamiento cuadrático (Tauc). La comprensión de ambas zonas como una sola radica en el comportamiento de la cola de Urbach, que proviene de “estados cola” según las propuestas de O’leary, Ullrich, y Malik [19] [22]. Estos estados deben provenir de una extensión natural de la densidad de estados tradicional [24], para obtener así una ecuación, que explique tanto el comportamiento cuadrático como el comportamiento de cola exponencial. Es por esta razón que una unificación de estas dos teorías resulta tan atractiva.

Típicamente, trataremos primero a los materiales directos evocando los trabajos de Ullrich [18], para luego dar paso a los materiales indirectos o amorfos con el trabajo de O’leary [19], Thevaril & Malik [24], y por último, el trabajo realizado por Guerra [2].

Modelo de Ullrich

La idea propuesta por Ullrich es modificar la densidad de estados (DOS) conjunta, debido a que esta es proporcional al coeficiente de absorción, de los materiales directos [18]. Esta modificación se obtiene al igualar los términos de absorción por encima del ancho de banda (zona B), $A(E - E_g)^{1/2}$, y por debajo del mismo (zona A), $Ke^{\beta(E-E_g)}$, manteniendo el análisis de continuidad en la primera derivada. Y así llega a la nueva función para D_{cv} que es:

$$D_{cv}(E_{cv}) = D_0 \begin{cases} (E_{cv} - E_g)^{1/2} & , E_{cv} \geq E_g \\ \frac{1}{\sqrt{2\beta}} e^{\beta(E_{cv}-E_{cvT})} & , E_{cv} < E_g \end{cases} \quad (13)$$

donde $E_{cvT} = E_g + 1/2\beta$ es el punto que satisface la continuidad de la primera derivada [18]. Así la tasa de transición para un semiconductor directo es:

$$R_{cv} = R|M_{cv}|^2 D_{cv}(\hbar\omega). \quad (14)$$

Es importante resaltar la diferencia entre este modelo y el de Cody Lorentz propuesto por Ferlauto [16], que analizaremos más adelante, resaltamos que pese a analizar materiales amorfos (a-Si), comparten similitudes en relación a la continuidad de las curvas. Si Ullrich satisface la continuidad en la función y en la primera derivada, Ferlauto solo analiza la continuidad en la función para proponer su condición en E_T .

Modelo de O'leary y Thevaril

Para el caso de materiales indirectos, la idea es similar, modificando la densidad de estados de conducción y valencia (ver Figura 2), pero, estableciendo que la mayor contribución provienen de las transiciones VBB-CBB con funciones de tipo raíz cuadrada. Por otro lado, debido a que los estados cola de la banda de conducción (CBT) son más reducidos que los estados cola de la banda de valencia (VBT), se considera solo la contribución correspondiente a VBT-CBB, tal como lo realizó O'leary y Malik et al. [24] [3].

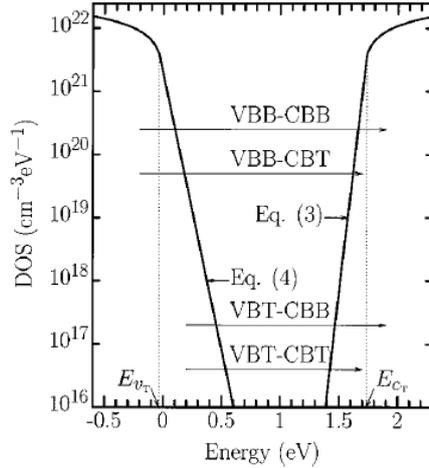


Figura 2: Regiones de la densidad de estados. VBB y CBB son abreviaturas de "Valence/conduction band band" mientras que VBT/CBT son "Valence/conduction band tail" de las que podemos tener 4 tipos de transiciones distintas. Sin embargo, O'leary simplifica las transiciones al establecer estados cola solo en VBT. Gráfica extraída de [24]

Con lo cual la densidad de estados extendidos y de cola son:

$$D_v(E_v) = \frac{\sqrt{2}m_h^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3} \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}\beta_v} e^{\beta_v(E_{vT}-E_v)} & , E_v \geq E_{vT} \\ (-E_v)^{1/2} & , E_v < E_{vT} \end{cases} \quad (15)$$

$$D_c(E_c) = \frac{\sqrt{2}m_e^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3} \begin{cases} (E_c - E_g)^{1/2} & , E_c \geq E_g \\ 0 & , E_c < E_g \end{cases} \quad (16)$$

Donde E_{vT} asegura la continuidad de la densidad de estados y tiene un valor de $E_{vT} = -1/2\beta_v$. Por lo que la densidad de estados conjunta (JDOS) puede ser calculada, de igual manera que para la regla de Tauc, con la ecuación (17):

$$J_{cv}(\hbar\omega) = \int D_c(E_v + \hbar\omega)D_v(E_v)dE_v. \quad (17)$$

Cuya solución es:

$$J_{cv}(\hbar\omega) = \frac{1}{\beta^2} j_{cv}(\beta(\hbar\omega - E_g)), \quad (18)$$

$$j_{cv}(z) = \begin{cases} (z)^2 \Sigma\left(\frac{z-1/2}{z}\right) + \frac{1}{\sqrt{2}} Y(z-1/2)e^{(z-\frac{1}{2})} & , z \geq 1/2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{(z-\frac{1}{2})} Y(0) & , z < 1/2 \end{cases} \quad (19)$$

donde,

$$\Sigma(z) = \frac{\pi}{8} + \frac{\sqrt{z-z^2}}{4}(2z-1) + \frac{\sqrt{z-1} \sinh^{-1}(\sqrt{z-1})}{4\sqrt{1-z}}, \quad (20)$$

$$Y(z) = \sqrt{z}e^{-z} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc}(\sqrt{z}). \quad (21)$$

Por último, la tasa de transiciones sería:

$$R_{cv} = R|M_{cv}|^2 J_0 J_{cv}(\hbar\omega), \quad (22)$$

donde J_0 es la constante $\frac{2(m_e^* m_h^*)^{3/2}}{\pi^4 \hbar^6}$.

Así, ambas ecuaciones (14) y (22) nos muestran la tasa de transición para materiales directos e indirectos. Si bien es cierto, estas ecuaciones nos dicen que las densidades de estados tienen zonas extendidas alrededor del ancho de banda, existe otra forma de obtener la cola de Urbach sin modificar la densidad de estados, más bien trasladar todo el significado a las fluctuaciones alrededor del ancho de banda. Esto se refleja en el cambio de la función peso como se verá en el modelo de fluctuaciones de banda.

Modelo de Fluctuaciones de Bandas

La teoría de fluctuaciones de bandas desarrollada por diversos investigadores como Roberts [25], O'Leary [26], y Guerra et al [2], consideran los desórdenes locales alrededor del ancho de banda, que pueden ser provocados por efectos térmicos y desorden sobre la red. Aquí, se introduce una densidad de estados conjunta generalizada:

$$Q_{cv}(\hbar\omega; E_g) = Q_0 \begin{cases} (E_{cv} - E_g)^r, & E_{cv} \geq E_g \\ 0, & E_{cv} < E_g \end{cases} \quad (23)$$

donde para materiales directos $r = 1/2$, y $Q_{cv} = D_{cv}$. Para materiales indirectos $r = 2$, y $Q_{cv} = J_{cv}$. En esta parte, la dependencia de E_g se nombra explícitamente debido a que la variable dependiente de las fluctuaciones actuará directamente sobre esta. Por lo que vamos a promediar el efecto de las fluctuaciones de E_g en Q_{cv} con una distribución normalizada $\widehat{W}(z - E_g)$:

$$\langle Q_{cv} \rangle(E_{cv}; E_g) = \int Q_{cv}(E_{cv}; z) \widehat{W}(z - E_g) dz, \quad (24)$$

cabe mencionar que, para recuperar los casos sin fluctuaciones, solo es necesario hacer $\widehat{W}(z - E_g) = \delta(z - E_g)$.

Ahora realizaremos un cambio de variable:

$$\epsilon - E_g = E_{cv} - z, \quad (25)$$

con el objetivo de tener la dependencia de E_{cv} dentro de la distribución energética de las fluctuaciones.

Finalmente:

$$\langle Q_{cv} \rangle(E_{cv}; E_g) = \int Q_{cv}(\epsilon; E_g) \widehat{W}(\epsilon - E_{cv}) d\epsilon. \quad (26)$$

La ecuación (26) puede interpretarse como el efecto promedio de las fluctuaciones, las que pueden ser atribuidas a la temperatura del material y/o al desorden del mismo (en

la práctica ambos), esto para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Estas fluctuaciones se pueden tratar a partir del modelo de "frozen phonons" asumiendo que son solo térmicas atribuyendo una temperatura ficticia [2]. Así, la ecuación (26) puede determinar la tasa de transición electrónica para materiales directos e indirectos tomando en cuenta los efectos anteriores a través de:

$$\text{Directos: } \langle R_{cv} \rangle = R/M_{cv} \rho^2 \int D_{cv}(\epsilon) \widehat{W}(\epsilon - \hbar\omega) d\epsilon, \quad (27)$$

$$\text{Indirectos: } \langle R_{cv} \rangle = R/M_{cv} \rho^2 \int dE_v \int D_c(E_v + \epsilon) D_v(E_v) \widehat{W}(\epsilon - \hbar\omega) d\epsilon. \quad (28)$$

En el límite de la teoría sin considerar las fluctuaciones, la función peso o densidad de distribución de las fluctuaciones converge a Delta de Dirac,

$$\widehat{W}(\epsilon - \hbar\omega) \rightarrow \delta(\epsilon - \hbar\omega), \quad (29)$$

para recuperar una vez más las ecuaciones (14) y (22).

La elección de la función peso puede ser una distribución Gaussiana como se desarrolla en [27][6], sin embargo, la propuesta por [2] en fluctuaciones de bandas es:

$$\widehat{W}(\epsilon) = \frac{\beta e^{\beta\epsilon}}{(1 + e^{\beta\epsilon})^2}, \quad (30)$$

Donde β es el parámetro que representa el desorden y es la inversa de la energía de Urbach, que se satisface en el límite sin fluctuaciones y cumple la condición de normalización. Como la ecuación (30) es igual al negativo de la derivada de la distribución de fermi,

$$\widehat{W}(\epsilon) = -\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon}, \quad (31)$$

que permite reescribir la integración de (27) y (28) en términos de integrales de Fermi F_j , y por ende de la función polilogaritmo Li_{j+1} :

$$F_j(x) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{t^j}{\exp(t-x)+1} dt = -Li_{j+1}(-\exp(x)). \quad (32)$$

Entonces, la densidad de estados conjunta para materiales directos es:

$$\langle D_{cv} \rangle(E_{cv}) = -D_0 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} Li_{\frac{1}{2}}(-e^{\beta(E_{cv}-E_g)}), \quad (33)$$

con $D_0 = \frac{\sqrt{2} \mu^* m_h^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$, y para materiales indirectos es:

$$\langle J_{cv} \rangle(E_{cv}) = -J_0 \frac{1}{4} \frac{\pi}{\beta^2} Li_2(-e^{\beta(E_{cv}-E_g)}), \quad (34)$$

con $J_0 = \frac{2(m_e^* m_h^*)^{3/2}}{\pi^4 \hbar^6}$. A primera vista, con las ecuaciones (33) y (34), no es posible observar el comportamiento del ancho de banda y la cola de Urbach, por lo que es necesario analizar comportamiento asintótico de las mismas. Para el caso de directos este es:

$$\langle D_{cv} \rangle(E_{cv}) \approx D_0 \begin{cases} (E_{cv} - E_g)^{\frac{1}{2}} & , E_{cv} \gg E_g \\ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{\beta(E_{cv} - E_g)} & , E_{cv} \ll E_g \end{cases} \quad (35)$$

donde podemos observar fácilmente el comportamiento de la absorción fundamental para materiales directos ($E_{cv} \gg E_g$) y el comportamiento exponencial de Urbach ($E_{cv} \ll E_g$). Por otro lado, para materiales indirectos (y cabe resaltar que también para amorfos de acuerdo con lo demostrado en la sección de la Ley de Tauc), tenemos el siguiente comportamiento:

$$\langle J_{cv} \rangle(E_{cv}) \approx J_0 \frac{\pi}{8} \begin{cases} (E_{cv} - E_g)^2 + \frac{\pi}{\beta^2} & , E_{cv} \gg E_g \\ \frac{2}{\beta^2} e^{\beta(E_{cv} - E_g)} & , E_{cv} \ll E_g \end{cases} \quad (36)$$

el cual también muestra ($E_{cv} \gg E_g$) el comportamiento del cálculo de Tauc para el ancho de banda y el comportamiento exponencial para la cola de Urbach ($E_{cv} \ll E_g$) al igual que en líneas anteriores.

De esta manera, la teoría de fluctuaciones de bandas nos demuestra una forma sutil de unir las regiones de la cola de Urbach y la absorción fundamental sin necesidad de incluir estados extendidos. La comparativa entre el modelo de fluctuaciones de bandas y los modelos de Ullrich y O'leary es presentada en la Figura 3 que ha sido extraída de [2]

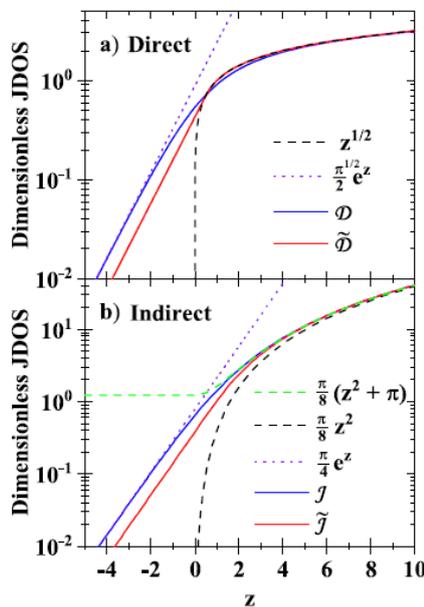


Figura 3: Diferentes densidades de estado conjunta (JDOS) en forma adimensional. $\mathcal{D}(J)$ es fluctuaciones de bandas para directos (a) (indirectos (b)), $\tilde{\mathcal{D}}(\tilde{J})$ corresponde al modelo de Ullrich (a) (O'leary (b)), mientras que el comportamiento exponencial es la cola de Urbach y $z^{1/2}$, z^2 son las expresiones de Tauc para directos e indirectos respectivamente. Imagen extraída de [2]

En la Figura 3 se puede apreciar que el comportamiento de la cola de Urbach es descrito gracias a una función continua sin la necesidad de estados extendidos. Otorgándonos así un valor del ancho de banda más acertado. Asimismo, el modelo de fluctuaciones tiene la ventaja que reproduce no solo el comportamiento de exponencial de la zona A, sino que también reproduce el comportamiento de Tauc en la zona B tanto para materiales directos como indirectos. Asimismo, el procedimiento de convolución

presentado en dicha investigación refleja un poderoso apartado matemático para diferentes funciones peso [2].

Modelo tipo Boltzmann – Zanatta

Para la propuesta en el modelo tipo Boltzmann, Zanatta [12] argumenta, que los métodos como el modelo de Tauc, o el modelo de Cody son métodos sesgados, pues se ven influenciados por el análisis del espectro $\alpha(E)$ asociado a la expresión matemática elegida para su cálculo, como reordenar la ecuación para pasar a una recta de ajuste de mínimos cuadrados y de esa manera obtener E_{gap} como parte de algún parámetro de la recta, ya que al seleccionar un rango diferente de la gráfica para realizar la regresión, el valor del ancho de banda puede diferir en muchos meV [12].

Bajo estas condiciones, y bajo evidencia experimental, el autor propone una función de tipo Boltzmann-sigmoide [12]:

$$\alpha(E) = \alpha_{max} + \frac{\alpha_{min} - \alpha_{max}}{1 + e^{-\frac{E - E_0^{Boltz}}{\delta E}}} \quad (37)$$

Donde α_{min} (α_{max}) corresponden al mínimo (máximo) del coeficiente de absorción, E_0^{Boltz} es la energía coordinada a la cual el coeficiente de absorción está a la mitad entre α_{min} y α_{max} y δE está asociada con la pendiente de la curva sigmoide.

Además, el conjunto de resultados experimentales tanto en semiconductores directos, indirectos, y amorfos sugiere que existe una energía central E_0^{Boltz} alrededor del cual la mayoría de las transiciones tiene lugar, entonces si hay una energía central se considera su correspondiente distribución como δE que está asociado al desorden en el material, esto se expresa a través de la siguiente relación empírica:

$$E_{gap} = E_0^{Boltz} - n_{type}^{Boltz} \times \delta E \quad (38)$$

Donde E_0^{Boltz} y δE corresponden a la energía central y a la pendiente de la función de Boltzmann, y el parámetro ajustable n_{type}^{Boltz} se establece para el tipo de transición o ancho de banda: $n_{dir}^{Boltz} = 0.3$, $n_{ind}^{Boltz} = 4.3$, $n_{amorp}^{Boltz} = 3.6$ si es directo, indirecto, o amorfo respectivamente [12].

De acuerdo a lo mencionado, se entiende que este modelo se sostiene por la consistencia con los resultados experimentales. Además, en comparación con los métodos estándar para determinar el ancho de banda, este modelo es inmune al detalle en el análisis de las medidas (incluyendo desalineación accidental óptica y/o corrección de espectros incorrectos, rango de ajuste, etc).

2.2 Región de Alta Absorción

2.2.1 Osciladores de Lorentz

Para describir la región de alta absorción que corresponden al resto de picos que aparecen en el espectro de absorción (ver Figura 4), recurrimos al típicamente llamado modelo de osciladores de Lorentz.

Para el esquema del modelo de Lorentz, seguiremos el procedimiento descrito por Fujiwara et. al [10]. Este modelo es netamente clásico y considera a los átomos como núcleos fijos los cuáles sujetan a los electrones a través de un resorte (ver Figura 5-a). Donde estos últimos se encuentran oscilando en un medio que corresponde a un fluido viscoso. Así, al incidir la luz, su campo eléctrico oscilante

$$E = E_0 \exp(i\omega t), \quad (39)$$

causará una polarización dieléctrica. Haciendo que la ecuación de movimiento de nuestro sistema sea por ejemplo para la dirección x :

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -m_e B \frac{dx}{dt} - m_e \omega_0^2 x - eE_0 \exp(i\omega t). \quad (40)$$

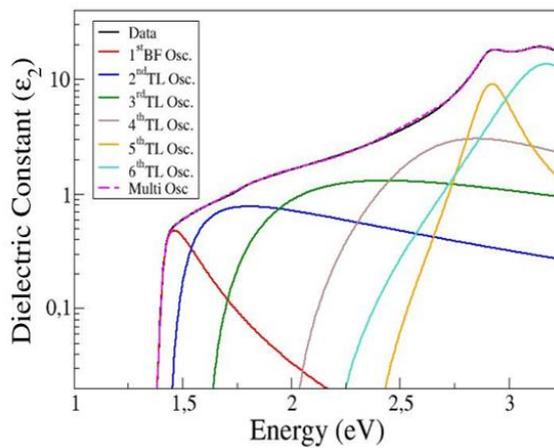


Figura 4: Picos de absorción de la región de alta absorción para el GaAs. El primer pico corresponde a la absorción fundamental mientras que los demás corresponden a osciladores de Tauc-Lorentz cuyos valores de E_g corresponden a las transiciones interbandas más energéticas. [29]

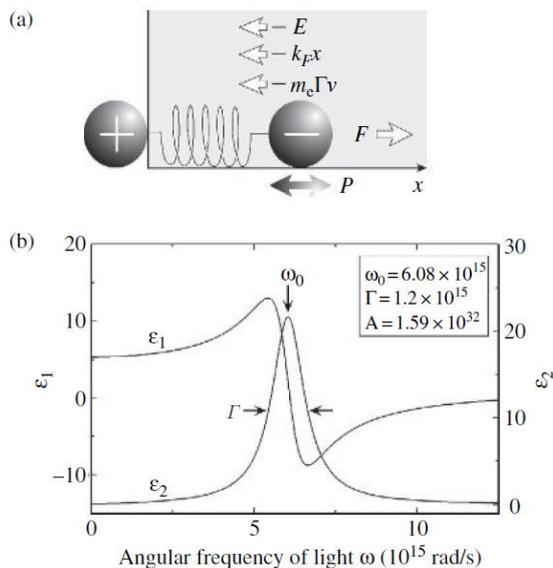


Figura 5: (a) Física clásica relacionada al modelo de Lorentz, cargas positivas fijas y electrones sujetos mediante un resorte. (b) Función dieléctrica calculada con el modelo de Lorentz. Gráfica extraída de [10]

La ecuación (40) que representa la oscilación forzada de un electrón producto de un campo eléctrico externo contiene tres términos: el primer corresponde a la fuerza del fluido viscoso, que como se sabe, es proporcional a la velocidad y a un coeficiente de amortiguamiento B [10], el segundo término corresponde a la fuerza restauradora del resorte o ley de Hooke, $F = -kx$, con una frecuencia resonante de $\omega_0 = \sqrt{k/m_e}$, y en último lugar, se encuentra el término proporcional a la fuerza electrostática, $F = qE$.

Para las soluciones de la ecuación (40), iniciamos con la proposición:

$$x(t) = a \exp(i\omega t), \quad (41)$$

derivamos dos veces la ecuación anterior y se tiene que:

$$\frac{dx}{dt} = ia\omega \exp(i\omega t), \quad (42)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -a\omega^2 \exp(i\omega t) \quad (43)$$

al reemplazar en (40), obtenemos la forma del coeficiente a :

$$a = -\frac{eE_0}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + iB\omega}. \quad (44)$$

Además de la electrodinámica sabemos que los desplazamientos ocasionan una polarización:

$$P = -eN_e x(t) = -eN_e a \exp(i\omega t), \quad (45)$$

donde N_e es el numero de electrones por unidad de volumen. Gracias a la polarización podemos definir la constante dieléctrica del material:

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E_0}, \quad (46)$$

$$\varepsilon = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + iB\omega}. \quad (47)$$

si reconocemos que $E_0 = \hbar\omega_0$ y $E = \hbar\omega$, luego de separar la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica, se obtiene:

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{(E_0^2 - E^2)^2}{(E_0^2 - E^2)^2 + B^2 E^2}, \quad (48)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{BE}{(E_0^2 - E^2)^2 + B^2 E^2}. \quad (49)$$

Donde la ecuación (49) corresponde al término de oscilador de Lorentz [10]:

$$\varepsilon_2 = \frac{AB(\hbar\omega)}{((\hbar\omega_0)^2 - (\hbar\omega)^2)^2 + B^2(\hbar\omega)^2}, \quad (50)$$

donde A es la altura del pico, B es el ancho, y $\hbar\omega_0$ es la posición del pico, o también llamado energía central. Usualmente para describir los diferentes picos que integran la curva del coeficiente de absorción, se realiza una superposición de la ecuación (50):

$$\varepsilon_{2 \text{ TOT}} = \sum_i \frac{A_i B_i(\hbar\omega)}{((\hbar\omega_{0i})^2 - (\hbar\omega)^2)^2 + B_i^2(\hbar\omega)^2}, \quad (51)$$

donde cada subíndice indica un oscilador diferente. Pese a que la Lorentziana describe muy bien los picos de la región de alta absorción, este modelo no reconoce el lugar donde inicia la absorción, en otras palabras, el ancho de la transición en la estructura de bandas. Abordaremos la solución a este problema en el capítulo siguiente, comenzando con la propuesta del modelo de Tauc-Lorentz.

2.3 Acoplamientos

Una de las maneras más sencillas de acoplar modelos de dispersión es simplemente unir diferentes funciones para cada parte del espectro, estableciendo condiciones de continuidad entre ellas. Sin embargo, también es posible obtener nuevas funciones para describir, por ejemplo, las regiones de ancho de banda y Lorentz propuesta por Jellison y Modine (JM) [15], al multiplicar las funciones ya conocidas del espectro. Varios acoplamientos, inspirados en el de JM han salido a la luz desde entonces, y en esta sección haremos un resumen muy breve ellas.

2.3.1 Tauc-Lorentz

El primer modelo que unifica las regiones del ancho de banda (región de Tauc) junto con las transiciones banda-banda (osciladores de Lorentz) fue desarrollado en primera instancia por Forouhi y Bloomer (FB) [13]. Sin embargo, su modelo carecía de la simetría de inversión temporal y poseía cantidades divergentes. En segundo lugar, tenemos el modelo planteado por Campi y Coriasso (CC) [14] en el que combinaron efectivamente un oscilador armónico amortiguado con el cálculo de Tauc. Asimismo, tenemos el modelo planteado por Jellison y Modine (JM) [15], el cual contiene la misma cantidad de parámetros que el modelo de CC pero su parametrización es más amigable y es el que seguiremos en la construcción de este capítulo. Es importante resaltar que este último modelo es el que comúnmente se implementa en programas de modelamiento óptico y típicamente es llamado el “modelo Tauc-Lorentz”. La comparación entre dos de estos modelos está representada en la Figura 6.

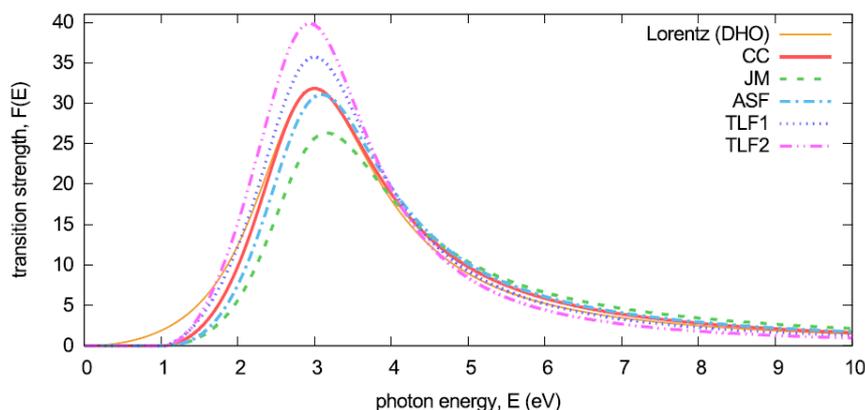


Figura 6: Diferentes modelos de Tauc-Lorentz, como el de Campi-Coriasso (CC), Jellison-Modine (JM), A. S. Ferlauto (ASF) y dos modelos propuestos por Franta et al. (TLF). Gráfico extraído de [68]

La idea detrás del modelo de JM es multiplicar la parte imaginaria de la constante dieléctrica del modelo de Lorentz con el término calculado por Tauc. Esta función dieléctrica de Lorentz tiene las siguientes características: es cero por debajo de la

absorción fundamental, crece cuadráticamente en la vecindad del ancho de banda, y se vuelve uno a altas energías. La receta de JM para el modelo es la siguiente:

$$\varepsilon_{2\tau L}(\hbar\omega) = \varepsilon_{2\tau uc}(\hbar\omega) \times \varepsilon_{2\text{Lorentz}}(\hbar\omega), \quad (52)$$

obteniendo así:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{(\hbar\omega)^2} \frac{AB(\hbar\omega)}{[(\hbar\omega)^2 - E_0^2]^2 + B^2(\hbar\omega)^2} \theta(E - E_g). \quad (53)$$

De la ecuación (53) se puede extraer la parte real de la constante dieléctrica siguiendo la integral de Kramers-Kronig la cuál puede ser encontrada a detalle en el apéndice de [28]. Cabe resaltar una vez más que los 4 parámetros libres de la ecuación (53) cargan la misma información detallada para el oscilador armónico amortiguado desarrollado en JM.

2.3.2 Cody-Lorentz

Uno de los modelos más interesantes que une la zona de Urbach con la versión de JM del modelo de Tauc-Lorentz fue planteado por Ferlauto et al. [16]. Esta función fue diseñada para explicar la absorción óptica del a-Si:H y se basa en modificar ligeramente el modelo de Tauc-Lorentz, sin alterar sus principios. Este modelo no solo une la región fundamental y de osciladores mediante una condición de continuidad de la constante dieléctrica imaginaria ε_2 , así como se aprecia en la ecuación (54), sino que incorpora de forma continua la cola de Urbach [16]:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{E_1}{\hbar\omega} \exp\left\{-\frac{\hbar\omega - E_t}{E_u}\right\}; & 0 < E \leq E_t; \\ G(E) \frac{AB(\hbar\omega)}{[(\hbar\omega)^2 - E_0^2]^2 + B^2(\hbar\omega)^2}. & E > E_t, \end{cases} \quad (54)$$

Aquí aparecen parámetros como E_u que representa la energía de Urbach. E_t que marca el paso entre la cola de Urbach y las transiciones banda-banda. E_1 que establece la continuidad en $E = E_t$ para $\varepsilon_2(E)$. Asimismo, para la región $E > E_t$, aparecen los parámetros de los osciladores de Lorentz (A, E_0, B) y la función $G(E)$ [16], que puede ser definida como el comportamiento de Tauc para el ancho de banda, en otras palabras:

$$G(E) = G_{\tau uc}(E) = \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{(\hbar\omega)^2}, \quad (55)$$

la cual corresponde al elemento de la matriz de probabilidad de las transiciones electrónicas, asumido típicamente como constante en esta región espectral [15]. Sin embargo, también es posible elegir la modificación propuesta por Cody asumiendo un elemento constante de la matriz dipolar (ésta proporciona un mejor encaje para el inicio de la absorción en el a-Si:H requerida por Ferlauto et al.):

$$G(E) = G_{\text{Cody}}(E) = \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{(\hbar\omega - E_g)^2 + E_p^2}, \quad (56)$$

donde E_p define la segunda transición energética dada por $E_g + E_p$, que separa el comienzo de la absorción ($E < E_g + E_p$) de los osciladores de Lorentz ($E > E_g + E_p$). La comparación con los modelos tradicionales la podemos apreciar en las Figura 6 y Figura 7. Además, podemos notar que ambas funciones $G_{\text{Tauc}}(E)$ y $G_{\text{Cody}}(E)$ tienden a 1 cuando proyectamos al límite hacia altas energías, que es requerido para el correcto comportamiento de la función de Lorentz [16]. Finalmente, podemos recalcar que la forma funcional de $G(E)$ puede variar dependiendo de la forma que se requiera en la región del ancho de banda.

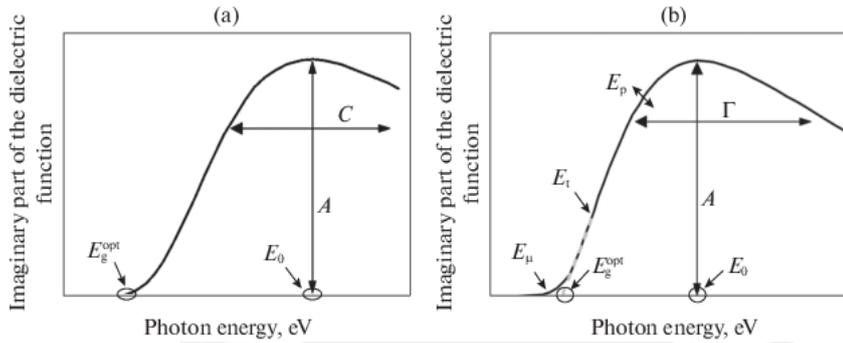


Figura 7: Parte imaginaria de la constante dieléctrica para un modelo de Tauc-Lorentz tradicional (a) y para el modelo de Cody-Lorentz (b) donde se incluye la cola de Urbach. Gráfica extraída de [69]

2.3.3 O'leary-Thevaril-Lorentz

Uno de los mayores problemas del trabajo de Cody presentado en el subcapítulo anterior radica en la discontinuidad en la primera derivada de la función. En vista de ello, es preferible escoger el modelo para materiales indirectos propuesto por O'leary and Thevaril [3]. Por lo mostrado anteriormente, el mecanismo de acoplar la teoría de O'leary-Thevaril y la de Lorentz, sería:

$$\varepsilon_{2\text{OTL}}(\hbar\omega) = \varepsilon_{2\text{OT}}(\hbar\omega) \times \varepsilon_{2\text{Lorentz}}(\hbar\omega), \quad (57)$$

lo que puede ser reescrito como,

$$\varepsilon_{2\text{OTL}}(E) = \frac{J_0 \zeta(\hbar\omega)}{\sqrt{\beta \hbar\omega}} J(\beta(\hbar\omega - E_g)), \quad (58)$$

donde:

$$\zeta(\hbar\omega) = \frac{AB}{[(\hbar\omega)^2 - E_0^2]^2 + B^2(\hbar\omega)^2} \theta(E - E_g), \quad (59)$$

$$J(z) = \begin{cases} z^2 \Sigma\left(\frac{z-1/2}{z}\right) + \frac{1}{\sqrt{2}} Y(z-1/2) e^{(z-1/2)}; & z \geq 1/2, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} Y(0) e^{(z-1/2)}; & z < 1/2, \end{cases} \quad (60)$$

$$\Sigma(z) = \int_0^z \sqrt{x} \sqrt{1-x} dx, \quad (61)$$

$$\Sigma(z) = \frac{1}{4} \sin^{-1}(\sqrt{z}) - \frac{1}{4} \sqrt{z} \sqrt{1-z} [1-2z]; \quad \forall z < 1 \quad (62)$$

$$Y(z) = \int_z^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx, \quad (63)$$

$$Y(z) = \sqrt{z} e^{-z} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{Erfc}(\sqrt{z}). \quad (64)$$

De esta manera tenemos uno de los primeros modelos a testear que une las regiones de absorción fundamental y la de alta absorción. Esta derivación se obtiene a partir de los modelos modificados en [2] utilizando la receta de JM para incorporar el comportamiento de Lorentz [29].

2.3.4 Fluctuaciones de Bandas-Lorentz

Inspirados en el ajuste exitoso de la teoría de fluctuaciones de bandas. K. Lizárraga y J. Guerra desarrollaron un modelo, acoplando la función polilogarítmica con los osciladores de Lorentz que funciona para materiales directos e indirectos [29]. La teoría sigue la misma receta del modelo de Tauc-Lorentz y O’leary-Thevaril –Lorentz (OT-Lorentz), esto es:

$$\varepsilon_{2\text{ BFL}}(\hbar\omega) = \varepsilon_{2\text{ Bands-Fluct.}}(\hbar\omega) \times \varepsilon_{2\text{ Lorentz}}(\hbar\omega) \quad (65)$$

Lo cual resulta en,

$$\varepsilon_2(E) = -D_0 \frac{1}{2\hbar\omega} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \text{Li}_{\frac{1}{2}}\left(-e^{\beta(E-E_g)}\right) \frac{AB}{[(\hbar\omega)^2 - E_0^2 + B^2(\hbar\omega)^2]} \theta(E - E_g), \quad (66)$$

para materiales directos, mientras que para indirectos tenemos:

$$\varepsilon_2(E) = -J_0 \frac{1}{4\hbar\omega\beta^2} \pi \text{Li}_2\left(-e^{\beta(E-E_g)}\right) \frac{AB}{[(\hbar\omega)^2 - E_0^2 + B^2(\hbar\omega)^2]} \theta(E - E_g). \quad (67)$$

Las ventajas principales de este modelo, descritas en la investigación de Lizárraga, son:

- La ventaja de una función continua como el polilogaritmo, para la descripción de la parte fundamental.
- Una extensión natural de los modelos para semiconductores directos (Ley de raíz cuadrada) y para semiconductores indirectos (Ley cuadrática o de Tauc-Lorentz), ya que las funciones $\text{Li}_{1/2}$ (directo) y Li_2 (indirecto) contienen asintóticamente a dichos modelos.
- La transición entre la región de absorción fundamental y alta absorción es “suave”.
- El concepto físico de ambas ecuaciones (66) y (67) (directos e indirectos) nacen a partir del mismo concepto de hacer fluctuar las bandas.
- El término de Lorentz, puede entenderse como una modificación de los elementos de matriz para energías lejanas a la región fundamental.

2.3.5 O’leary-Thevaril-Jackson

Muy aparte del modelo OT-Lorentz, donde el término de Lorentz puede ser identificado como una modificación de los elementos de matriz. Tenemos, el modelo O’leary-Thevaril-Jackson, en el que se aborda una dinámica similar, pero en este caso los coeficientes relacionados a $|M_{cv}|^2$ son aquellos encontrados empíricamente por Jackson et. al. [4] para el a-Si:H, material que será analizado en el siguiente capítulo. Así tenemos que nuestra tasa de absorción de acuerdo a O’leary et al [3]:

$$R_{cv} = R|M_{cv}|^2 J_0 \frac{1}{\beta^2} j_{cv}(\beta(\hbar\omega - E_g)), \quad (68)$$

puede ser definida como:

$$R_{cv} = \mathcal{R}^2(\hbar\omega) J_0 \frac{1}{\beta^2} j_{cv}(\beta(\hbar\omega - E_g)), \quad (69)$$

donde

$$\mathcal{R}^2(\hbar\omega) = R \begin{cases} \left(\frac{E_d}{\hbar\omega}\right)^5; & \hbar\omega \geq E_d, \\ 1; & \hbar\omega < E_d, \end{cases} \quad (70)$$

y $j_{cv}(\beta(\hbar\omega - E_g))$ está explícito en las ecuaciones (59)-(64). Esta modificación del elemento de matriz viene acompañada de un término de energía E_d . El cuál será el punto de corte entre la región de absorción fundamental y la región de alta absorción. Predominando así el comportamiento potencia a la quinta para energías lejanas, como muestra la Figura 8:

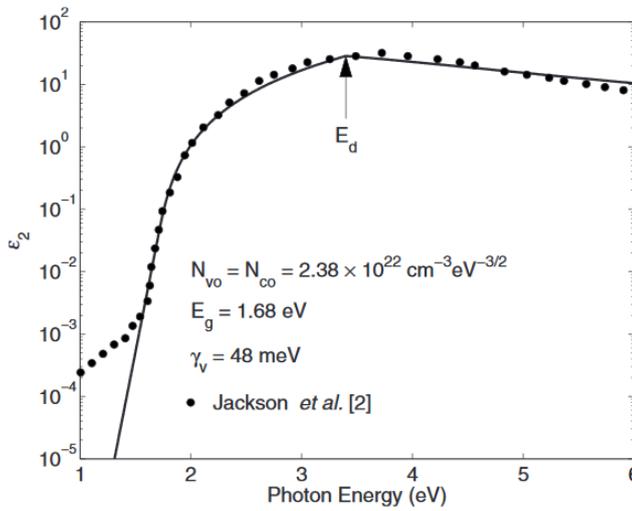


Figura 8: Ajuste del modelo O'leary-Thevaril-Jackson (ecuación (69)) a datos del a-Si:H extraído de [3]

Capítulo III

Análisis Térmico

Cuando nos referimos a los análisis térmicos, típicamente se derivan cantidades como el coeficiente de expansión volumétrico, el tamaño del enlace, ancho de banda, entre otros, que son indicadores estructurales del cambio que sufre el material cuando se incrementa su temperatura. En este trabajo, detallaremos la evolución del ancho de banda, que deriva de los modelos detallados en el capítulo II. Es conocido que el ancho de banda cambia con respecto a la temperatura debido a dos tipos de contribuciones [30][31], la interacción fonón-fonón debido a la dependencia de la frecuencia de oscilación con el volumen de la celda (Debye et. al. [32]), ocasionando así una presión que puede ser de carácter positivo o negativo en la expansión o contracción de la celda unitaria respectivamente. Además, es interesante recalcar que esta anarmonicidad en el potencial, ocasiona que el parámetro de red sea dependiente de la temperatura [33]. De la misma manera, en la mayoría de publicaciones relacionadas a los semiconductores, se puede encontrar que este término no contribuye considerablemente a la dependencia del ancho de banda con la temperatura, o su contribución llega a ser de solamente el 2%. Por lo que el término predominante, es el de la interacción electrón-fonón [30], por las

contribuciones provenientes de los términos de Fan y Debye-Waller [34]. Ambas contribuciones suelen modelarse de manera experimental, lo que nos dirige a los modelos propuestos por Viña [35], Varshni [36] y Pässler [37], prediciendo el comportamiento del ancho de banda con la temperatura.

En consecuencia, ajustando curvas experimentales del ancho de banda versus la temperatura, se puede obtener de cada modelo la temperatura de Debye (Θ_D) del material [38]. Este parámetro está físicamente relacionado con la frecuencia de corte de los fonones (frecuencia acústica en el espectro de dispersión de fonones), cuyo valor no solamente nos proporciona el término del acoplamiento de la interacción electrón-fonón (gracias al “branch” asociado a la frecuencia de Debye), sino que nos permite predecir la capacidad calorífica del material, que podemos comparar con los resultados experimentales obtenidos por métodos calorimétricos. Sin embargo, el procedimiento puede ser inverso y por procedimientos calorimétricos obtener la temperatura de Debye. Además, de la frecuencia de corte de Debye se obtiene la velocidad del sonido en los materiales [39][40], y la densidad de estados fonónicos, gracias a la función de Debye [38][32]

3.1 Absorción Fundamental Para $T \neq 0$

El incremento de la temperatura en un material se debe principalmente a las oscilaciones que aparecen como parte de la agitación térmica. Estas vibraciones generan ondas mecánicas cuya cuantización recibe el nombre de fonones, que pueden dividirse en ramas acústicas y ramas ópticas. Estas pueden interactuar mediante la interacción fonón-fonón y la interacción fonón-electrón, las cuales contribuyen a la evolución del ancho de banda con la temperatura (ecuación 71). La primera de las interacciones se debe a las oscilaciones de los núcleos atómicos, los cuales están representados por los términos anarmónicos en el potencial [33], y se reconoce en la dependencia de la frecuencia con respecto al volumen, situación que se manifiesta en la expansión y/o contracción de la celda debido a la presión de los fonones [33]. La segunda, la interacción electrón-fonón, que se manifiesta mediante la absorción y emisión de ellos, es la que contribuye en mayor medida a la evolución del ancho de banda como es el caso del a-Si por dar un ejemplo [41]. Este último término, que tiene una tendencia negativa es modelada experimentalmente a través de las teorías de Viña, Varshni y Pässler [37].

$$\frac{dE_g}{dT} = \left[\frac{\partial E_g}{\partial T} \right]_{TE} + \left[\frac{\partial E_g}{\partial T} \right]_{EP} \quad (71)$$

Con estos modelos es posible ajustar la curva del ancho de banda vs la temperatura (ver Figura 9) y obtener la temperatura de Debye, que está relacionada con la frecuencia de corte de los fonones [38]. La teoría de Debye será revisada en los subsiguientes capítulos y veremos el impacto de su aproximación en la densidad de estados de los fonones y, en su espectro de dispersión. Finalmente, veremos algunas aplicaciones térmicas, como la deducción de la velocidad del sonido [42] y el calor específico. Dicho calor específico será calculado en el marco de la teoría de Debye y su pertinencia teórica será comprobada cuando se analice los resultados aplicados al a-Si:H e In_2O_3 .

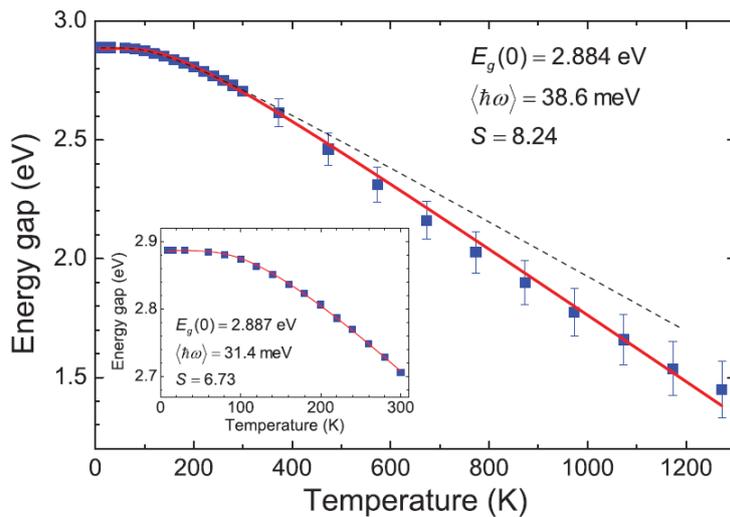


Figura 9: Evolución del ancho de banda con la temperatura y el modelamiento de la interacción electrón-fonón mediante el ajuste propuesto por L. Viña et al. (curva roja continua), los puntos azules representan datos medidos. El recuadro pequeño muestra datos a bajas temperaturas y su mejor ajuste. Y la línea punteada es el modelamiento con los parámetros obtenidos en el ajuste a bajas temperaturas y que al extrapolar a altas temperaturas la curva está cerca de los datos medidos. Gráfico extraído de [59].

3.1.1 Fonones Acústicos y Fonones Ópticos.

Los fonones nacen debido a las oscilaciones que los átomos sufren debido al incremento de la temperatura o a las perturbaciones. Estas oscilaciones pueden ser de dos tipos: Las coherentes que dan lugar a los fonones acústicos, y las desfasadas que dan origen a los fonones ópticos[43].

Los fonones acústicos pueden ser entendidos bajo el siguiente ejemplo: Si tomamos un material que sea isotrópico y cuya celda unitaria posee solo un átomo, entonces tendremos 3 ramas de fonones acústicos, debido a que el potencial se comportará como un oscilador armónico. Sin embargo, si se agrega un nuevo tipo de átomo, o, ahora la celda contiene más de un átomo, observaremos nuevas ramas, conocidas como las ramas ópticas [44] (ver Figura 10).

Como ejemplo, veamos el caso del cristal NaCl, en el que deben haber $3s$ ramas de fonones (siendo s el número de átomos en la celda unitaria, por lo que para este caso tendremos $3 \times 2 = 6$). De estas 6 ramas, observaremos que 3 de ellas pertenecen a los fonones acústicos, mientras que las otras 3, debido a la diferencia de masa de los iones de sodio y cloruro, serán ocasionadas por las oscilaciones fuera de fase, dando lugar a los fonones ópticos [38][44]. En consecuencia, estas dislocaciones hacen que el material se polarice, originando así un campo eléctrico inducido que ocasionará un incremento energético en las ramas de los fonones ópticos. Cabe resaltar que el nombre de fonones ópticos proviene justamente de este comportamiento de polarización y/o interacción con el campo electromagnético originado por las dislocaciones “fuera de fase”. Es necesario recalcar que tanto los fonones acústicos como los fonones ópticos poseen ramas que son de tipo transversal y longitudinal por lo que ambos tipos de fonones propagan el sonido con una velocidad asociada [43][45][44]. Una característica de los fonones acústicos es que decaen rápidamente en energía, tendiendo a cero, cuando se aproximan al punto $\Gamma(k = 0)$, mientras que los fonones ópticos siempre tienen una energía finita en Γ .

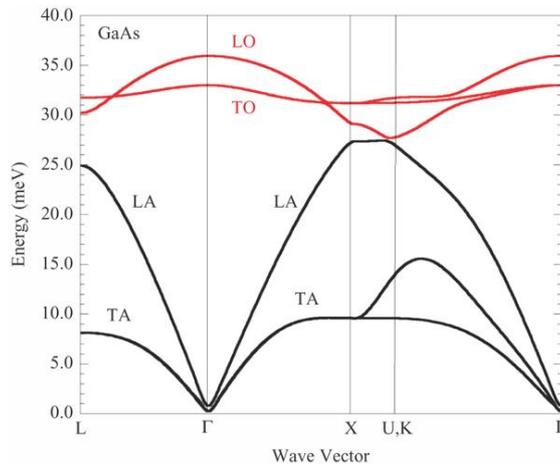


Figura 10: Estructura de bandas de los fonones ópticos y acústicos para el caso del GaAs. Se pueden notar 6 ramas provenientes de los 2 átomos de la celda unitaria. Gráfica extraída del capítulo 3 de [45]

3.1.2 Expansión Térmica

La expansión o contracción térmica de un material, está relacionada directamente con la interacción fonón-fonón. Un ejemplo de eso es la Ley de Begard donde el ancho de banda cambia respecto al parámetro de red que cambia con la temperatura (ver Figura 11). Para reconocer la dependencia del ancho de banda con respecto al cambio de volumen, es preferible primero describir la aproximación quasi-estática para la dependencia del ancho de banda con respecto a la temperatura, esta es [41][31]:

$$\frac{dE_g}{dT} = \left[\frac{\partial E_g}{\partial T} \right]_{TE} + \left[\frac{\partial E_g}{\partial T} \right]_{EP} = \frac{\partial E_g}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} + \sum_{j,\bar{q}} \left(\frac{\partial E_g}{\partial n_{j,\bar{q}}} \right) (n_{j,\bar{q}} + 1/2) \quad (72)$$

donde $n_{j,\bar{q}}$ es el numero de fonones en la rama j con vector de onda \bar{q} y que satisfacen la distribución de Bose para bosones:

$$n_{j,\bar{q}} = \frac{1}{\text{Exp} \left(\frac{\hbar \omega_{j,\bar{q}}}{k_B T} \right) - 1}, \quad (73)$$

asimismo $\omega_{j,\bar{q}}$ es la frecuencia angular del modo de vibración j . Cabe resaltar que la suma en la ecuación (72) es sobre todos los posibles modos de vibración de la primera zona de Brillouin. El primer término de esta ecuación corresponde a la parte de la expansión térmica que proviene de los efectos anarmónicos del potencial interatómico, y es modelado de la siguiente manera [46]:

$$\left[\frac{\partial E_g}{\partial T} \right]_{TE} = -\alpha_v \beta \frac{\partial E_g}{\partial P}, \quad (74)$$

donde α_v es el coeficiente de expansión térmica y β es el módulo de compresibilidad, ambos dependen de la presión ejercida por los fonones [33]:

$$\alpha_v = \frac{1}{3\beta} \left(\frac{\partial P_{ph}}{\partial T} \right)_v \quad (75)$$

la cuál es

$$P_{ph} = -\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{2} \sum_{k,s} \hbar \omega_s(k) \right] + \sum_{k,s} \left(-\hbar \frac{\partial \omega_s(k)}{\partial V} \right) \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(k)} - 1}. \quad (76)$$

Como se aprecia, el primer término es la derivada del volumen de la energía en el punto cero mientras que el segundo depende de la temperatura a través de la distribución de fonones, ambos términos dependen del volumen a través de la frecuencia. Esto nos lleva a la conclusión de que la frecuencia depende del volumen o de otra manera el coeficiente de expansión sería nulo [33]. Este hecho solo sucede si las oscilaciones son completamente anarmónicas en la red, esto quiere decir que la energía potencial de la red tiene una contribución de términos anarmónicos (ver Figura 12). Esto se sustenta en la teoría de Debye, ya que la frecuencia de corte de los fonones depende del volumen de la celda misma [32].

Retornando a la ecuación (74), el comportamiento usual de los coeficientes de expansión térmica, de compresibilidad y del coeficiente de presión dependerán de cada material. Por ejemplo, para el c-Si es negativo, mientras que el signo final de GaAs es positivo [47][48]. Sin embargo, este primer término de la ecuación (72) suele contribuir solamente con el 2% de la dependencia del ancho de banda con respecto a la temperatura para el a-Si:H [30]. Aunque hay casos excepcionales y de gran interés, como las Perovskitas, en que la contribución de este término es hasta del 60% [46][31].

Por otro lado, el segundo término de la ecuación (72) corresponde a la mayor contribución, al menos para los materiales tratados en esta investigación (a-Si:H e In_2O_3), para la evolución del ancho de banda con la temperatura. Este término da paso al estudio de la interacción electrón-fonón, ya que es ella a través de los términos de Debye-Waller y Fan que ocasionan el decrecimiento del ancho de banda [41][34].

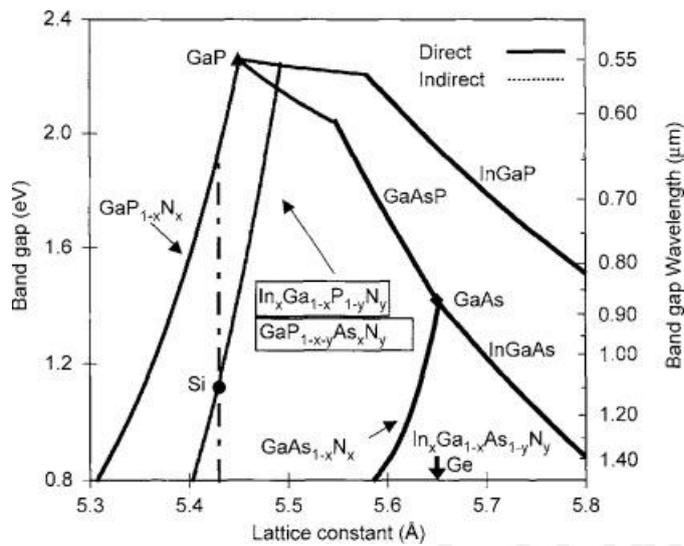


Figura 11: Ley de Begard para la evolución del ancho de banda con respecto al parámetro de red. En este caso para semiconductores tanto directos como indirectos. Gráfica extraída de [70].

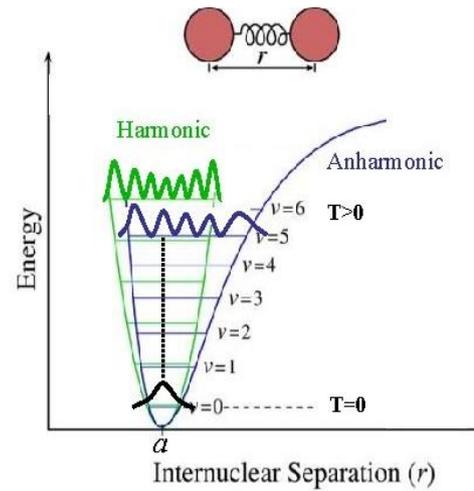


Figura 12: El potencial real entre dos átomos es asimétrico. Para distancias cercanas tenemos la repulsión del principio de exclusión de Pauli y para largas distancias la atracción Coulombiana. Esta asimetría causa las oscilaciones anarmónicas. Por otro lado, un potencial simétrico no produce el efecto de expansión térmica. Gráfico extraído de [71].

3.1.3 Interacción Electrón-Fonón

La mayor parte de la dependencia del ancho de banda con respecto a la temperatura proviene de la interacción electrón-fonón, que es modelada gracias a los términos de Fan y Debye-Waller [41]

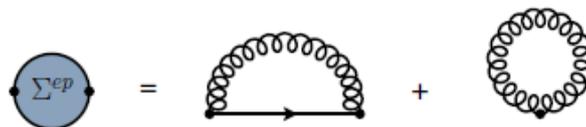


Figura 13: Energía de la interacción e-ph descompuesta en el término de Fan y el término de Debye-Waller, extraído de [34]

El término de Fan describe los procesos de emisión y absorción de un fonón virtual, y el término de Debye-Waller representa la interacción simultánea de un electrón interactuando con dos fonones en una rama, digamos "j", los cuales tienen vectores de

onda opuestos $\vec{q}, -\vec{q}$ [41][46]. Ambos procesos toman en cuenta la aproximación de segundo orden de la amplitud de los fonones, ocasionando así la dependencia inversa de la masa atómica M y por ende permitiendo entender la sustitución de átomos con un mismo número atómico (isotopos). A altas temperaturas, i.e. $k_{\beta}T \gg \hbar\omega_{j,q}$, la distribución de fonones tiende a [41]:

$$n_{j,\vec{q}} = \frac{1}{\text{Exp}\left(\frac{\hbar\omega_{j,\vec{q}}}{k_{\beta}T}\right) - 1} \sim \frac{k_{\beta}T}{\hbar\omega_{j,q}} \gg 1, \quad (77)$$

Con lo cual el ancho de banda se comporta de manera lineal. Sin embargo, a bajas temperaturas la situación se torna un poco más complicada [41] (Tenemos el ejemplo de Cardona el cuál encontró un comportamiento para el silicio que varía con la ley T^4 por debajo de 5 K). Por lo que aquí, el coeficiente, $\left(\frac{\partial E_g}{\partial n_{j,\vec{q}}}\right)$ tiene mayor relevancia, y solo puede ser determinado con una descripción completa del potencial electrón-fonón [41].

Debido a que en la práctica es muy difícil calcular la completa contribución de todos los modos de los fonones, el término de esta interacción es modelado empíricamente, junto con la expansión térmica, en los modelos empíricos de Varshni, Passler y Viña [41].

3.1.4 Modelos Experimentales

Modelo de Varshni

Para el modelado experimental del comportamiento del ancho de banda con la temperatura, se toman en cuenta los siguientes. Para temperaturas pequeñas, suele presentarse un comportamiento no lineal (cuadrático) [37], mientras que es lineal para altas temperaturas. Siguiendo tal comportamiento, Varshni planteó la siguiente ecuación [36].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}. \quad (78)$$

Donde α representa el límite de $-dE_g(T)/dT$ cuando $T \rightarrow \infty$, y β es un parámetro relacionado a la temperatura cuya magnitud, se creía, comparable a la temperatura de Debye Θ_D [36][49]

Modelo de Bose-Einstein

Un modelo similar alternativo fue sugerido por Viña et al. [35], el cuál considera una expresión empírica del tipo de Bose-Einstein:

$$E_g(T) = E_B - a_B \left(1 + \frac{2}{\text{Exp}(\Theta_D/T) - 1}\right) = E_g(0) - \frac{\alpha\Theta_D}{2} \left(\text{Coth}\left[\frac{\Theta_D}{2T}\right] - 1\right), \quad (79)$$

donde en el límite cuando $T \rightarrow 0$, el comportamiento está determinado por E_B y a_B , mediante $E_g(0) = E_B - a_B$, y la energía efectiva de los fonones mediante la temperatura de Debye. Cabe resaltar que una ecuación similar ha sido propuesta en O'Donnel et. al. [50].

Modelo de Pässler

Como último modelo empírico a revisar en esta tesis, se aborda el modelo de Pässler, el cual se basa en modelar parcialmente el coeficiente $\frac{\partial E_g}{\partial n_{j,\vec{q}}}$, de manera que al integrar en la distribución de fonones, se obtiene una expresión analítica de la forma [37]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\theta_D}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{2T}{\theta_D}\right)^2 + \left(\frac{2T}{\theta_D}\right)^4} - 1 \right] \quad (80)$$

La ventaja de la ecuación (80) es que ha sido determinada consistentemente con la teoría acerca del mecanismo de interacción electrón-fonón.

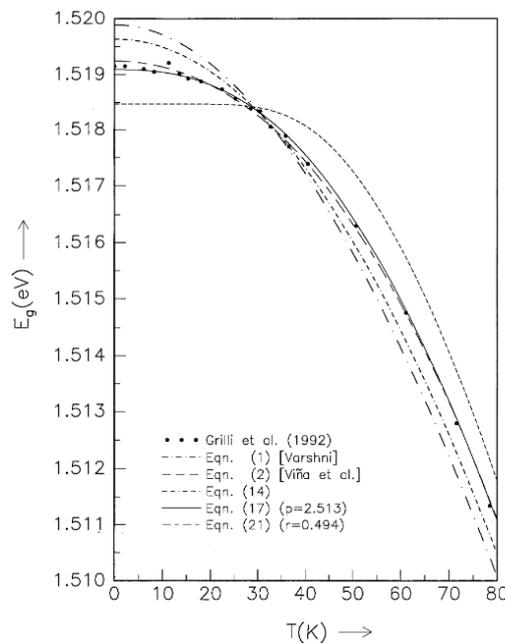


Figura 14: Modelos fenomenológicos para explicar la evolución del ancho de banda vs T. Destacan el modelo de Varshni (1), el modelo de Bose-Einstein planteado por Viña (2), el modelo de Pässler (14) y sus modificaciones (17), (21). Gráfico extraído de [37]

Como se aprecia en los tres modelos (ver Figura 14), siempre surge una temperatura que representa la energía de los fonones, que proviene del modelo de Debye. Y es que gracias a esa temperatura de Debye es posible finiquitar la densidad de estados de los fonones. De manera que se obtiene una frecuencia de corte que permite contrastar con el experimento y derivar cantidades como el calor específico.

3.2 Teoría de Debye

Como paso final de nuestro análisis, es necesario revisar la densidad de estados de los fonones, bajo la aproximación propuesta por la teoría de Debye y que tiene una frecuencia de corte característica. Entonces, describiremos brevemente el origen de esta frecuencia de Debye basados en el desarrollo del libro de [51]

De manera simplificada, la densidad de estados de los fonones es la cantidad de estados encerrados en un volumen dentro del espacio recíproco perteneciente a \vec{q} , ésta es [51]:

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^3} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} d^3q. \quad (81)$$

Donde, con las siguientes transformaciones,

$$d^3q = dS_{\omega}dq_{\perp}, \quad (82)$$

$$d\omega = |\vec{v}_q\omega|dq_{\perp}, \quad (83)$$

se puede llegar a la ecuación:

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^3} \int_{\omega=\text{const}} \frac{dS_{\omega}}{\vec{v}_q\omega}. \quad (84)$$

Identificando las velocidades de los fonones acústicos transversales y longitudinales con el gradiente de la frecuencia de los fonones (Aproximación de Debye) [51]:

$$\vec{v}_q\omega = (c_L, c_T, c_T), \quad (85)$$

por lo que la densidad de estados es,

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^3} \left(\frac{1}{c_L} + \frac{1}{c_T} + \frac{1}{c_T} \right) d\omega \int_{\omega} dS_{\omega}, \quad (86)$$

donde, si aproximamos la velocidad del sonido de ambos fonones a $c_T = c_L = c$, e integrando la superficie esférica, llegamos a la función de la densidad de estados de los fonones propuesta por Debye [32][38]:

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{3}{c^3} \right) \omega^2 d\omega. \quad (87)$$

Uno de los grandes éxitos de aquella distribución es la determinación exacta del calor específico de un sólido. Sin embargo, la frecuencia de corte de Debye nace de la condición (la cuál es una limitación de la teoría bastante forzada) que la integral de la densidad de estados, cuya cota superior es la frecuencia de corte, debe corresponder al número de grados de libertad de los fonones [38][51]:

$$3N = \int_0^{\omega_D} Z(\omega)d\omega. \quad (88)$$

Obteniendo así la frecuencia de corte de Debye [38][51]:

$$\omega_D^3 = 6\pi^2nc^3 \quad (89)$$

Esta frecuencia de Debye nos indica, de acuerdo con la Figura 15, el lugar de corte de la función $Z(\omega)$, dando así un aproximado de la densidad de estados de los fonones acústicos presentes en el material. En la Figura 15 apreciamos el comportamiento de la densidad de estados de los fonones vs la frecuencia:

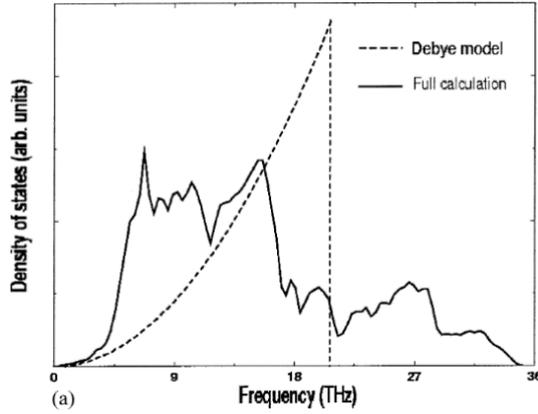


Figura 15: Densidad de estados de los fonones proveniente de DFT (línea sólida) y la densidad de estados de la cadena monoatómica propuesta por Debye (línea punteada) para la perovskita MgSiO_3 . Gráfica extraída de [72]

3.3 Calor Específico

A continuación, se describirá cómo el calor específico cambia con respecto a la temperatura, y además procederemos a obtener la temperatura de Debye y la temperatura de Einstein. En 1819, Dulong y Petit plantearon una ley empírica para el comportamiento del calor específico a altas temperaturas [52], a partir de la energía interna media:

$$E = 3Nk_{\beta}T, \quad (90)$$

y luego al derivar respecto del volumen se obtuvo:

$$c_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3Nk_{\beta}}{V} = 3R. \quad (91)$$

Pese al buen funcionamiento de la ley de Dulong-Petit, la ecuación (91) no podía predecir el calor específico de un material a bajas temperaturas. Por lo que Einstein et al (1907) [53] realizó un nuevo planteamiento, partiendo del concepto de energía interna del sólido que puede ser cuantizado a una serie de $(3N)$ osciladores armónicos independientes (fonones), que da lugar a la idea de que las vibraciones del sólido están fuertemente relacionadas a unos cuantos llamados fonones [53]. Por lo que la energía es ahora:

$$E = 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right), \quad (92)$$

$$c_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{Vk_{\beta}T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V, \quad (93)$$

así, después de factorizar términos:

$$c_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/k_{\beta}T}}{[e^{\theta_E/k_{\beta}T} - 1]^2}, \quad (94)$$

donde $\theta_E = \beta\hbar\omega$, es la llamada temperatura de Einstein. Asimismo, se aprecia que si la $T \gg \theta_E$ recobramos la Ley de Dulong-Petit. Por otro lado, si la temperatura es mucho menor a $T \ll \theta_E$, tendremos un comportamiento exponencial [51][38]:

$$c_v \approx 3R \left(\frac{\theta_E}{k_{\beta}T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{k_{\beta}T}}, \quad (95)$$

En este modelo, el calor específico tiende a cero exponencialmente cuando $T \rightarrow 0$. Sin embargo, en la práctica, el calor específico no tiende a cero de manera tan rápida como lo sugiere el modelo de Einstein, esto se debe a la aproximación burda que todos los modos normales de vibración tienen la misma frecuencia, esto mejora cuando, en lugar de usar el factor “3N”, que origina que todos los modos estén al mismo nivel, ahora tengamos una integral con una función peso correspondiente a la densidad de estado de los fonones $Z(\omega)$ [38][32]. Así nuestra energía lucirá como:

$$E = \int_0^{\infty} Z(\omega) \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) d\omega, \quad (96)$$

y el calor específico será:

$$c_v = \frac{k_\beta}{V\beta^2} \int_0^{\omega_D} 9N \left(\frac{1}{\omega_D^3} \right) \omega^2 \hbar \omega \left(\frac{\hbar \omega e^{\beta \hbar \omega}}{[e^{\beta \hbar \omega} - 1]^2} \right) d\omega, \quad (97)$$

$$c_v = 3R \left(\frac{3}{(\beta \hbar \omega_D)^3} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{[e^{\beta \hbar \omega} - 1]^2} (\beta \hbar \omega)^4 d(\beta \hbar \omega) \right) = 3R f_D(\beta \hbar \omega_D), \quad (98)$$

donde f_D es conocido como la función de Debye, y la temperatura de Debye θ_D es definida como [51]:

$$\hbar \omega_D = k_\beta \theta_D, \quad (99)$$

con $\beta = 1/(k_\beta T)$. Finalmente, el comportamiento de la función calor específico de Debye se puede apreciar en la Figura 16, que es constante a altas temperaturas y decrece lentamente a bajas.

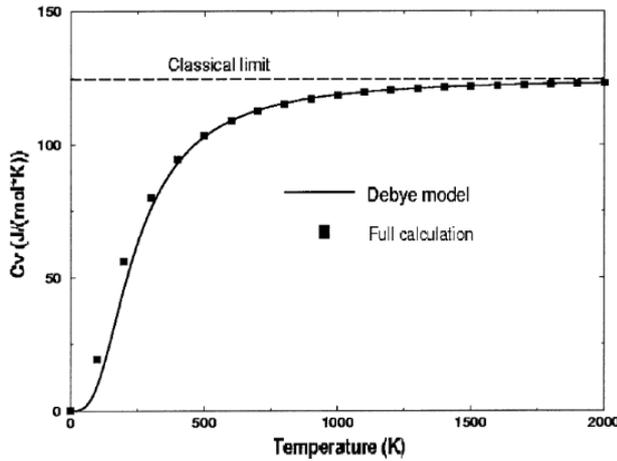


Figura 16: Calor específico del MgSiO_3 calculado con DFT (puntos) y el modelo de Debye (Línea continua). Gráfico extraído de [72]

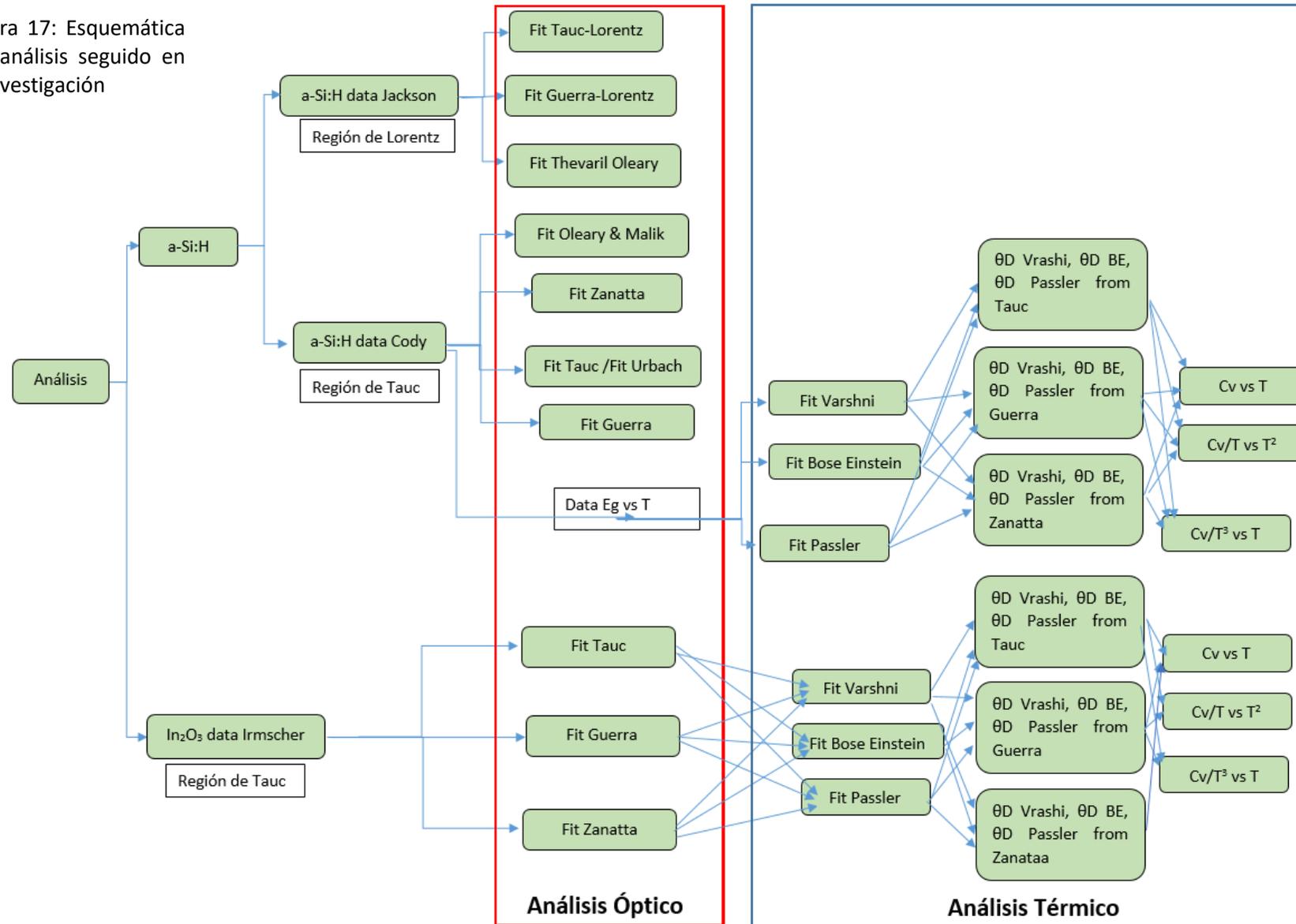
Capítulo IV

Resultados

En el presente capítulo mostraremos los resultados de nuestras propuestas planteadas en el capítulo II y III. Para ello dividiremos el estudio en análisis óptico y análisis térmico como podemos ver en la Figura 17, nuestros materiales elegidos han sido el a-Si:H e In_2O_3 por las razones descritas en la introducción.

El capítulo inicia probando los modelos de absorción unificados a los datos del a-Si:H que se extrajo de Jackson et. al. [4] (datos que muestran toda la región de absorción). Estos modelos son los de Tauc-Lorentz, Guerra-Lorentz y Thevaril-O'leary-Jackson. Se analizará luego la región fundamental, y se procederá a probar los modelos de O'leary/Zanatta/Urbach/Guerra a los datos de a-Si:H extraídos de Cody et al [54][11]. De donde se obtienen distintas curvas de evolución del ancho de banda con la temperatura para los distintos modelos. Luego de lo anterior, se realiza el análisis térmico para el a-Si:H, donde los modelamientos del ancho de banda se realizan a partir de las propuestas de Varshni/Bose-Einstein/Pässler, detalladas en el capítulo II, para así obtener la temperatura de Debye. Se retroalimentan los resultados anteriores al comparar el calor específico extraído de las referencias de Mertig [55] y Zink [56] en las escalas de C_v/T vs T^2 y C_v/T^3 vs T . Se verá que el poderoso vínculo entre ambos análisis es muy útil al dar un valor representativo a la temperatura de Debye y al evaluar el desempeño de cada modelo en las distintas etapas del análisis. Cabe resaltar que el procedimiento seguido para el In_2O_3 es el mismo que el del a-Si:H. Además, existe una problemática asociada al In_2O_3 , en relación a que si este material es directo o indirecto y las fluctuaciones en su estructura de bandas que ocasionan esta diferencia serán detalladas en el análisis óptico del mismo [57] [58].

Figura 17: Esquemática del análisis seguido en la investigación



4.1 a-Si:H

4.1.1 Comparación De Modelos De Absorción De Amplio Rango

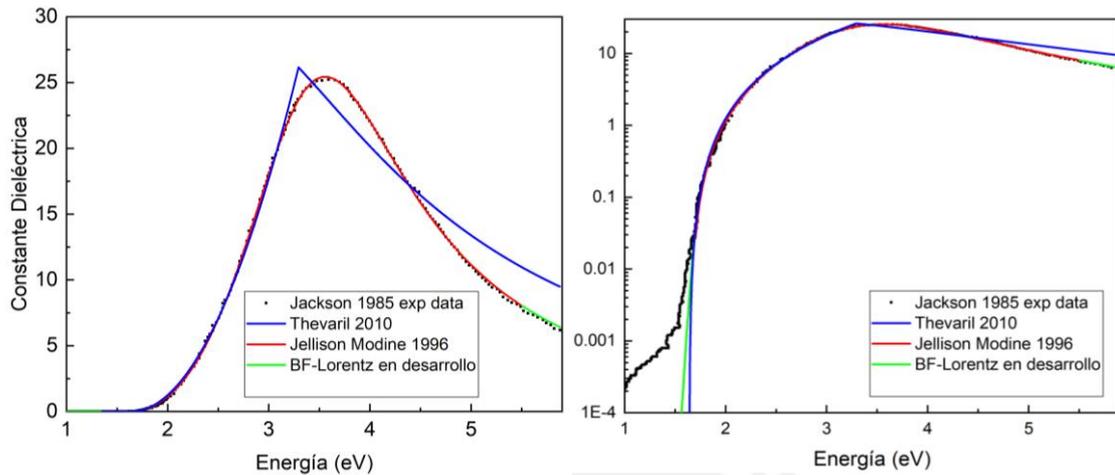


Figura 18: Constante dieléctrica del a-Si:H. Los datos fueron extraídos de Jackson [4], y fueron ajustados con los modelos Thevaril-Jackson (azul), Jellison-Modine (rojo) y BF-Lorentz (Verde)

Las curvas experimentales del a-Si:H extraídas de Jackson et al. [4] en un amplio rango energético, que va desde el UV hasta el IR, han sido ajustadas con las teorías de Thevaril-Jackson, Tauc-Lorentz (JM) y BF-Lorentz como muestra la Figura 18. En ella podemos observar, en primera instancia, que el comportamiento de Thevaril (Curva azul) proporcional a $\left(\frac{E_d}{\hbar\omega}\right)^5$ falla al momento de explicar regiones mayores a $\hbar\omega \geq E_d$ ya que la caída es más suave y es descrita de mejor manera por una lorentziana como son el caso de Tauc-Lorentz o BF-Lorentz. Si bien es cierto que el comportamiento predicho por Thevaril es empírico para explicar los elementos de matriz del a-Si:H a altas energías, su comportamiento durante la transición de la absorción fundamental a la de alta absorción carece de una suavización. Sin embargo, es posible levantar dicho punto de inflexión si se convolucionan dicho modelo, por ejemplo, con una Lorentziana.

Por otro lado, los modelos de Tauc-Lorentz y BF-Lorentz tienen parámetros de ancho de banda y energía central (pico del oscilador) similares (ver Tabla 1), diferenciándose solo en el orden de meV. Pese a ello, la flexibilidad del modelo de BF-Lorentz para explicar el comportamiento de varios tipos de semiconductores tales como amorfos, directos e indirectos bajo el mismo concepto físico, y la inclusión de las colas de Urbach, lo convierte en un modelo de mayor calidad en contraste con el modelo de Tauc-Lorentz como se menciona en detalle en el subcapítulo 2.3.4.

Modelo de ajuste	E_c (eV)	E_g (eV)
Jellison-Modine (Tauc-Lorentz)	3.436	1.647
Thevaril-Jackson	3.293	1.64
BF-Lorentz	3.435	1.649

Tabla 1: Parámetros usados en la Figura 18

4.2.1 Propiedades Ópticas, Región Fundamental

A continuación, describimos el análisis óptico para la región fundamental aplicado en los datos extraídos de Cody et al. [54]. Primero detallamos los modelos tradicionales de Tauc y Urbach para determinar el ancho de banda y energía de desorden respectivamente. Luego pasamos a los modelos de Thevaril y fluctuaciones de banda los cuáles explican la región de absorción con una sola funcional.

Modelos de Tauc y Urbach

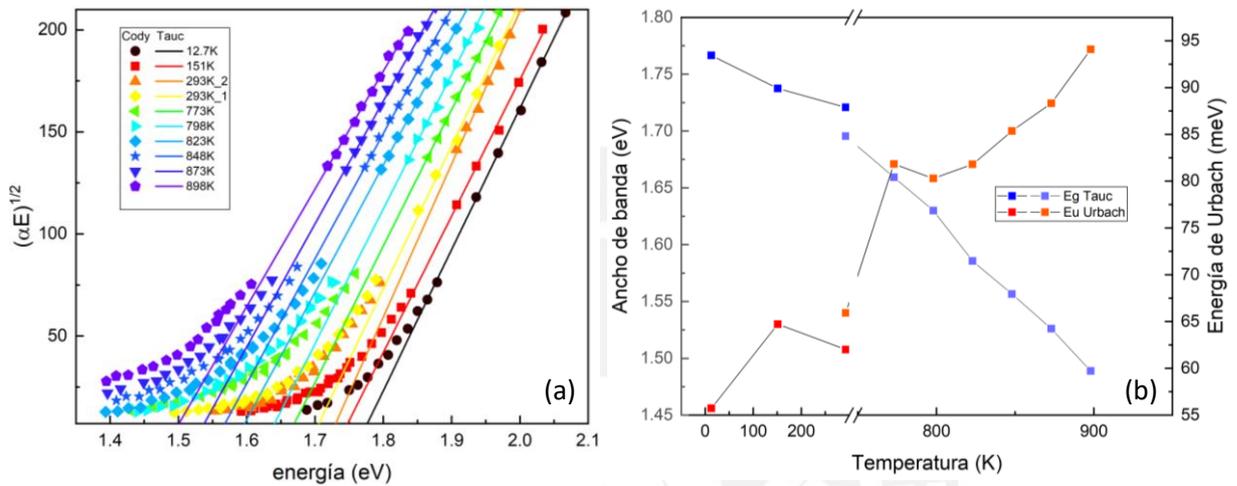


Figura 19: (a) Coeficiente de absorción del a-Si:H, en escala de Tauc $(\alpha E)^{1/2}$, a diferentes temperaturas, extraída de [54] (símbolos) y ajustado con el modelo de Tauc (línea continua). (b) Evolución del ancho de banda (puntos azules) y de la energía de Urbach (puntos rojos) con la temperatura.

Como se había mencionado en el capítulo II, el modelo de Tauc describe solo la Zona B del espectro de absorción, forzándonos a usar el modelo de Urbach para describir la Zona A para predecir la energía de desorden. El resultado de aplicar dichos modelos al a-Si:H (extraído de [54]) es mostrado en la Figura 19-a, donde se aprecia la escala de Tauc para ver la tendencia lineal del mismo, de igual manera en la Figura 19-b podemos apreciar el comportamiento del ancho de banda respecto a la temperatura. De la Figura 19-a es evidente la falta de precisión del modelo de Tauc para explicar la cola exponencial producida por el grado de desorden del material. Para ello se realizó el ajuste exponencial propuesto por Urbach [5], de donde se extrae la energía de desorden o energía de Urbach que tiene un comportamiento creciente con el incremento de la temperatura (ver Figura 19-b).

Modelo de Thevaril

Ahora se aplica el modelo de Thevaril y los ajustes toman una mejor forma como se aprecia en la Figura 20. En este caso el ancho de banda, como característica del modelo, se deduce tomando en cuenta los estados “cola” en la densidad de estados, y se observa que el ancho de banda decrece con el aumento de la temperatura. De manera similar la energía de desorden aumenta, presentando un “kink” para la temperatura de 700 K de igual manera como ocurre en el caso de Tauc.

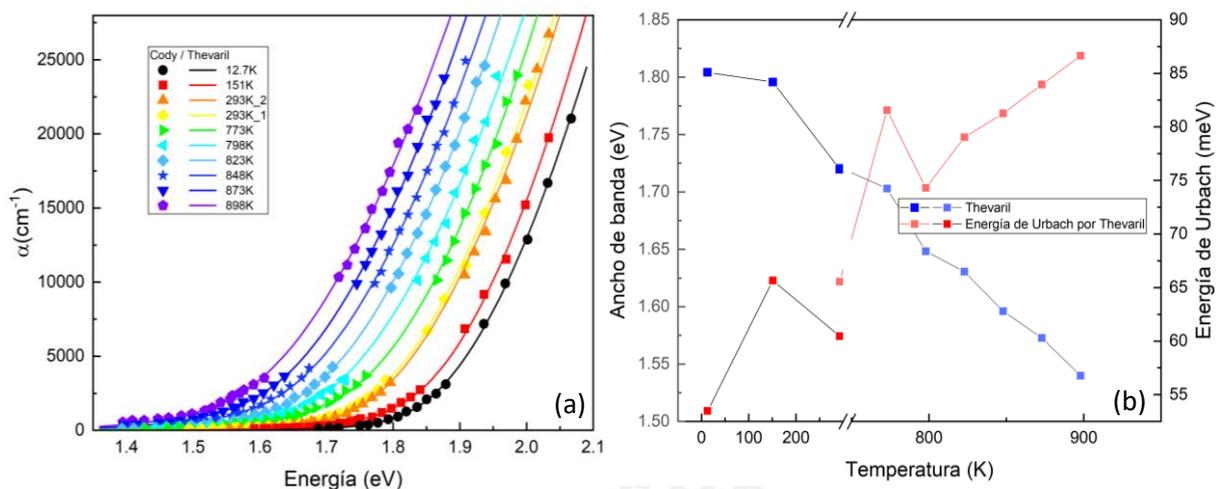


Figura 20: (a) Coeficiente de absorción del a-Si:H, en escala lineal a diferentes temperaturas, extraída de [54] (símbolos) y ajustado con el modelo de Thevaril (línea continua). (b) Evolución del ancho de banda (puntos azules) y de la energía de Urbach (puntos rojos) con la temperatura.

Modelo de Fluctuaciones de Bandas

Para la teoría desarrollada por Guerra [2], tenemos un comportamiento del ancho de banda similar en tendencia al modelo de Thevaril. Sin embargo, la energía de Urbach producto de la inversa de $1/\beta$, proveniente de las fluctuaciones térmicas, no presenta un cambio abrupto en 700 K así como se puede ver en la Figura 21-b.

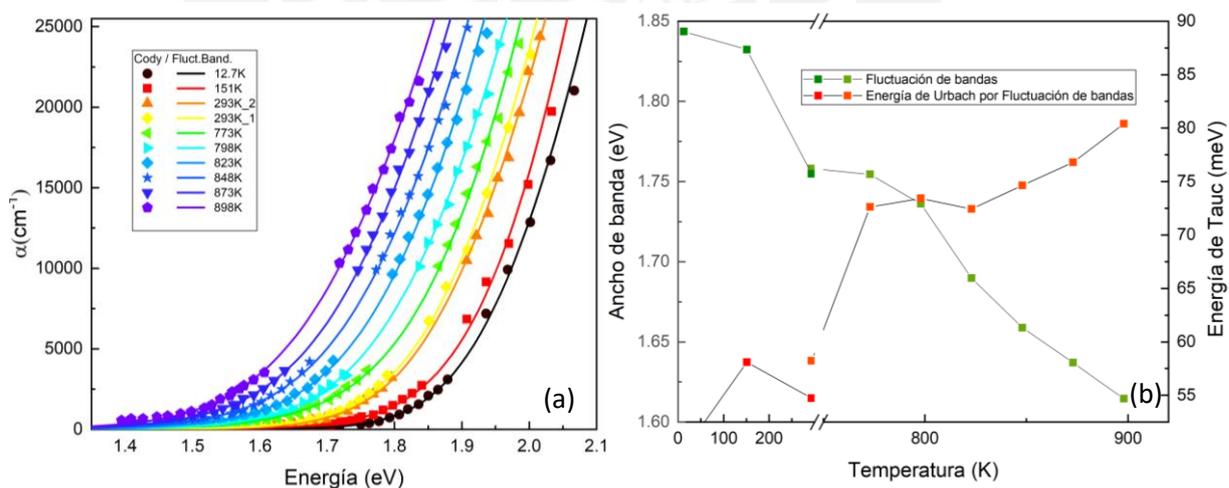


Figura 21: (a) Coeficiente de absorción del a-Si:H, en escala lineal a diferentes temperaturas, extraída de [54] (símbolos) y ajustado con el modelo de fluctuaciones de bandas (línea continua). (b) Evolución del ancho de banda (puntos verdes) y de la energía de Urbach (puntos rojos) con la temperatura.

Modelo tipo Boltzmann

En el modelo tipo Boltzmann propuesto por Zanatta se aprecia para temperaturas altas un comportamiento similar al de Thevaril o fluctuaciones de bandas. Sin embargo, a

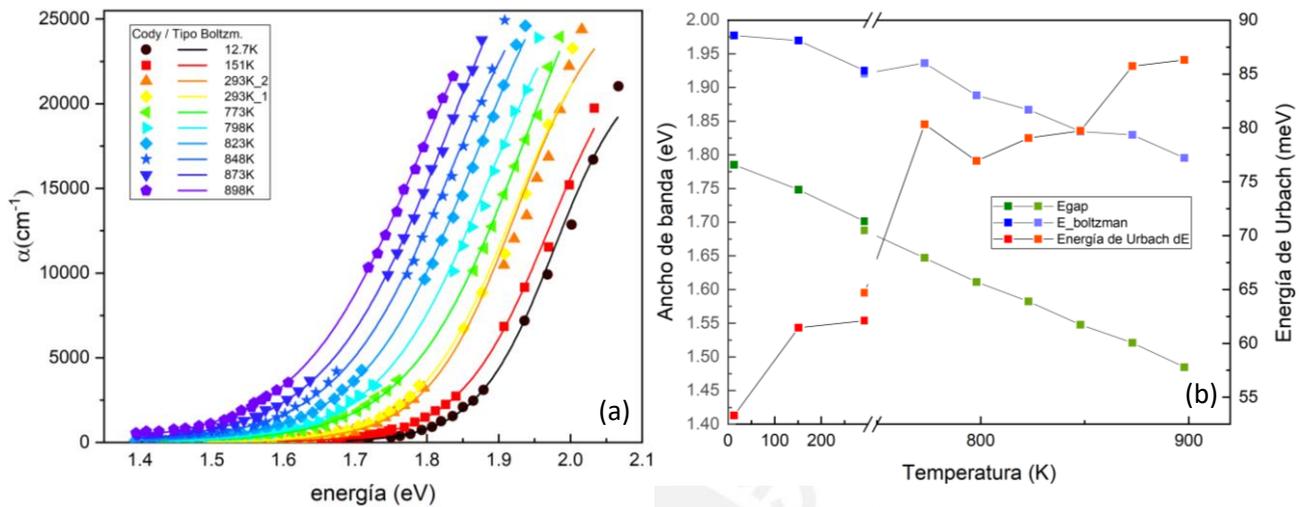


Figura 22: (a) Coeficiente de absorción del a-Si:H, en escala lineal a diferentes temperaturas, extraída de [54] (símbolos) y ajustado con el modelo de Zanatta (línea continua). (b) Evolución del ancho de banda (puntos verdes) y de la energía de Urbach (puntos rojos) con la temperatura.

bajas temperaturas se puede apreciar una sigmoideal que tiende a subir de manera más lenta que los datos experimentales (para valores superiores a 2.0 eV) como se aprecia en la Figura 22-a. Por otro lado el “kink” es nuevamente apreciado en 700 K para la energía de desorden (dE). Adicionalmente, la energía del ancho de banda decrece linealmente producto de la energía de Boltzmann asociada al modelo, que es un parámetro que “corrige” al ancho de banda en cada temperatura (ver Figura 22-b).

Comparación de Parámetros

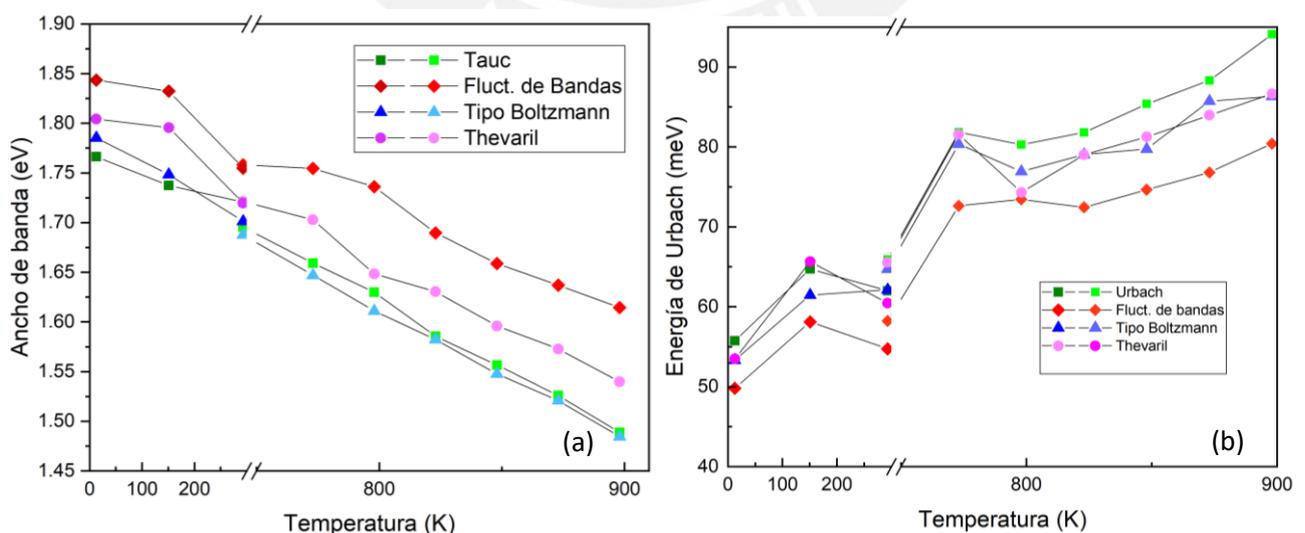


Figura 23: Evolución de parámetros, (a) ancho de banda y (b) energía de desorden (Urbach), con respecto a la temperatura para los modelos de Tauc-Urbach, Fluctuaciones de bandas, Zanatta (tipo Boltzmann) y Thevaril respectivamente.

Aquí mostramos los resultados previos, pero en una gráfica comparativa, donde se aprecian mejor los cambios del ancho de banda y de la energía de Urbach. Lo primero que se puede apreciar de la Figura 23-a es el decrecimiento lineal compartido entre el modelo de Tauc y el modelo de Zanatta. Esto significa que las correcciones llevadas a cabo en el modelo de Zanatta [12], originan los estados de “cola” sin alterar el comportamiento cuadrático de la absorción fundamental. Por otro lado, los modelos de Thevaril y fluctuaciones de bandas tienden a correr el ancho de banda hacia el UV, ya que en la naturaleza de estos modelos toman en cuenta las fluctuaciones y/o estados de cola al momento de convolucionar. En lo que respecta a la energía de Urbach (ver Figura 23-b), ésta crece en todos los casos, presentando un “kink” que es compartido por los modelos de Thevaril, Urbach y Zanatta, mientras que el modelo de fluctuaciones de bandas tiene una tendencia más suave.

4.3.1 Propiedades Térmicas

Damos paso ahora al análisis de las propiedades térmicas del a-Si:H, para ello se usarán los datos extraídos de la figura 2 del documento de investigación de Cody et al. [54]. La razón de no aplicar directamente este análisis a los datos obtenidos de la parte óptica radica en la falta de curvas de absorción para temperaturas comprendidas entre 100 K y 300 K. Sin embargo, en el caso del In_2O_3 se procederá a partir de los datos obtenidos de la parte óptica.

Evolución del Ancho de Banda con la Temperatura

La evolución del ancho de banda respecto de la temperatura, mostrada previamente sugiere una tendencia para el siguiente análisis. Procedemos a aplicar los modelos experimentales de la interacción electrón-fonón explicados en el capítulo II: Bose-Einstein, Varshni y Pässler (como se aprecia en la Figura 24). Observamos que los ajustes de Varshni y Pässler son casi idénticos en tendencia, a diferencia del modelo de Bose-Einstein que es más plano para bajas temperaturas, pero finalmente este se une a los otros dos modelos a altas temperaturas. Con ello se extrajo la temperatura de Debye del material, cabe mencionar que, de la literatura asociada a experimentos calorimétricos, obtuvimos datos para calcular valores referenciales de temperaturas de Debye. Esto nos permitió restringir valores al momento de hacer ajustes en nuestros modelos, debido a que las curvas poseen varios mínimos. El valor obtenido para la temperatura de Debye de 450 K concuerda con la literatura [55][56]. Esto nos da una frecuencia de corte de 312.8 cm^{-1} . Es importante decir, que la restricción mencionada anteriormente se realizó con el análisis del calor específico que se detallará en el siguiente subcapítulo.

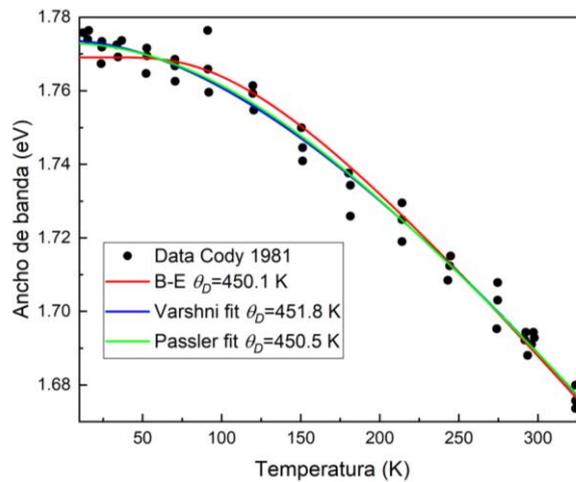


Figura 24: Ancho de banda vs T , los puntos negros muestran los datos extraídos de Cody et. al. [48], mientras que la curva: roja, azul y verde muestran los ajustes de los modelos de Bose-Einstein, Varshni y Pässler.

Calor Específico

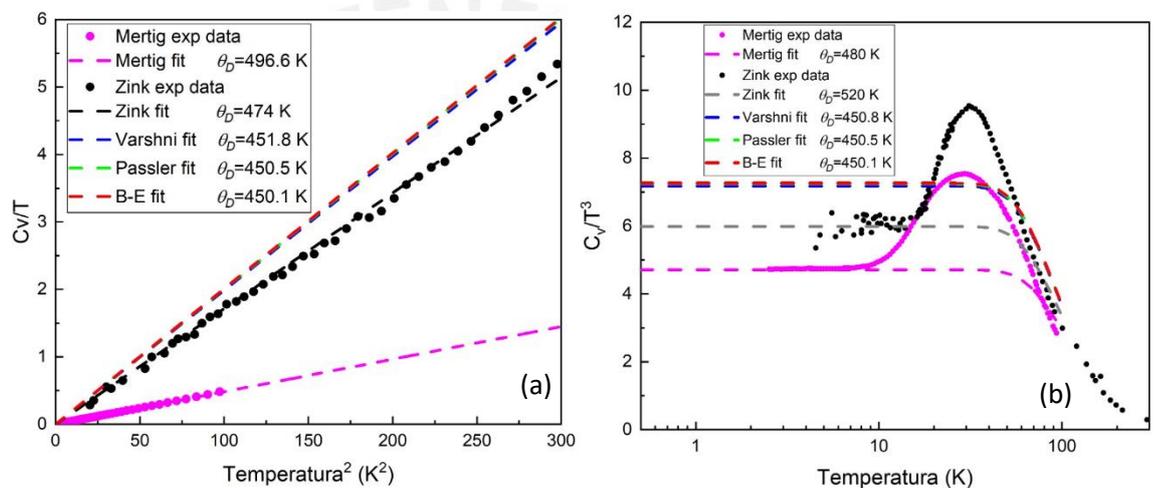


Figura 25: Calor específico en escala de: (a) C_V/T vs T^2 , (b) C_V/T^3 vs T , donde se muestran dos sets de datos extraídos de Zink [56] y Mertig [55] con sus ajustes en los colores negro y magenta respectivamente. Las curvas de calor específico usando las temperaturas de Debye de los modelos de Varshni, Pässler y Bose-Einstein se muestran en las curvas punteadas azul, verde y rojo

Como se detalló al final del capítulo II, los análisis térmicos que correspondan al calor específico se harán en dos regímenes, uno para bajas temperaturas y otro para altas temperaturas. En el caso de bajas temperaturas tenemos la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-a** en la que se muestran dos sets de datos de los autores Mertig y Zink, obtenidos de forma experimental y de simulaciones respectivamente. Mediante un ajuste del calor específico C_V/T vs T^2 se obtuvo la temperatura de Debye correspondiente a 474 K (recta punteada negra de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-a**) para Zink y 496.6 K para Mertig (recta punteada magenta de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-a**). Estos valores de temperatura de Debye (± 100 K) obtenidos se utilizaron como restricción para los ajustes de las curvas de Varshni, Pässler y Bose-Einstein. Dando resultados muy cercanos al resultado experimental, como se puede ver en la figura (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-a**).

Por otro lado el análisis a altas temperaturas del calor específico del a-Si:H (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**-b) conlleva un pequeño levantamiento característico del material cuando se analiza la curva en la escala C_V/T^3 vs T que está en escala logarítmica (este comportamiento también se verá luego en el In_2O_3). De la misma manera, se procedió a hacer el ajuste del calor específico de Debye para este set de datos, y las temperaturas de corte que se obtuvieron fueron 480 K para los datos de Mertig y 520 K, para los datos de Zink. Temperaturas que están en concordancia con el análisis a bajas temperaturas, con estos valores como restricciones, el comportamiento de las temperaturas de Debye obtenidas por Varshni, Pässler y Bose-Einstein dan una cota superior muy similar al comportamiento de Zink. Esto confirma que el análisis hecho para retroalimentar la temperatura de Debye con medidas de calor específico experimental es óptimo, ya que los ajustes del comportamiento teórico del calor específico de Debye obtenidos del análisis óptico se acercan mucho a la literatura.

4.2 In_2O_3

4.2.1 Propiedades Ópticas

De la misma manera a lo desarrollado para el a-Si:H, abordamos ahora el análisis a la problemática del In_2O_3 . En este caso se empieza con la descripción de la absorción fundamental con los modelos de Tauc, Zanatta y Guerra et al., en este caso se ha obviado los ajustes con el modelo de Thevaril debido a la similitud de los mismos con Guerra et al.. Finalmente, se explica la problemática del In_2O_3 y mostramos el impacto de los modelos en la descripción del ancho de banda. Cabe resaltar que los datos a distintas temperaturas del In_2O_3 fue extraída de Irmischer et al. [59]. Los gráficos mostrados en las siguientes secciones exhiben las curvas a diferentes temperaturas para cada modelo. Sin embargo, en el apéndice se ve una comparativa de los tres modelos para cada temperatura.

Modelo de Tauc

Se describe la absorción usando el modelo de Tauc, en el que se puede apreciar una recta en la escala de raíz cuadrada (ver Figura 26-a). Como se ha mencionado antes el ancho de banda obtenido por el modelo de Tauc es sobreestimado pese a que la tendencia de su crecimiento con respecto a la temperatura sea la esperada como veremos en la comparación de parámetros. En este caso el ancho de banda para 0 K y 300 K dan un resultado de 2.94 eV y 2.75 eV como podemos observar en la Figura 26-b

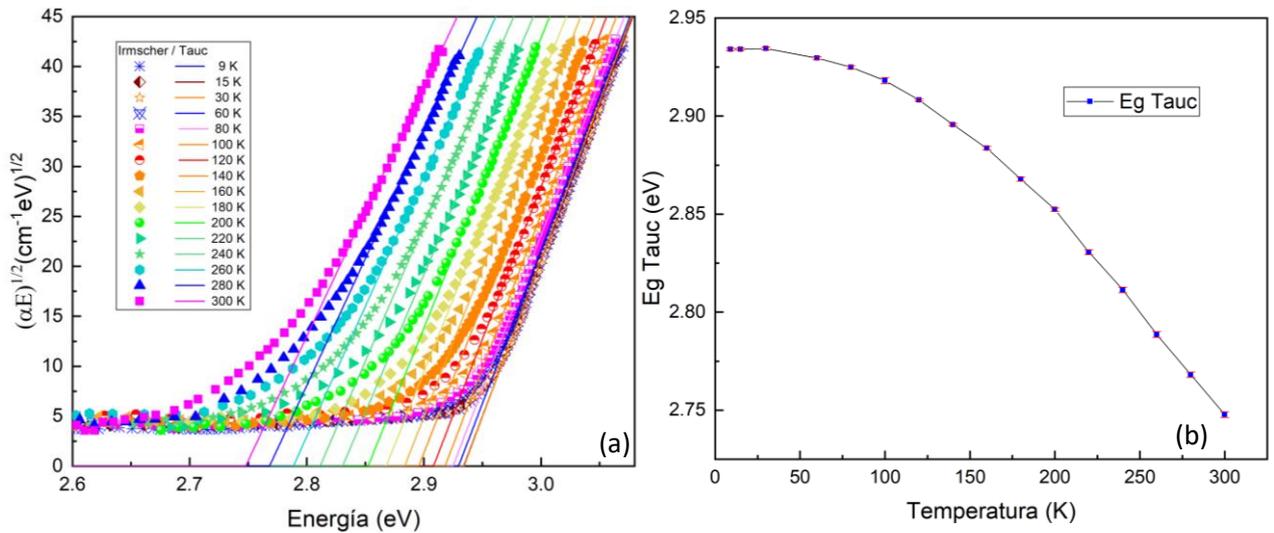


Figura 26: (a) Coeficiente de absorción del In_2O_3 en escala de Tauc $(\alpha E)^{1/2}$ a diferentes temperaturas, extraída de [59] (símbolos) y ajustado con el modelo de Tauc (línea continua). (b) Evolución del ancho de banda con la temperatura.

Modelo tipo Boltzmann

El modelo propuesto por Zanatta ajusta bastante bien las curvas de absorción que predice un ancho de banda que empieza en 2.93 eV a 0 K y tiene una energía de desorden creciente del orden de 50 meV a 300 K (ver Figura 27-a,b). Es importante resaltar que el modelo de Zanatta posee unos coeficientes experimentales que multiplican al desorden “dE” y son característicos de materiales directos e indirectos. En este caso, debido a la duda en relación a si el In_2O_3 posee una absorción fundamental directa o indirecta, se ha optado por su comportamiento indirecto debido a las conclusiones presentadas en [59] y al comportamiento de su estructura de bandas en el punto Gamma [57].

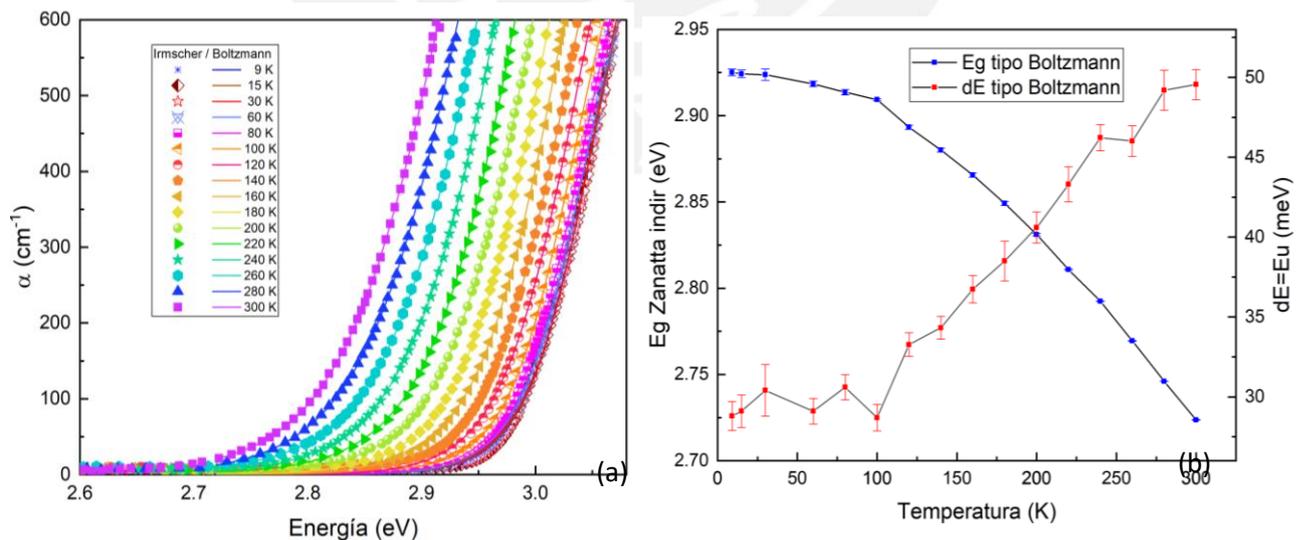


Figura 27: (a) Coeficiente de absorción del In_2O_3 , en escala lineal a diferentes temperaturas, extraída de [59] (símbolos) y ajustado con el modelo de Zanatta (línea continua). (b) Evolución del ancho de banda (puntos azules) y de la energía de Urbach (puntos rojos) con la temperatura.

Modelo de Fluctuaciones de Bandas

Así pues, el modelo de fluctuaciones de bandas elegido ha sido el de indirectos, con el que se aprecia una correspondencia esperada de la cola de Urbach y la región

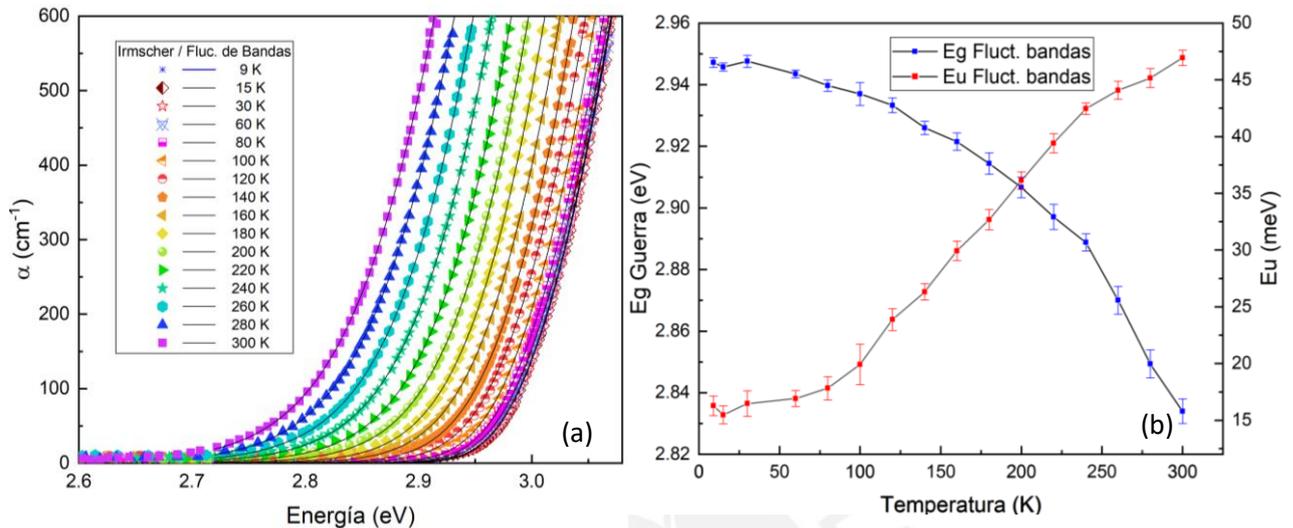


Figura 28: (a) Coeficiente de absorción del In_2O_3 , en escala lineal a diferentes temperaturas, extraída de [59] (símbolos) y ajustado con el modelo de Fluctuaciones de bandas (línea continua). (b) Evolución del ancho de banda (puntos azules) y de la energía de Urbach (puntos rojos) con la temperatura.

fundamental (ver Figura 28-a). Atribuimos tal correspondencia a la forma de la funcional y al sentido física del modelo, debido a que el In_2O_3 presenta una estructura de bandas plana en el punto Gamma, eso permite mayor probabilidad de perturbar y obtener transiciones que antes eran prohibidas. Por lo tanto, al ser las fluctuaciones una razón importante del cambio en la absorción, el modelo de fluctuaciones de bandas sería el más adecuado en la descripción óptica del material. Finalmente, se puede observar la evolución del ancho de banda y la cola de Urbach en la Figura 28-b. La tendencia del ancho de banda es la misma que en el caso de Zanatta, mientras que para la energía de Urbach se puede apreciar una tendencia más suave de crecimiento, llegando a un valor de 46.9 meV a 300K

Comparación de Parámetros

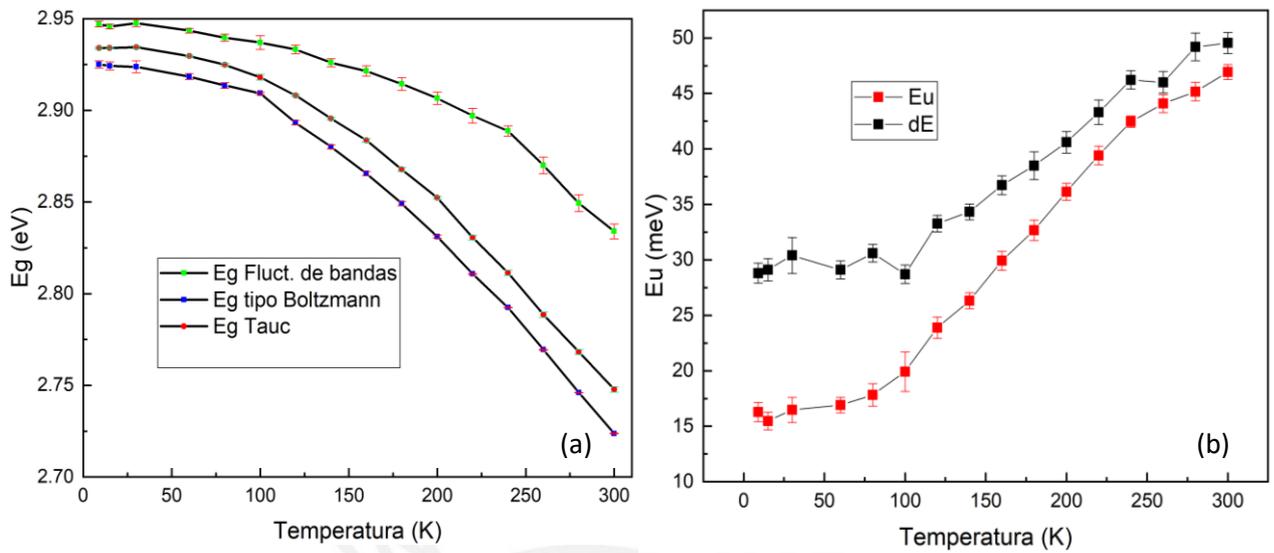


Figura 29: Evolución de parámetros, (a) ancho de banda y (b) energía del desorden (Urbach), con respecto a la temperatura para los modelos de Tauc, Fluctuaciones de bandas, y Zanatta (tipo Boltzmann).

Es de suma curiosidad comparar los modelos de Tauc, Zanatta y Guerra et al. Ya que el ancho de banda (ver Figura 29-a) tiene exactamente la misma tendencia y son muy similares en valor para los casos de Tauc y el modelo tipo Boltzmann, mientras que el modelo de Guerra decrece de manera más lenta. Esto nos lleva a la conclusión que los modelos de Tauc o Zanatta presentan “intrínsecamente” una interacción electrón-fonón mucho más fuerte que en el caso del modelo de fluctuaciones de bandas. Además, en cuanto al desorden se puede apreciar que ambos indicadores de energía de Urbach (ver Figura 29-b) crecen en un mismo orden de magnitud, siendo el de Zanatta el más lento en crecer, lo cual puede atribuirse nuevamente a la interacción electrón-fonón.

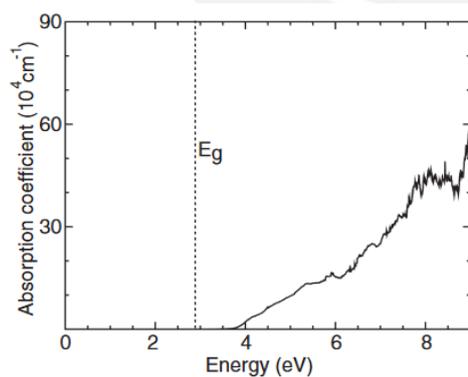


Figura 31a: Absorción del In_2O_3 donde se aprecia un ancho de banda nulo para 2.9 eV. Imagen extraída de [57]

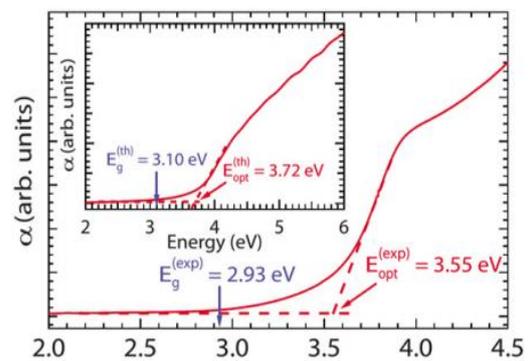


Figura 31b: Medidas de absorción calculadas con DFT, en donde se aprecia el ancho de banda en 2.93 eV. Imagen extraída de [58]

Problemática del In_2O_3 : E_g ¿Directo o Indirecto?

La problemática alrededor del ancho de banda del In_2O_3 puede ser entendida mediante los espectros de absorción de las Figura 31a y Figura 31b que han sido extraídos de [57] y [58] respectivamente. La primera gráfica nos muestra una absorción que aparentemente empieza en 3.5 eV, para el orden de la absorción de 10^4 . Sin embargo, si la resolución es ampliada hasta un orden de 10^2 se comenzará a notar una absorción que empieza en 2.9 eV [58] (así como muestra la Figura 31b). La razón por la cual la absorción empieza en 2.9 eV se debe a las fluctuaciones en la estructura de bandas alrededor del punto Gamma, producto de pequeñas perturbaciones [57] (ver Figura 32). Aquí se puede observar la planicidad de la banda de valencia alrededor del punto Γ , y además sucede que son bandas prohibidas para las transiciones $\Gamma_4 - \Gamma_1$ (ya que al momento de hacer la integración esta resulta en cero para el coeficiente de absorción) [59][57]. Asimismo, las 5 bandas siguientes a Γ_4 ocasionan elementos de matriz pequeños en comparación a los que provienen de la transición $\Gamma_8 - \Gamma_1$. Sin embargo, las transiciones de $\Gamma_4 - \Gamma_1$ pueden ser estimuladas si existen pequeñas perturbaciones, ya sea por efectos térmicos o de cualquier otra índole, ocasionando la absorción fundamental en 2.9 eV. Por lo que la transición se convierte en indirecta. Esto es confirmado por Irmscher [59], al probar distintos modelos de absorción como directa-permitida (prohibida) e indirecta-permitida (prohibida), llegando a la conclusión que la transición fundamental es de carácter indirecto-permitido, debido a que cuando analizamos la gráfica a 300 K el espectro $\alpha^{\frac{1}{2}}$ presenta una cola producto de la asistencia de los fonones, la cual desaparece a 9 K, esto está en concordancia con el carácter térmico de los fonones. Por otro lado, en el espectro de α^2 no tenemos una mejoría del ajuste a bajas temperaturas.

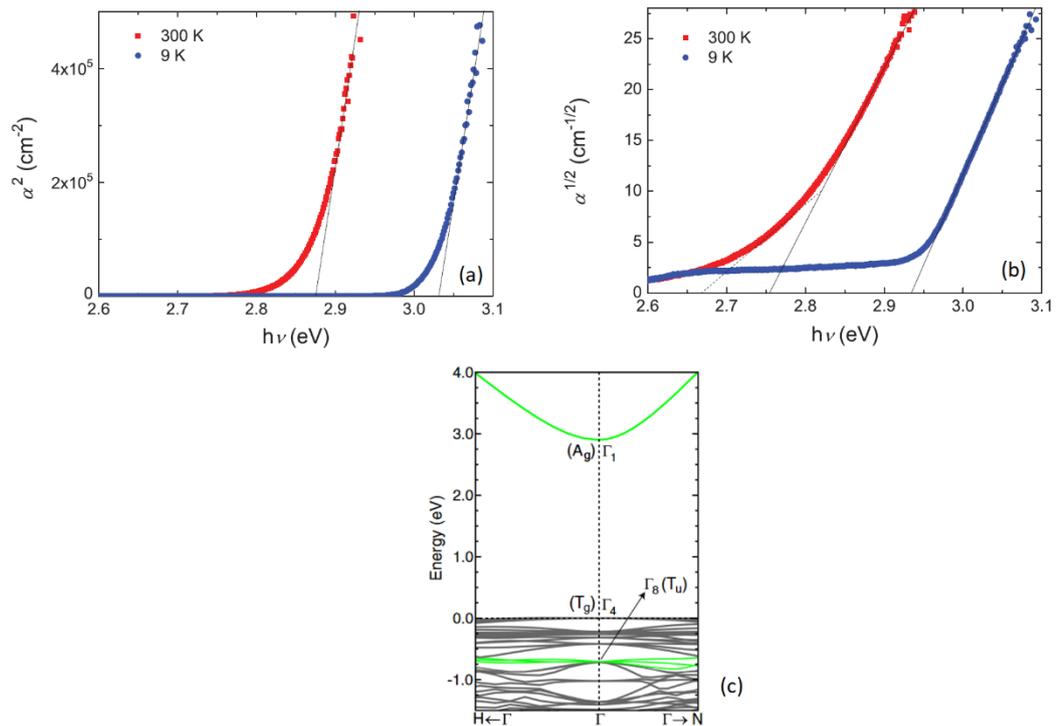


Figura 32: (a) Escala lineal para el ajuste de transiciones directa prohibidas para el In_2O_3 a 9 K y 300 K. (b) Escala lineal para el ajuste de transiciones indirecta permitida para el In_2O_3 a 9 K y 300 K. (c) Estructura de bandas electrónica para el In_2O_3 . Donde se puede observar la planicidad de las bandas de valencia en Γ_4 . Y, asimismo se puede observar las dos transiciones importantes en el óxido de Indio, de $\Gamma_4 - \Gamma_1$ y $\Gamma_8 - \Gamma_1$. Gráfica extraída de [57]

4.2.2 Propiedades Térmicas

A continuación, se comienza a realizar el ajuste de las curvas de evolución del ancho de banda con la temperatura obtenidas en el análisis óptico, para dar paso a las propiedades térmicas del material con la deducción de la temperatura de Debye.

Evolución del Ancho de Banda con la Temperatura

La evolución del ancho de banda obtenido mediante Tauc, Zanatta (tipo Boltzmann) y fluctuaciones de bandas puede ser observado en la Figura 33-a,b,c. Dicho decrecimiento debido a la interacción electrón-fonón es descrito fenomenológicamente mediante los modelos de Bose-Einstein, Varshni y Pässler, por lo que nuestro análisis se dividirá ahora en 9 sets de datos. En principio se puede observar que para el ajuste de Tauc, el comportamiento de los tres modelos es similar en el rango de 150 K a 300 K, mientras que para el rango de 0 K a 150 K se puede apreciar la diferencia entre ellos, resaltando la de Bose-Einstein con su comportamiento inicial plano. Por otro lado, de los datos obtenidos al aplicar el ajuste tipo Boltzmann, se aprecia un comportamiento inicial muy similar para Varshni y Pässler, para luego distanciarse, pese a que tienen una temperatura de Debye similar. Adicionalmente, al analizar los datos obtenidos por fluctuaciones de bandas, se puede ver que ambos ajustes de Varshni y Pässler son casi

idénticos (ver Figura 33-a,b,c), mostrando al modelo de Bose-Einstein como la curva que visualmente se ajusta mejor al set de datos. Por último, podemos concluir que el modelo de Bose-Einstein se ajusta mejor al describir los datos de Tauc, mientras que el modelo de Varshni se ajusta mejor para los datos de Zanatta (ver Figura 33-a,b,c).

La temperatura de Debye derivada en todos los sets de datos es similar para los casos de Varshni y Pässler, dando un valor casi constante de 579 K, mientras que del modelo de Bose-Einstein se obtiene un valor que varía entre los rangos de 416 K y 579 K. Valores que corresponden a 289.1 cm^{-1} y 402.4 cm^{-1} . para las frecuencias de las ramas de los fonones, las cuales van de acuerdo a los resultados obtenidos de la estructura de bandas de los fonones [60][61][62], indirectamente de medidas de calor específico [63][64][65], como derivación de la velocidad del sonido [40][39] y experimentalmente mediante Raman de [61][66][67] (Figura 33-d)

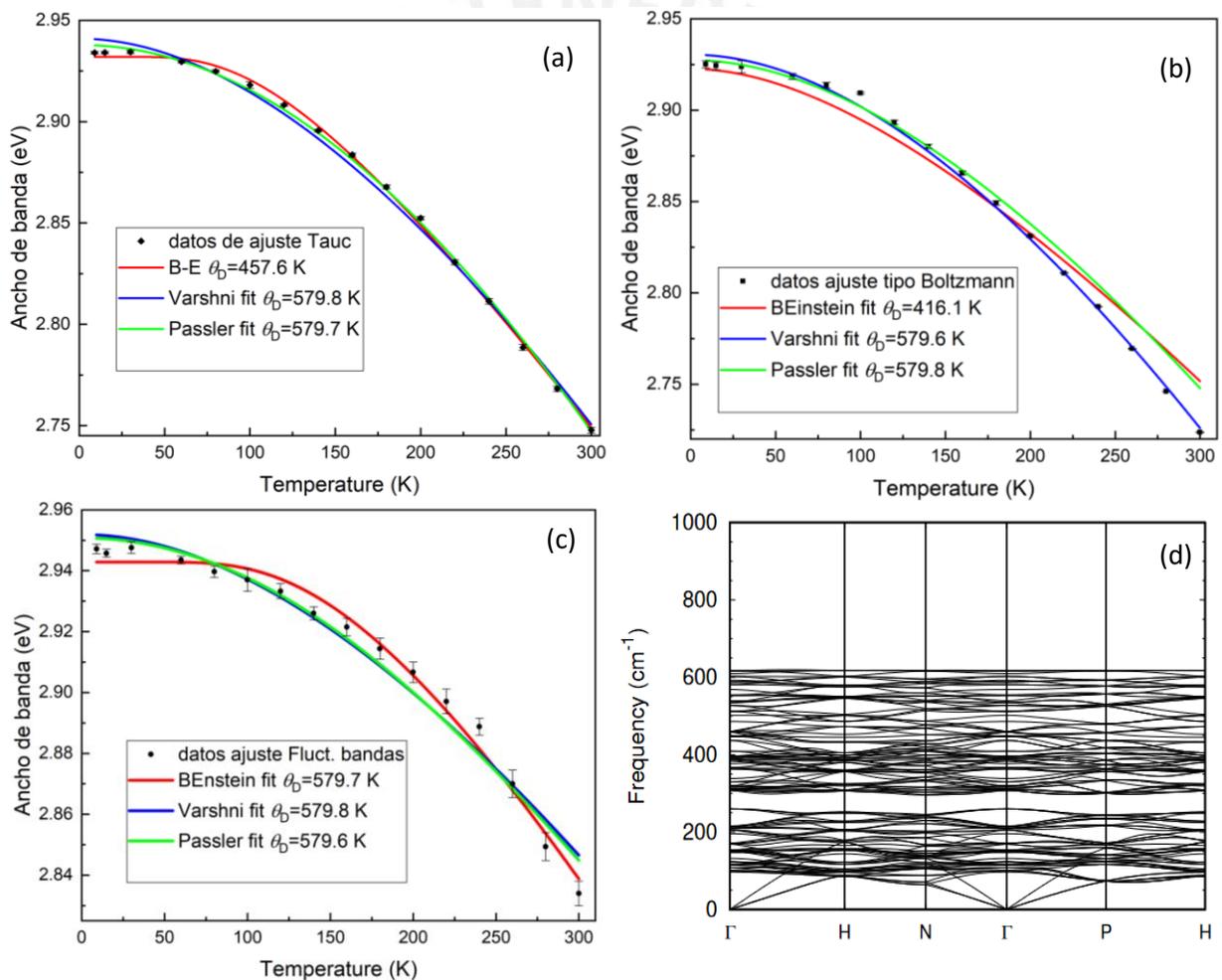


Figura 33: Evolución del ancho de banda con la temperatura para los distintos ajustes (a) Tauc, (b) Boltzmann (Zanatta) y (c) Fluctuaciones de Bandas. Las curva roja, azul y verde dentro de cada gráfico nos representan los ajustes hechos con Bose-Einstein, Varshni y Passler. (d) Estructura de banda de los fonones para el Óxido de Indio extraída de [60].

Calor Específico

La temperatura de Debye obtenida mediante el ajuste de los modelos de Varshni, Pässler y Bose-Einstein fue influenciada por los resultados experimentales del calor específico obtenidos en Bachmann et al. [64] y Cordfrunke et al [65] para bajas y altas temperaturas respectivamente. En la Figura 34 se puede observar la escala normal del calor específico de Debye, mientras que en la Figura 35 se puede apreciar el comportamiento de C_V/T vs T^2 para los gráficos a,c,e y el comportamiento C_V/T^3 vs T para los gráficos b,d,f. En ellas podemos apreciar que los ajustes del modelo de Debye en la escala C_V/T vs T^2 da una temperatura de 416 K para los datos extraídos de Bachmann. De manera similar, se puede estimar, en la escala C_V/T^3 vs T , que los datos de Cordfrunke tienen una media de 567 K como temperatura de Debye. Este comportamiento plano en contraste con la curvatura presente en los datos de Cordfrunke es esperado siguiendo la tendencia del silicio amorfo examinado en el subcapítulo anterior. Los datos obtenidos de los ajustes de Varshni, Pässler y Bose-Einstein de los sets de Tauc, Zanatta y fluctuaciones de bandas son testeados a bajas temperaturas (ver Figura 35-a,c,e), donde destaca los valores idénticos para los ajustes de Varshni y Pässler en cualquier set de datos óptico, que es contrario a Bose-Einstein, el cual obtiene su valor mínimo para el set de datos del modelo tipo Boltzmann y su máximo para el modelo de fluctuaciones de bandas. De manera similar, a altas temperaturas se obtiene un comportamiento análogo (ver Figura 35-b,d,f), en el que las temperaturas de Debye de Varshni y Pässler son independientes del ajuste óptico. El modelo de Bose-Einstein tiene, una vez más, su mínimo valor para el modelo propuesto por Zanatta, y su máximo para fluctuaciones de bandas. Además, se puede observar que independientemente del análisis, ya sea a bajas o altas temperaturas, las temperaturas de Debye de los modelos de Varshni y Pässler tienen una constante de temperatura igual a 579 K. Un comportamiento común se puede observar en el set de datos de fluctuaciones de bandas, en el que, aparentemente, tiene una temperatura de Debye independiente del modelo fenomenológico en cuestión.

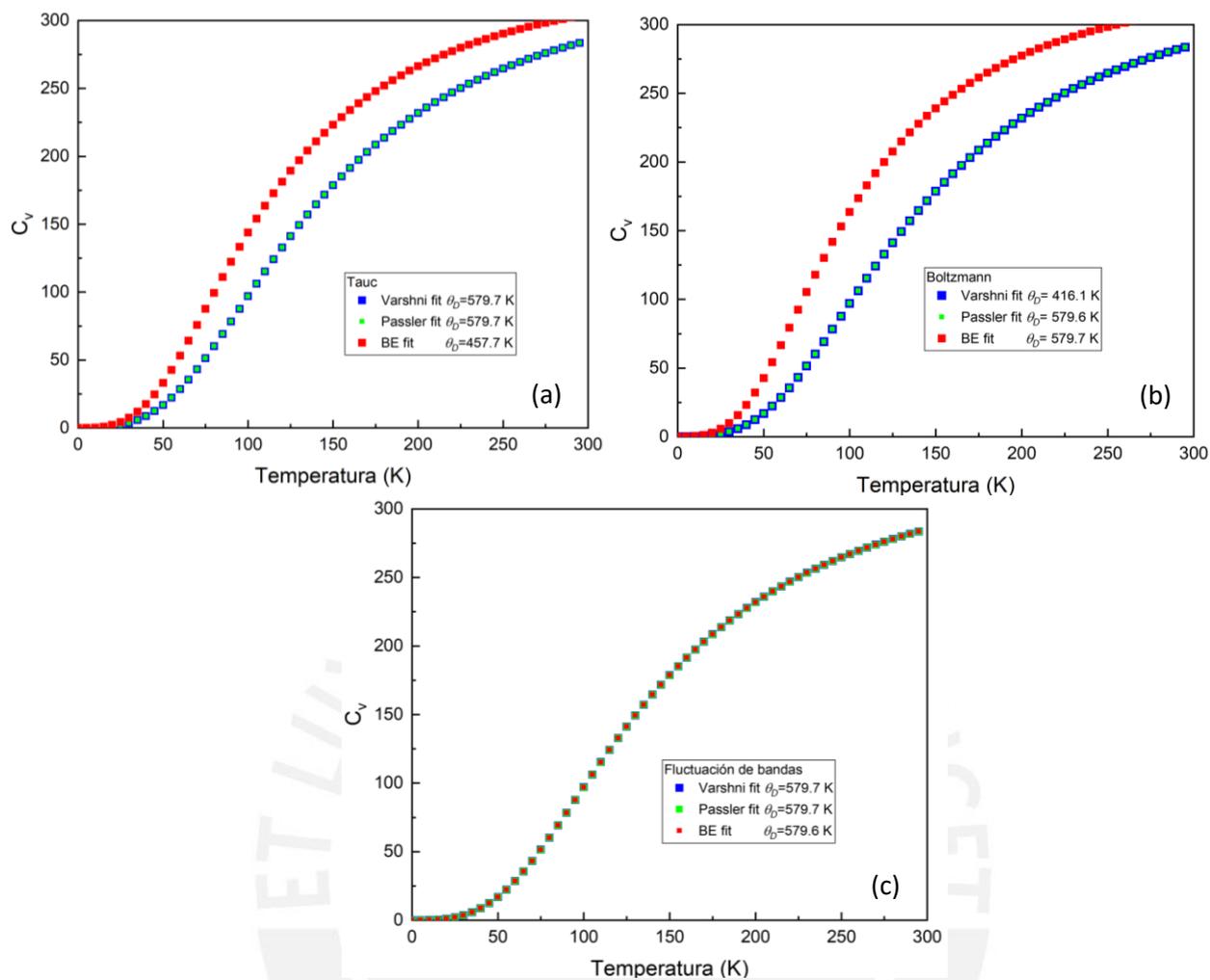


Figura 34: Calor específico obtenido de los modelos de Varshni, Pässler y Bose-Einstein como las curvas azul, verde y rojo respectivamente para cada set de datos: (a) Tauc, (b) tipo Boltzmann y (c) fluctuaciones de bandas.

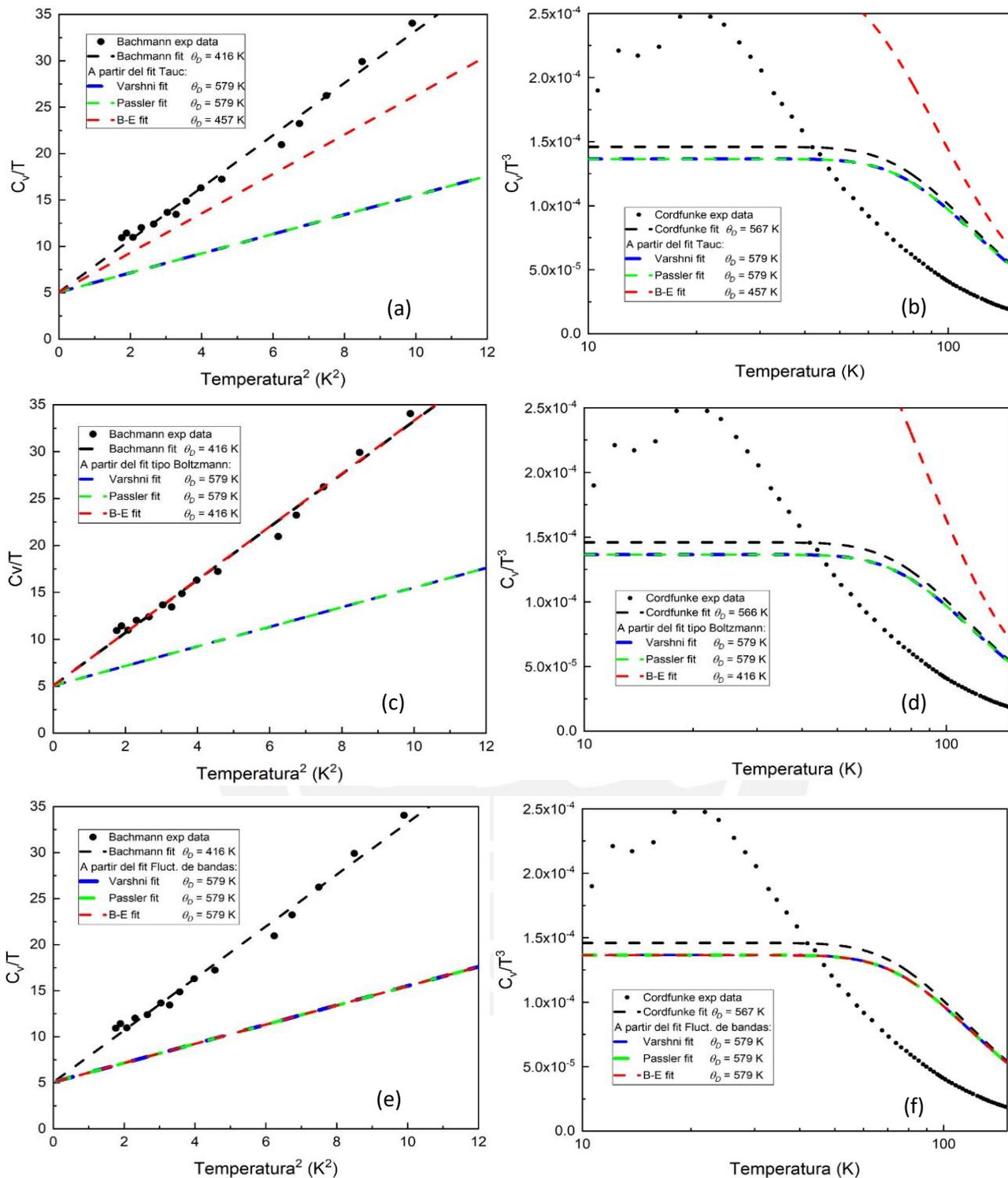


Figura 35: Calor específico en escala de: (a, c, e) C_V/T vs T^2 , (b, d, f) C_V/T^3 vs T , donde se muestran dos sets de datos extraídos de Bachmann [64] y Cordfunke [65] junto a sus ajustes (curvas punteadas negras) respectivamente. Las curvas de calor específico usando las temperaturas de Debye de los modelos de Varshni, Pässler y Bose-Einstein se muestran en todos los gráficos a través de las curvas punteadas azul, verde y rojo, para cada set de datos obtenido del análisis óptico: Tauc, tipo Boltzmann, (Zanatta) y fluctuaciones de bandas.

Capítulo V

Conclusiones

A lo largo de la tesis, se han realizado diferentes análisis ópticos y térmicos. Iniciando con los modelos ópticos que explican las zonas de absorción fundamental para luego complementarlas con la zona de alta absorción (como el modelo de BF-Lorentz). Las ventajas mencionadas del modelo de BF-Lorentz sobre el resto, radica en la misma condición física, el de fluctuar las bandas para explicar los estados cola de la zona de Urbach para materiales directos, indirectos y amorfos, su extensión natural del modelo de Tauc-Lorentz y su continuidad dada por la función Polylog (Li). Por lo que al aplicar las extensiones de los modelos al conjunto de datos del a-Si:H, se ve un mejor comportamiento que los ajustes hechos por el modelo de O'leary-Jackson. Esto nos puede dar a entender que el modelamiento hecho por Lorentz para la zona de alta absorción es, en esencia, los elementos de matriz de la absorción fundamental dependientes de la energía a través de los osciladores. Además, el modelo de fluctuaciones de bandas, gracias a su concepción física, ha sido uno de los mejores modelos para explicar las perturbaciones que suceden en la estructura de bandas del In_2O_3 . Efecto que repercute de manera contundente en el comportamiento del ancho de banda de este material.

De los ajustes realizados con los distintos modelos propuestos en la parte óptica, se obtuvo la temperatura de Debye, que muestra la relación poderosa que existe entre el análisis óptico y el análisis térmico. En el caso del a-Si:H llegamos a un ancho de banda de 1.70 eV a temperatura ambiente, mientras que para el In_2O_3 es 2.72 eV. Usando la evolución de estos con respecto a la temperatura, se obtuvieron las frecuencias de corte usando los modelos de la interacción electrón-fonón con valores de 312.8 cm^{-1} y 402.4 cm^{-1} para el a-Si:H y el In_2O_3 , respectivamente. La frecuencia de corte obtenida fue retroalimentada con los resultados de calor específico obtenidos en la literatura, y gracias a ello se pudieron obtener valores muy cercanos al rango de mediciones que nos otorgan experimentos como espectroscopia Raman, mediciones de la velocidad del sonido y cálculo de DFT de estructura de bandas fonónica [55][56][64][65]. Cabe resaltar que nuestro análisis de calor específico para bajas temperaturas sigue un comportamiento de C_v/T vs T^2 , mientras que para altas temperaturas siguen uno de C_v/T^3 vs T . Muy aparte de haber obtenido unos valores similares a lo experimental tanto en lo óptico como en lo térmico, se ha podido ver la implicancia que juega un modelo óptico para deducir variables térmicas, ya que cambios al momento de medir la absorción, y dependiendo del modelo de ajuste para determinar el ancho de banda, el valor de este ancho de banda cambia y puede ocasionar cambios en el valor de la temperatura de Debye.

En última instancia, se recalca, una vez más, el nexo que se ha logrado en la tesis al conectar los análisis ópticos y térmicos en un mismo nivel. Proporcionando una herramienta poderosa para futuros análisis de carácter estructural de materiales semiconductores amorfos asociados al a-Si:H como el a-SiC:H, por su interés como ventana para celdas solares y como ánodo para celdas de combustión. También materiales asociados al In_2O_3 como el ITO por su comportamiento como conductor transparente y como semiconductor al dopar con tierras raras. Y finalmente la perovskita por su estabilidad térmica relacionada a los fonones.

Apéndice

Ajustes de curvas ópticas para el In_2O_3 a diferentes temperaturas.

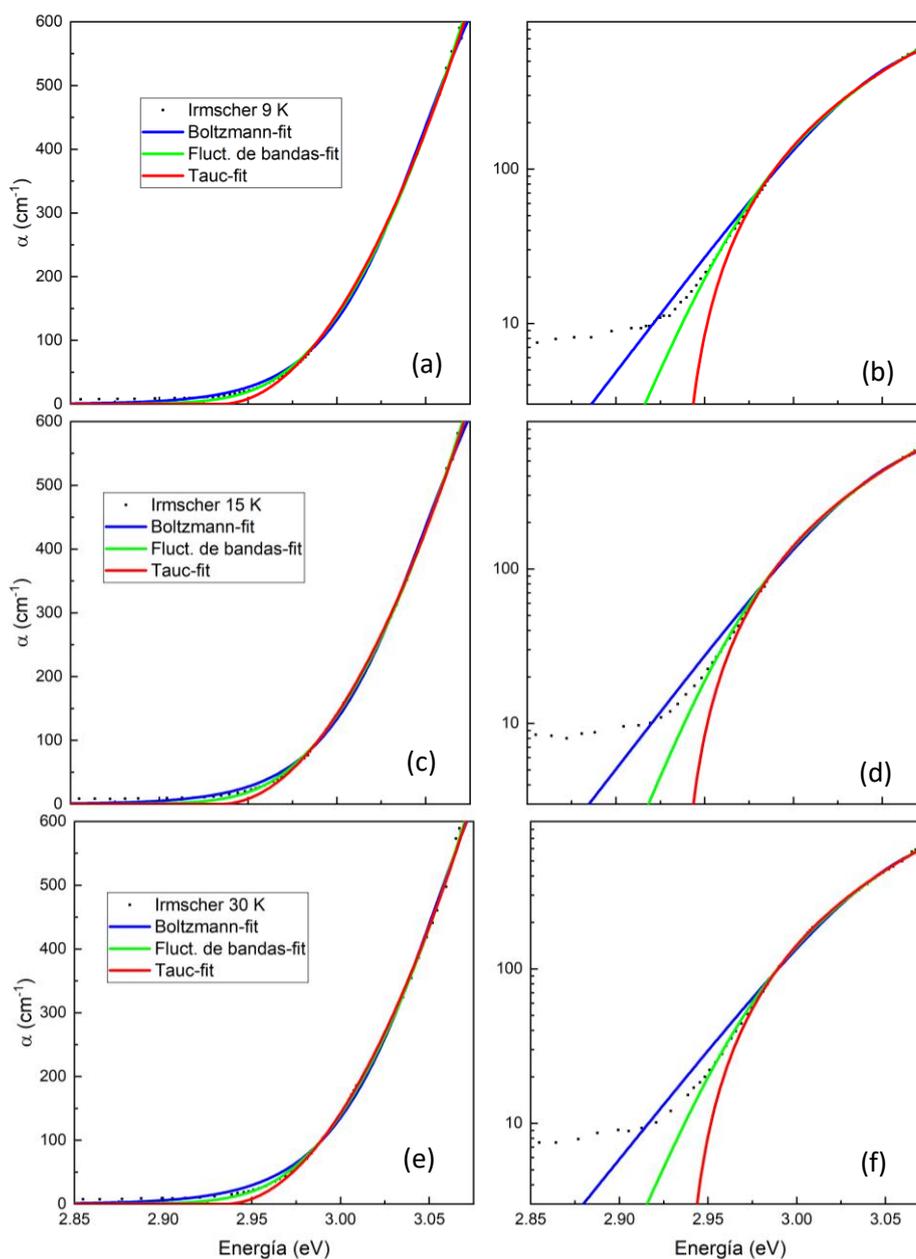


Figura 36: Ajuste de los datos extraídos de Irmscher et al. [59] usando los modelos de Tauc, Boltzmann y fluctuaciones de bandas (curvas sólidas azul, verde y rojo respectivamente) para diferentes temperaturas (9K, 15K y 30K) y en la escala normal a,c,e y en escala logarítmica b,d,f.

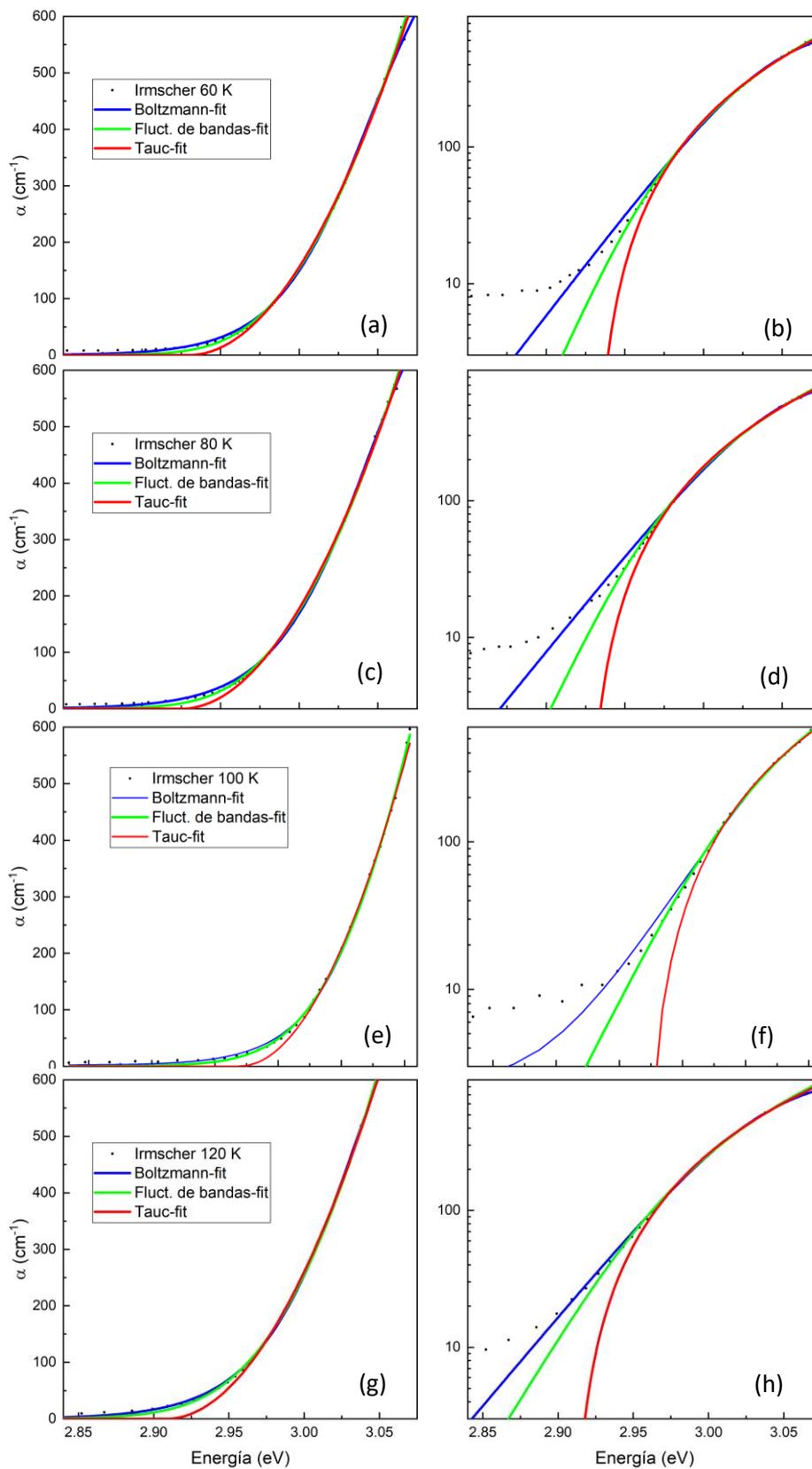


Figura 37: Ajuste de los datos extraídos de Irmscher et al. [59] usando los modelos de Tauc, Boltzmann y fluctuaciones de bandas (curvas sólidas azul, verde y rojo respectivamente) para diferentes temperaturas (60K, 80K, 100K y 120K) y en la escala normal a,c,e,g y en escala logarítmica b,d,f,h.

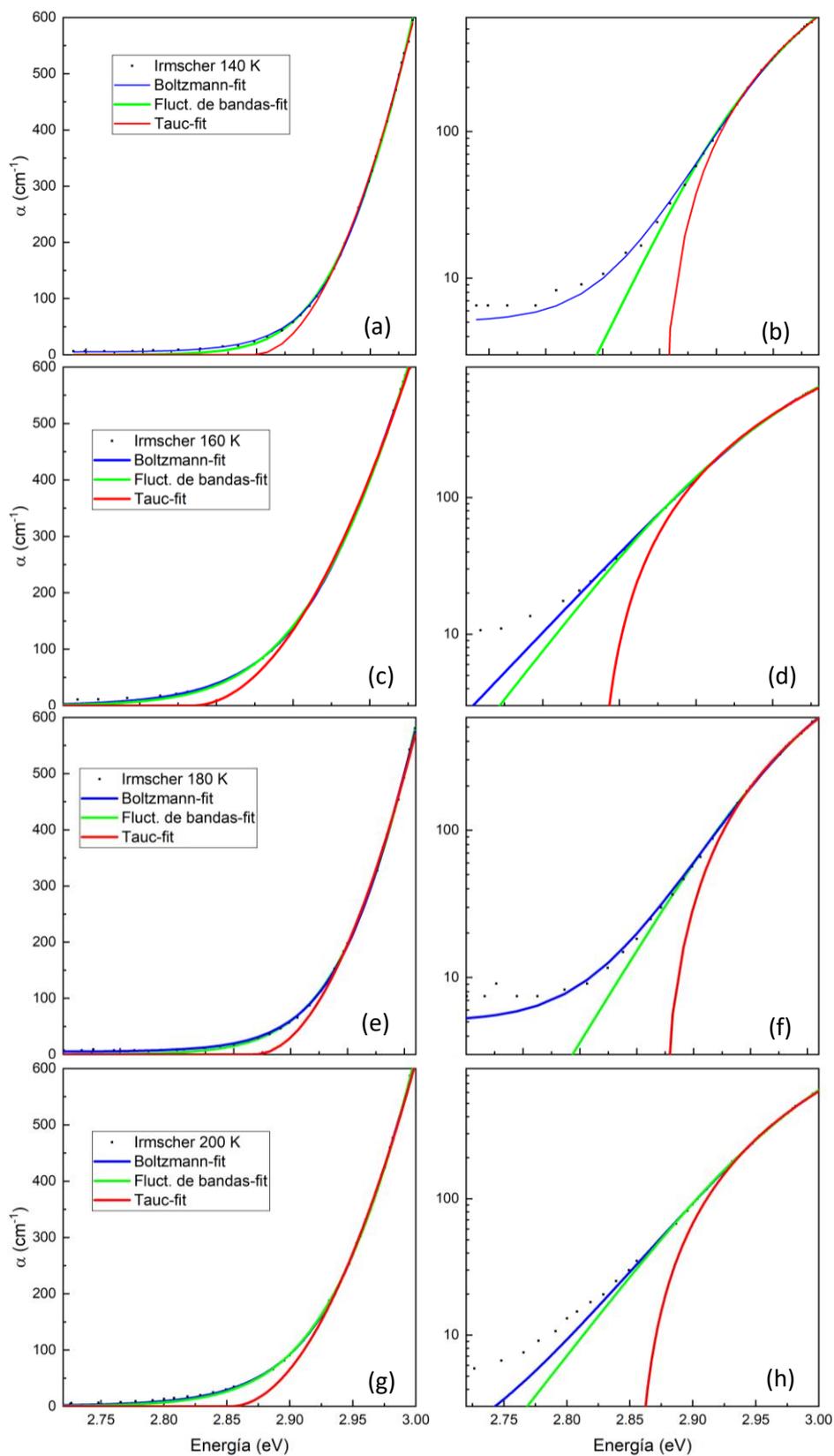


Figura 38: Ajuste de los datos extraídos de Irmscher et al. [59] usando los modelos de Tauc, Boltzmann y fluctuaciones de bandas (curvas sólidas azul, verde y rojo respectivamente) para diferentes temperaturas (140K, 160K, 180K y 200K) y en la escala normal a,c,e,g y en escala logarítmica b,d,f,h.

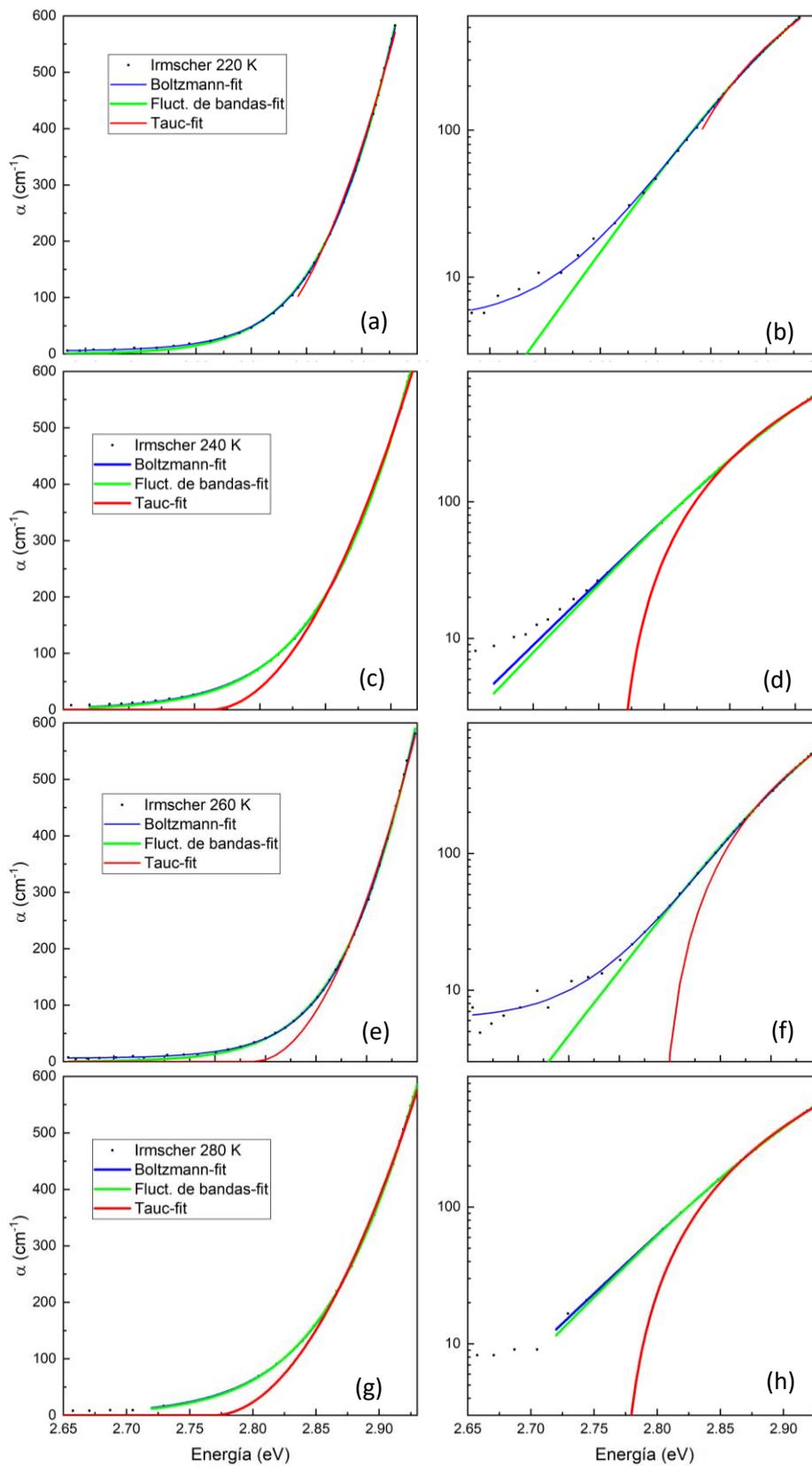


Figura 39: Ajuste de los datos extraído de Irmscher et al. [59] usando los modelos de Tauc, Boltzmann y fluctuaciones de bandas (curvas sólidas azul, verde y rojo respectivamente) para diferentes temperaturas (220K, 240K, 260K y 280K) y en la escala normal a,c,e,g y en escala logarítmica b,d,f,h.

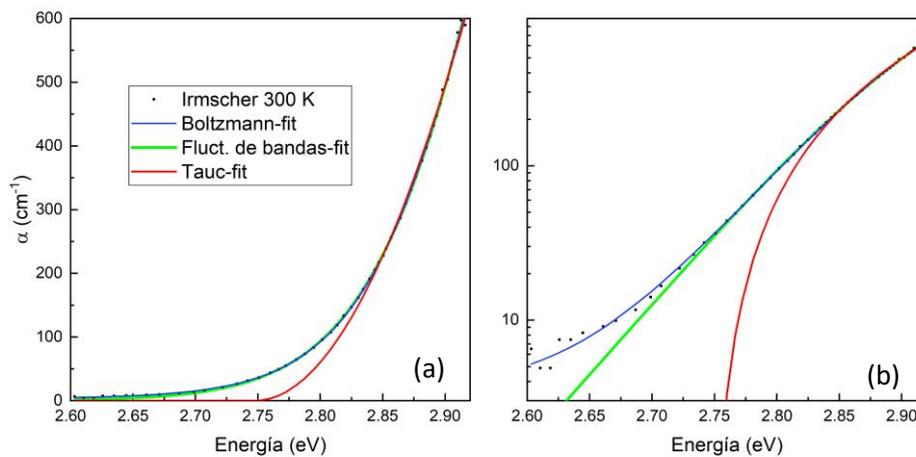
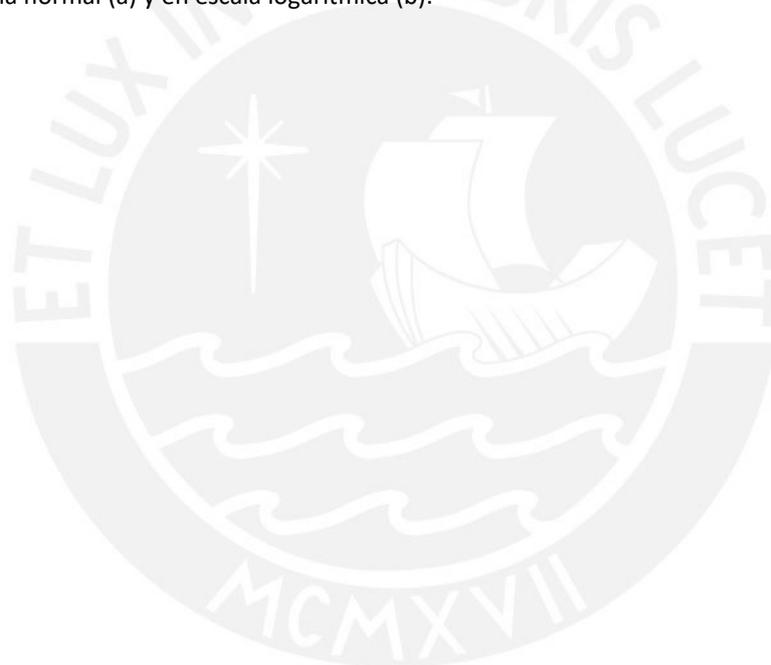


Figura 40: Ajuste de los datos extraídos de Irmscher et al. [59] usando los modelos de Tauc, Boltzmann y fluctuaciones de bandas (curvas sólidas azul, verde y rojo respectivamente) para la temperatura ambiente 300K, en la escala normal (a) y en escala logarítmica (b).



Bibliografía

- [1] H. Kang, "Crystalline Silicon vs. Amorphous Silicon: The Significance of Structural Differences in Photovoltaic Applications," *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 726, no. 1, p. 012001, Apr. 2021, doi: 10.1088/1755-1315/726/1/012001.
- [2] J. A. Guerra, A. Tejada, J. A. Töfflinger, R. Grieseler, and L. Korte, "Band-fluctuations model for the fundamental absorption of crystalline and amorphous semiconductors: A dimensionless joint density of states analysis," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 52, no. 10, 2019, doi: 10.1088/1361-6463/aaf963.
- [3] J. J. Thevaril and S. K. O'Leary, "A dimensionless joint density of states formalism for the quantitative characterization of the optical response of hydrogenated amorphous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 8, 2010, doi: 10.1063/1.3385434.
- [4] W. B. Jackson, S. M. Kelso, C. C. Tsai, J. W. Allen, and S.-J. Oh, "Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon," *Physical Review B*, vol. 31, no. 8, p. 5187, Apr. 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.31.5187.
- [5] F. Urbach, "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids [8]," *Physical Review*, vol. 92, no. 5, p. 1324, 1953, doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
- [6] S. K. O'Leary, S. Zukotynski, and J. M. Perz, "Semiclassical density-of-states and optical-absorption analysis of amorphous semiconductors," *Physical Review B*, vol. 51, no. 7, pp. 4143–4149, 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.4143.
- [7] S. K. O'Leary, S. Zukotynski, and J. M. Perz, "Optical absorption in amorphous semiconductors," *Physical Review B*, vol. 52, no. 11, pp. 7795–7797, 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.7795.
- [8] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Materials Research Bulletin*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, Jan. 1968, doi: 10.1016/0025-5408(68)90023-8.
- [9] "Optical Properties of Solids - 1st Edition." <https://www.elsevier.com/books/optical-properties-of-solids/wooten/978-0-12-763450-0> (accessed Aug. 02, 2021).
- [10] *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics - Volume 1: Fundamental Principles and Solar Cell Characterization* | Hiroyuki Fujiwara | Springer. Accessed: Sep. 25, 2021. [Online]. Available: <https://www.springer.com/gp/book/9783319753751>
- [11] G. D. Cody, "Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 141, no. C, pp. 3–15, 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80513-7.
- [12] A. R. Zanatta, "Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination," *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, p. 11225, Aug. 2019, doi: 10.1038/S41598-019-47670-Y.

- [13] A. R. Forouhi and I. Bloomer, "Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics," *Physical Review B*, vol. 34, no. 10, pp. 7018–7026, 1986, doi: 10.1103/PHYSREVB.34.7018.
- [14] D. Campi and C. Coriasso, "Prediction of optical properties of amorphous tetrahedrally bonded materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 8, pp. 4128–4134, 1988, doi: 10.1063/1.341323.
- [15] G. E. J. Jr. and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 3, p. 371, Jun. 1998, doi: 10.1063/1.118064.
- [16] A. S. Ferlauto *et al.*, "Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 5, pp. 2424–2436, 2002, doi: 10.1063/1.1497462.
- [17] F. Urbach, "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids," *Physical Review*, vol. 92, no. 5, p. 1324, Dec. 1953, doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
- [18] B. Ullrich and C. Bouchenaki, "Bistable optical thin cds film devices: All-optical and optoelectronic features," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 7, pp. 1285–1288, 1991, doi: 10.1143/JJAP.30.L1285.
- [19] F. Orapunt and S. K. O'Leary, "The Urbach focus and hydrogenated amorphous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 4, pp. 523–525, 2004, doi: 10.1063/1.1641176.
- [20] J. A. Guerra *et al.*, "The Urbach focus and optical properties of amorphous hydrogenated SiC thin films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, no. 19, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/19/195102.
- [21] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer, 2010.
- [22] B. Ullrich, S. Yano, R. Schroeder, and H. Sakai, "Analysis of single- and two-photon-excited green emission spectra of thin-film cadmium sulfide," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 4, pp. 1914–1917, 2003, doi: 10.1063/1.1537459.
- [23] J. J. Thevaril and S. K. O'Leary, "A universal feature in the optical absorption spectrum associated with hydrogenated amorphous silicon: A dimensionless joint density of states analysis," *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 13, 2016, doi: 10.1063/1.4963122.
- [24] S. M. Malik and S. K. O'Leary, "Optical transitions in hydrogenated amorphous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 5, pp. 790–792, 2002, doi: 10.1063/1.1445476.
- [25] M. Roberts and D. J. Dunstan, "A theory of band-gap fluctuations in amorphous semiconductors," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 18, no. 28, p. 5429, Oct. 1985, doi: 10.1088/0022-3719/18/28/012.
- [26] S. K. O'Leary, S. Zukotynski, and J. M. Perz, "Optical absorption in amorphous semiconductors," *Physical Review B*, vol. 52, no. 11, p. 7795, Sep. 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.7795.

- [27] S. John, C. Soukoulis, M. H. Cohen, and E. N. Economou, "Theory of Electron Band Tails and the Urbach Optical-Absorption Edge," *Physical Review Letters*, vol. 57, no. 14, p. 1777, Oct. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.57.1777.
- [28] D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, J. Stuchlík, and D. Chvostová, "Application of sum rule to the dispersion model of hydrogenated amorphous silicon," *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 233–244, 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.04.012.
- [29] K. Lizárraga. Comunicación Interna 2021. kevin.lizarraga@pucp.edu.pe
- [30] R. A. Street, "Hydrogenated Amorphous Silicon," *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Aug. 1991, doi: 10.1017/CBO9780511525247.
- [31] A. Francisco-López *et al.*, "Equal Footing of Thermal Expansion and Electron-Phonon Interaction in the Temperature Dependence of Lead Halide Perovskite Band Gaps," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, no. 11, pp. 2971–2977, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b00876.
- [32] P. Debye, Debye, and P., "Zur Theorie der spezifischen Wärmen," *AnP*, vol. 344, no. 14, pp. 789–839, 1912, doi: 10.1002/ANDP.19123441404.
- [33] "Lecture 9 — Anharmonic effects," *Oxford Lectures*, [Online]. Available: https://www2.physics.ox.ac.uk/sites/default/files/CrystalStructure_Handout9_2.pdf
- [34] G. Antonius and S. G. Louie, "Theory of the Exciton-Phonon Coupling," 2017, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1705.04245>
- [35] L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona, "Temperature dependence of the dielectric function of germanium," *Physical Review B*, vol. 30, no. 4, p. 1979, Aug. 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.30.1979.
- [36] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, Jan. 1967, doi: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
- [37] "Basic Model Relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors - Pässler - 1997 - physica status solidi (b) - Wiley Online Library", Accessed: Sep. 25, 2021. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3951%28199703%29200%3A1%3C155%3A%3AAID-PSSB155%3E3.0.CO%3B2-3>
- [38] *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition | Wiley*. Accessed: Sep. 25, 2021. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-us/Introduction+to+Solid+State+Physics%2C+8th+Edition-p-9780471415268>
- [39] N. Preissler, O. Bierwagen, A. T. Ramu, and J. S. Speck, "Electrical transport, electrothermal transport, and effective electron mass in single-crystalline In₂O₃ films," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 88, no. 8, Aug. 2013, doi: 10.1103/PHYSREVB.88.085305.
- [40] T. Ashida *et al.*, "Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, 2009, doi: 10.1063/1.3093684.

- [41] C. Yu *et al.*, "Temperature dependence of the band gap of perovskite semiconductor compound CsSnI₃," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 6, 2011, doi: 10.1063/1.3638699.
- [42] mudassir khan, "Steven H. Simon-The Oxford Solid State Basics-Oxford University Press (2013).pdf." Accessed: Sep. 25, 2021. [Online]. Available: https://www.academia.edu/32460431/Steven_H_Simon_The_Oxford_Solid_State_Basics_Oxford_University_Press_2013_pdf
- [43] S. M. Girvin and K. Yang, "Modern Condensed Matter Physics," *Modern Condensed Matter Physics*, Feb. 2019, doi: 10.1017/9781316480649.
- [44] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids, 2nd Revised Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 1987.
- [45] D. K. Ferry, "Semiconductors," *Semiconductors: Bonds and Bands*, pp. 1–182, Jan. 2013, doi: 10.1088/978-0-750-31044-4.
- [46] G. Mannino *et al.*, "Temperature-Dependent Optical Band Gap in CsPbBr₃, MAPbBr₃, and FAPbBr₃ Single Crystals," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 11, no. 7, pp. 2490–2496, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcllett.0c00295.
- [47] H. Watanabe, N. Yamada, and M. Okaji, "Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000 K," *International Journal of Thermophysics*, vol. 25, no. 1, pp. 221–236, 2004, doi: 10.1023/B:IJOT.0000022336.83719.43.
- [48] G. Dieye, S. I. Ahmed, A. C. Wade, and D. Diop, "Evaluation of Gallium Arsenide Thermal Expansion Coefficient by Extended X-Ray Absorption Fine Structure," *World Journal of Condensed Matter Physics*, vol. 09, no. 02, pp. 37–46, 2019, doi: 10.4236/wjcmp.2019.92003.
- [49] C. D. Thurmond, "The Standard Thermodynamic Functions for the Formation of Electrons and Holes in Ge, Si, GaAs, and GaP," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 122, no. 8, p. 1133, Aug. 1975, doi: 10.1149/1.2134410.
- [50] K. P. O'Donnell and X. Chen, "Temperature dependence of semiconductor band gaps," *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 25, p. 2924, Jun. 1998, doi: 10.1063/1.104723.
- [51] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-state physics: An introduction to principles of materials science*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-540-93804-0.
- [52] "A. T. Petit and P. L. Dulong, 'Recherches sur Quelques Points Importants de la Théorie de la Chaleur,' *Annales de Chimie et de Physique*, Vol. 10, 1819, pp. 395-413. - References - Scientific Research Publishing." [https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=824448](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=824448) (accessed Sep. 25, 2021).
- [53] A. Einstein, "Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme," *Annalen der Physik*, vol. 327, no. 1, pp. 180–190, Jan. 1907, doi: 10.1002/ANDP.19063270110.
- [54] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, "Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon," *Physical Review Letters*, vol. 47, no. 20, pp. 1480–1483, 1981, doi: 10.1103/PhysRevLett.47.1480.

- [55] M. Mertig, G. Pompe, and E. Hegenbarth, "Specific heat of amorphous silicon at low temperatures," *Solid State Communications*, vol. 49, no. 4, pp. 369–372, 1984, doi: 10.1016/0038-1098(84)90589-1.
- [56] B. L. Zink, R. Pietri, and F. Hellman, "Thermal conductivity and specific heat of thin-film amorphous silicon," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 5, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.055902.
- [57] A. Walsh *et al.*, "Nature of the Band Gap of In_2O_3 ," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 16, p. 167402, Apr. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.167402.
- [58] O. Bierwagen, "Indium oxide—a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, no. 2, p. 024001, Jan. 2015, doi: 10.1088/0268-1242/30/2/024001.
- [59] K. Irmscher *et al.*, "On the nature and temperature dependence of the fundamental band gap of In_2O_3 ," *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 211, no. 1, pp. 54–58, 2014, doi: 10.1002/pssa.201330184.
- [60] A. Subedi, "First principles study of thermal conductivity of In_2O_3 in relation to".
- [61] D. Liu *et al.*, "Large-scale synthesis of hexagonal corundum-type In_2O_3 by ball milling with enhanced lithium storage capabilities," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 17, pp. 5274–5278, 2013, doi: 10.1039/c3ta00182b.
- [62] J.-J. Lin and Z.-Q. Li, "Electronic conduction properties of indium tin oxide: single-particle and many-body transport," 2017.
- [63] L. Xu, B. Fauqué, Z. Zhu, Z. Galazka, K. Irmscher, and K. Behnia, "Thermal conductivity of bulk In_2O_3 single crystals," *Physical Review Materials*, vol. 5, no. 1, Jan. 2021, doi: 10.1103/PHYSREVMATERIALS.5.014603/FIGURES/2/THUMBNAI.
- [64] K. J. Bachmann, F. S. L. Hsu, and J. P. Remeika, "The low temperature heat capacities of SnO_2 and In_2O_3 ," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 67, no. 1, pp. K39–K42, 1981, doi: 10.1002/pssa.2210670144.
- [65] E. H. P. Cordfunke and E. F. Westrum, "The heat capacity and derived thermophysical properties of In_2O_3 from 0 to 1000 K," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 53, no. 3, pp. 361–365, 1992, doi: 10.1016/0022-3697(92)90169-E.
- [66] C. Kranert, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, "Raman active phonon modes of cubic In_2O_3 ," *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 6, pp. 554–559, 2014, doi: 10.1002/pssr.201409004.
- [67] W. B. White and V. G. Keramidias, "Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 28, no. 3, pp. 501–509, Mar. 1972, doi: 10.1016/0584-8539(72)80237-X.
- [68] D. Franta, M. Čermák, J. Vohánka, and I. Ohlídal, "Dispersion models describing interband electronic transitions combining Tauc's law and Lorentz model," *Thin Solid Films*, vol. 631, pp. 12–22, 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.03.051.

- [69] M. E. Fedyanina *et al.*, "Influence of the Degree of Crystallinity on the Dispersion of the Optical Parameters of Ge₂Sb₂Te₅ Phase-Change Memory Thin Films," *Semiconductors*, vol. 54, no. 13, pp. 1775–1783, Dec. 2020, doi: 10.1134/S1063782620130060.
- [70] H. Yonezu, "Dislocation-free III–V–N Alloy Layers on Si Substrates and Their Device Applications," *Dilute Nitride Semiconductors*, pp. 451–469, Jan. 2005, doi: 10.1016/B978-008044502-1/50014-7.
- [71] "Atomic Vibrations in Crystals Phonons Hookes law Vibration." <https://slidetodoc.com/atomic-vibrations-in-crystals-phonons-hookes-law-vibration/> (accessed Sep. 25, 2021).
- [72] A. R. Oganov, J. P. Brodholt, and G. D. Price, "Comparative study of quasi-harmonic lattice dynamics, molecular dynamics and Debye model applied to MgSiO₃ perovskite," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 122, no. 3–4, pp. 277–288, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0031-9201(00)00197-7.

