

R.5325

7
69



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FISICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL



Queda registrada esta Tesis Doctoral
al tomo 133 número 5 del libro
correspondiente.
Sevilla, -1 DIC. 1986

El Jefe del Negociado de Tesis

Isabel Gonzalez

CARACTERIZACION ELECTRICA DE LOS SEMICONDUCTORES
VITREOS $As_{0.20}Se_{0.50}Te_{0.30}$ Y $As_{0.40}Se_{0.30}Te_{0.30}$.
NATURALEZA DEL PROCESO DE CONMUTACION REVERSIBLE.

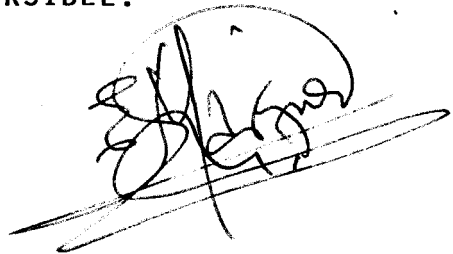
MEMORIA presentada para aspirar
al Grado de Doctor en Ciencias
Físicas, por el Licenciado

EMILIO J. MARQUEZ NAVARRO

U N I V E R S I D A D D E S E V I L L A

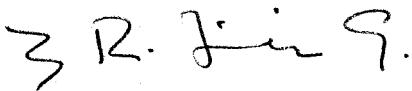
FACULTAD DE FISICA

CARACTERIZACION ELECTRICA DE LOS SEMICONDUCTORES VITREOS
 $As_{0.20}Se_{0.50}Te_{0.30}$ Y $As_{0.40}Se_{0.30}Te_{0.30}$ NATURALEZA
DEL PROCESO DE CONMUTACION REVERSIBLE.



MEMORIA presentada para
aspirar al Grado de Doc
tor en Ciencias Físicas,
por el Licenciado en Cien
cias Físicas
EMILIO MARQUEZ NAVARRO

EL DIRECTOR



D. RAFAEL JIMENEZ GARAY
Prof. Titular del Departamento de Física Fundamental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz.

EL CO-DIRECTOR



D^a M. del PILAR VILLARES
DURAN, Prof. Titular del
Departamento de Física Fun
damental de la Universidad
de Cádiz

CADIZ, 1986

El ponente:

Prof. Dr. D. *Alejandro*
Conde Aniano

Catedrático de la Facultad de
Física de la Universidad de Se
villa

A. Conde

Sevilla, Noviembre 1986

D^a MARIA DEL PILAR VILLARES DURAN
Director del Departamento de Físi
ca Fundamental de la Facultad de
Ciencias Químicas, de la Universi
dad de Cádiz

DECLARO: Que el presente trabbajo
se ha realizado en los Laborato-
rios de este Departamento, bajo
mi dirección y la del Dr. Jiménez
Garay, ajustándose a las condicio
nes exigidas a los trabajos de ob
tención del Grado de Doctor.

Maria del Pilar Villares

A Pilar

AGRADECIMIENTOS

 Mi más sincero agradecimiento al Dr. D. Rafael Jiménez Garay y a la Dra. D^a Pilar Villares Durán, Director y Co-director, respectivamente, del presente trabajo de investigación, por su constante ayuda y estímulo, que han hecho posible la realización del presente trabajo.

 Así mismo, mi agradecimiento a los Profesores Dr. D. Rafael Márquez Delgado y Dr. D. Alejandro Conde Amiano, por el interés mostrado en todo momento.

 Quiero hacer patente mi gratitud al Dr. D José Vázquez Romero, por su permanente dedicación. También deseo agradecer la colaboración de mis compañeros de Departamento, y de la Facultad de Ciencias de Cádiz. Igualmente quisiera señalar la aportación del Dr. D. Angel Alegría, perteneciente al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián.

 Por otra parte, indicar las útiles sugerencias de D. Francisco Moreno, miembro del Observatorio de la Marina de San Fernando (Cádiz). A destacar también la generosidad de D. Miguel Martín, Catedrático de Metalotécnica de la Escuela Superior de la Marina Civil, por cedernos los microscopios ópticos de su Departamento.

 Añadir que las micrografías y los estudios composicionales, mediante la técnica EDAX, han sido realizados gracias a la colaboración del Dr. D. Francisco Bernier y D^a

Teresa Cuellar, integrantes en el Plan de Higiene y Seguridad en el Trabajo.

Quisiera destacar la valiosa aportación de D. José Martínez Domínguez en la realización de gran parte de las figuras y de D. José Calvino que ha cooperado en la labor experimental y en el tratamiento de datos.

Esta memoria ha sido mecanografiada por la Srta. Ana Gómez Parra, a la que agradezco su buen hacer.

"El método científico, si bien en sus formas más refinadas puede juzgarse complicado. es en esencia, de una notable sencillez. Consiste en observar aquellos hechos, que permiten al observador descubrir las leyes generales que los rigen".

Bertrand Russell

LA PERSPECTIVA CIENTIFICA

INDICE

	Pág.
1. INTRODUCCION	1
1.1 Propiedades de los sólidos amorfos	2
1.2 Características del fenómeno de conmutación eléctrica	8
1.3 Objetivos del trabajo	11
2. REVISION TEORICA	13
2.1 Procesos electrónicos en materiales no-cristalinos	14
2.2 Corrientes limitadas por carga espacial	25
2.3 Ruptura térmica	40
2.3.1 Principios generales de la ruptura térmica	46
2.3.2 Ruptura térmica tipo estacionario	47
2.3.2.1 Voltaje térmico máximo	49
2.3.2.2 Solución general	51
2.3.3 Ruptura térmica por impulso	52
3. METODO EXPERIMENTAL	56
3.1 Estudio del sistema vítreo As-Se-Te	57
3.2 Preparación de las muestras	61
3.3 Caracterización estructural del material	64
3.4 Adecuación de las muestras para las medidas eléctricas	69
3.5 Configuraciones electródicas	70
3.6 Sistema experimental para la realización de medidas a diferentes temperaturas	70
3.6.1 Configuración electródica de doble contacto puntual	70

3.6.2	Configuración electródica tipo sandwich	78
3.7	Método de medida de los parámetros eléctricos	81
3.8	Análisis composicional de las muestras mediante la técnica EDAX	85
4.	RESULTADOS Y DISCUSION	89
4.1	Características corriente-voltaje en el estado OFF	90
4.2	Análisis de los valores de la resistencia eléctrica DC	106
4.3	Dependencia entre la resistencia eléctrica y la composición	115
4.4	Método de medida de la conductividad eléctrica y su aplicación a la composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$	123
4.5	Características intensidad de corriente-tiempo	131
4.6	Dependencia entre el incremento de la intensidad y el voltaje aplicado	148
4.7	Evolución post-estimulación eléctrica de la muestra	159
4.8	Características voltaje aplicado-tiempo de retardo a distintas temperaturas	164
4.9	Variación del voltaje umbral con la temperatura	186
4.10	Estudio de la potencia umbral inicial	203
4.11	Estudio del fenómeno de memoria	209
4.12	Proceso de crecimiento del filamento conductor	219

4.13	Aspectos estructurales y tipos de conmutación	247
4.14	Simulación por ordenador del fenómeno de la conmutación eléctrica	251
5.	CONCLUSIONES	264
6.	BIBLIOGRAFIA	269
7.	APENDICE DE DATOS	276
8.	APENDICE DE MICROGRAFIAS	283

1. INTRODUCCION

"El descubrimiento de que las películas de aleaciones calcogenuras, muestran una conmutación rápida y reversible, desde un estado de alta resistencia hasta otro de baja (Ovshinsky, 1968), es la razón por la que ha habido un espectacular crecimiento, del interés sobre estos materiales, desde 1968 en adelante".

N.F. Mott y E.A. Davis; Electronic processes in non-crystalline materials

1.1. PROPIEDADES DE LOS SOLIDOS AMORFOS

Es indudable que la aparición y el desarrollo de los materiales semiconductores en los últimos 50 años, ha dado lugar a una verdadera revolución, desde el punto de vista científico, tecnológico e incluso social. El motivo puede ser la gran cantidad de aplicaciones en el terreno de la instrumentación electrónica, de tanta importancia en la sociedad humana. Tales materiales semiconductores basan sus propiedades, fundamentalmente, en su estructura cristalina y en su posible dopado o "adulteración selectiva". Sin embargo, en 1968, S.R. Ovshinsky observó que este mismo tipo de materiales, pero en su "fase" vítrea, presentan fenómenos de conmutación rápida y de memoria /1/, además de una buena transmisión óptica en determinados intervalos de longitudes de onda /2/. El descubrimiento de Ovshinsky, ha constituido un hito importante, a raíz del cual se ha desencadenado gran parte del interés que hoy día se tiene por los semiconductores amorfos, que tiene su reflejo en el gran número de revistas especializadas que, sobre la temática, hay en la actualidad. La razón de ser de esto bien pudiera estar en que, en la sociedad actual, orientada a la información, la conmutación y los fenómenos de memoria son funciones básicas, en toda clase de procesos.

La posibilidad de la obtención en miniatura, de

dispositivos de tal naturaleza, además de la menor importancia que tienen en estos materiales las desviaciones composicionales (no existe o es mínimo el problema de las impurezas), permite un proceso de fabricación simple y de bajo costo /3/, que permite su aplicación a campos tan distintos como los de las memorias de ordenador /4,5/, fotoresistencias /5/, xerografía /5/, células fotovoltaicas /6/, baterías para el almacenamiento energético /6/, cables superconductores /6/, etc.

Los sólidos amorfos son sustancias que poseen una estructura carente de la periodicidad de largo alcance, típica en los materiales cristalinos, pero, sin embargo, presentan una ordenación de corto alcance. Este orden de corto alcance se extiende hasta unos cuantos diámetros atómicos, dando un espectro característico, en un diagrama de difracción.

Cuando se llevan a cabo experiencias de difracción con rayos X, se obtienen diversos tipos de diagramas, dependiendo de las propiedades estructurales de la muestra a estudiar. El espectro de un material cristalino exhibe los picos bien definidos, característicos del orden de largo alcance. Si la distribución de átomos es totalmente aleatoria, como sucede en el caso de los gases, la intensidad de la radiación disminuye monótonamente a medida que crece el ángulo de dispersión. En los sólidos amorfos el espectro de difracción presenta un conjunto

to no muy numeroso de máximos de intensidad, que se extienden en un amplio intervalo angular.

Los materiales no-cristalinos presentan un estado energético metaestable, a diferencia de los cristalinos, que se hayan en un equilibrio estable, desde el punto de vista termodinámico. Es decir, los sólidos amorfos corresponden a mínimos relativos de energía, mientras que los cristalinos se encuentran en mínimos absolutos (fig. 1.1). Por consiguiente, la transición desde el estado amorfo al cristalino es exotérmica, ya que es necesaria una cierta liberación de energía. Para que la mencionada transición tenga lugar, hay que superar una barrera, denominada energía de activación E_a . Cuando es muy elevada en comparación con la energía de agitación térmica, da lugar a una situación estable que, justifica el mantenimiento de las propiedades físicas del vidrio.

Al realizar una operación de calentamiento de una aleación vítrea se observa que a una determinada temperatura T_g , aparece una transformación, que puede denominarse transición vítrea. Al enfriar, de nuevo en T_g comienza a solidificar el material fundido, y puede aparecer el material amorfo.

Durante el proceso de enfriamiento las posiciones atómicas no sufren cambios notables, por lo que el sólido no-cristalino debe presentar una gran similitud con el estado líquido, al menos desde el punto de vista estructural de la dispo

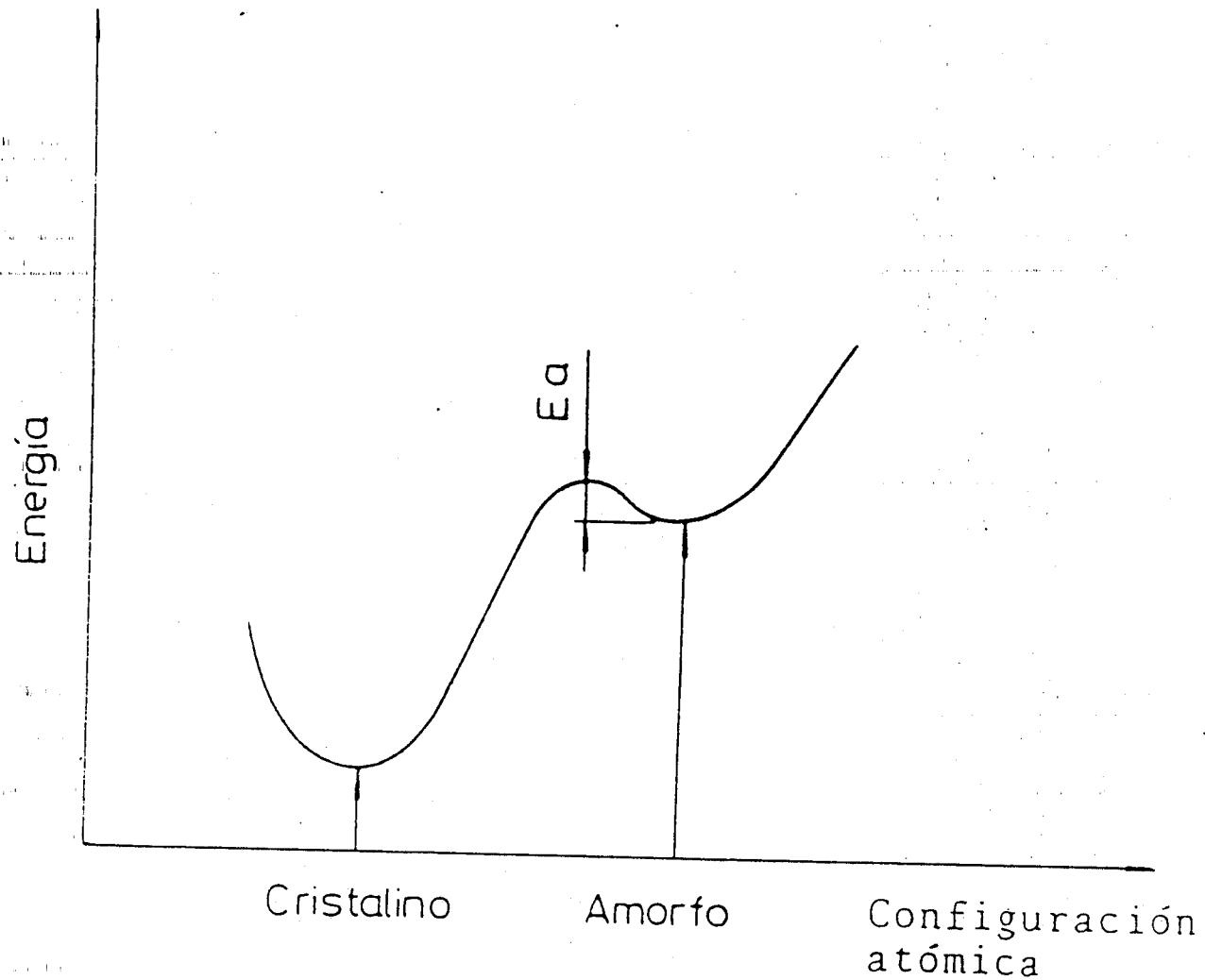


Fig.1.1 Representación de la energía frente al tipo de configuración atómica, en donde se observan claramente las diferencias desde el punto de vista termodinámico, entre el material amorfo y el cristalino.

sición de los átomos.

La viscosidad de las aleaciones vítreas está relacionada con la temperatura de acuerdo con la relación

$$\mu = \mu_0 \exp[-A/(T-T_0)] \quad (1.1)$$

alcanzando valores del orden de 10^7 p en las proximidades de la temperatura de fusión T_f /7/. La formación y crecimiento de los núcleos cristalinos encuentra dificultades, por lo que puede mantenerse como líquido sub-enfriado en un intervalo de temperatura de varios cientos de grados. La viscosidad, conforme disminuye la temperatura, continua aumentando, así hasta alcanzar los 10^{14} p, que es aproximadamente cuando se convierte en un sólido amorfo.

Otra magnitud física a analizar es la capacidad calorífica C_v . La variación de este parámetro con la temperatura, para la aleación $Ge_{17}Te_{83}$ /8/, y al que nos referimos como ejemplo típico, se muestra en la fig. 1.2. En ella, puede apreciarse que, a bajas temperaturas, por debajo de T_g , las C_v del material cristalino y del amorfo son iguales a las que resultarían de emplear el modelo del oscilador armónico, para la capacidad calorífica /8/. Para $T=T_g$ el vidrio se transforma en líquido subenfriado, aumentando el número de grados de libertad, lo que posibilita un brusco crecimiento de

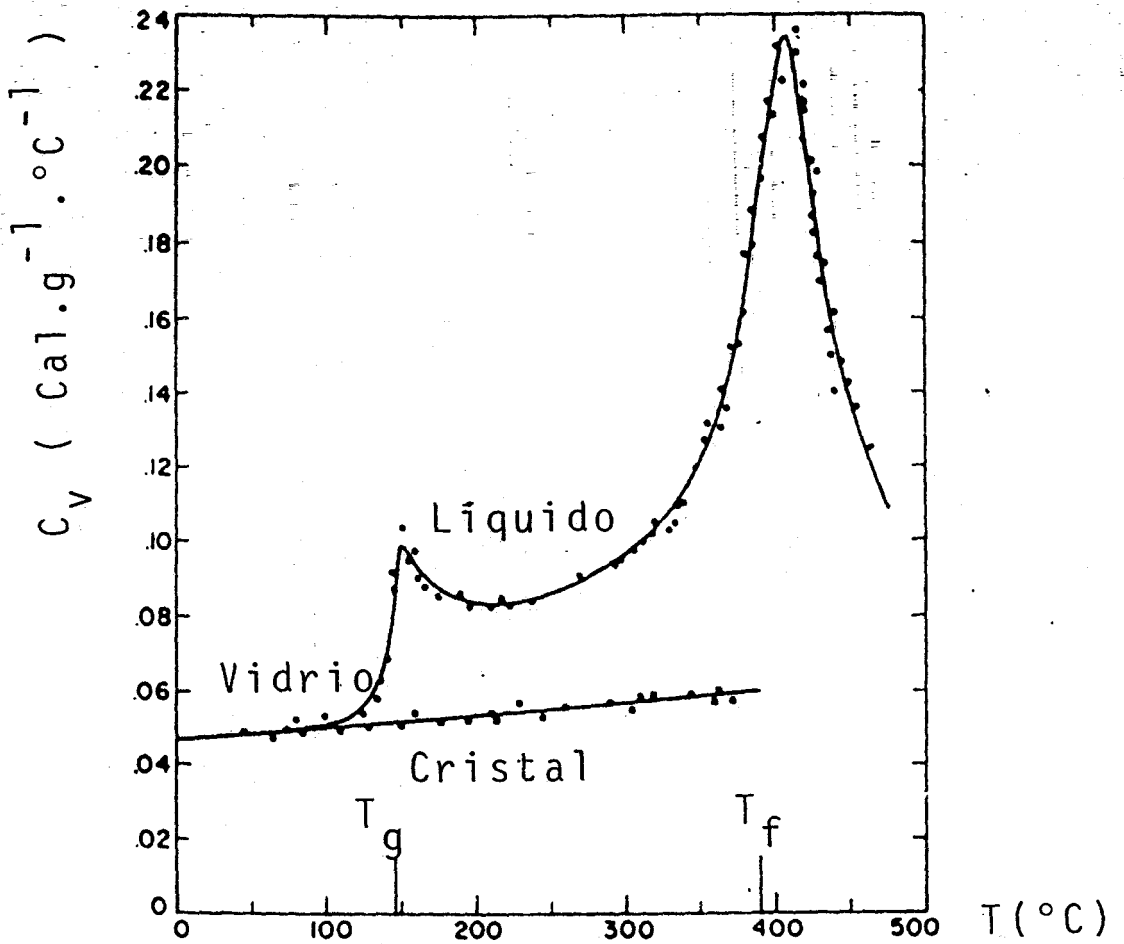


Fig. 1.2 Variación del calor específico a volumen constante, C_v , con la temperatura, para la aleación vítrea $\text{Ge}_{17}\text{Te}_{83}$.

C_v a esta temperatura T_g . Para valores de T superiores a T_g la estructura del líquido experimenta una compleja modificación y, en el caso de la composición señalada, tiene lugar una transición orden-desorden en el intervalo que va desde los 300°C a los 500°C.

1.2. CARACTERISTICAS DEL FENOMENO DE CONMUTACION ELECTRICA

Cuando se aplica un potencial eléctrico creciente, a un material, puede suceder que al alcanzar el campo eléctrico valores muy elevados, se produzca una desviación de la linealidad en las características I-V, es decir, el material adquiere un comportamiento no-ohmico. Si se continua elevando el voltaje tiene lugar un fenómeno de ruptura que, dependiendo de las características del material, puede ser reversible o irreversible.

La ruptura reversible constituye el denominado efecto de conmutación. En la fig. 1.3 se muestra una de sus típicas curvas I-V /9/, apreciándose que al alcanzar una determinada tensión, denominada tensión umbral V_{th} , la resistencia eléctrica experimenta una brusca disminución de varios órdenes de magnitud, es decir, el material alcanza un nuevo estado, desde el punto de vista eléctrico. Por tanto, tiene lugar una transición desde un estado de alta resistividad

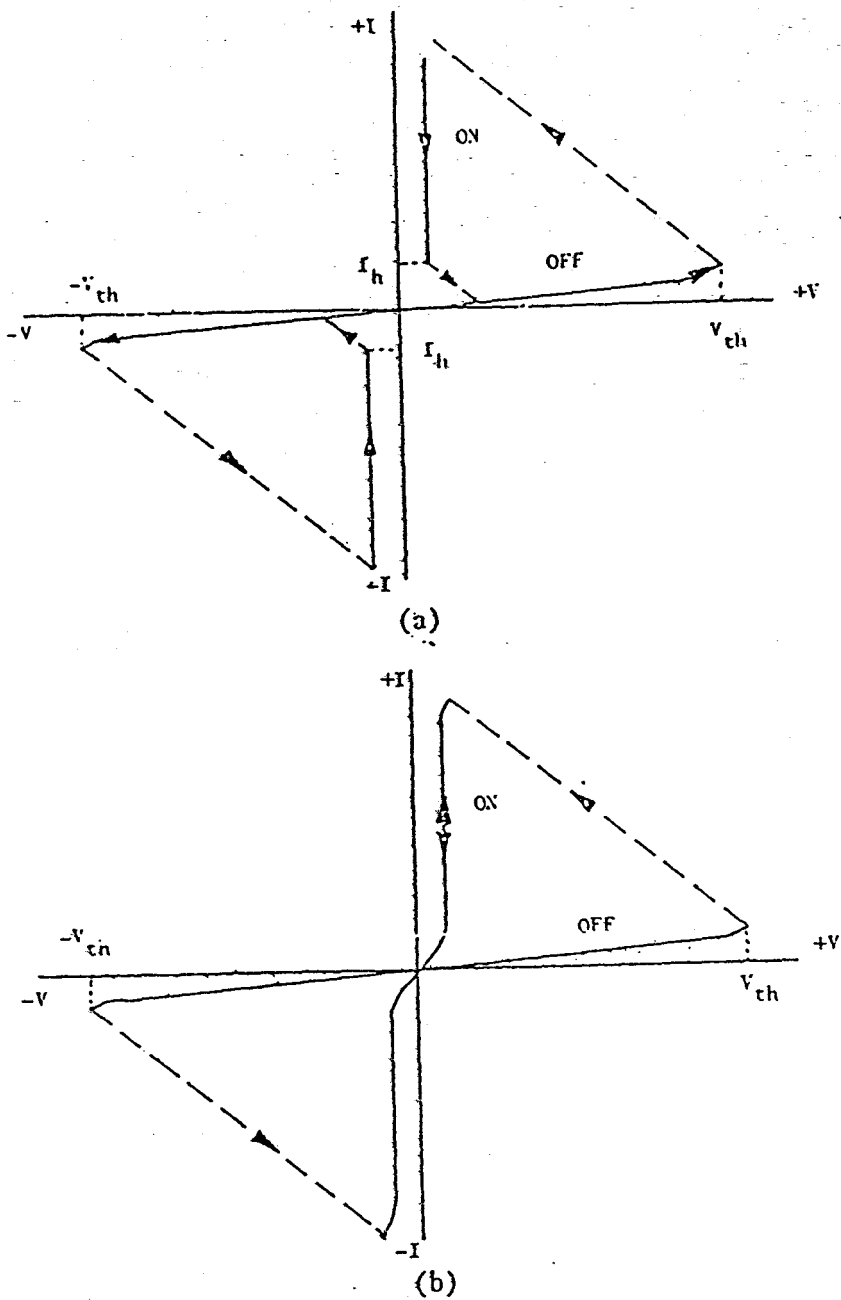


Fig. 1.3 Representación esquemática de las características V-I. Los tipos de conmutación eléctrica son:
 (a) Conmutación umbral
 (b) Conmutación de memoria.

eléctrica (estado OFF) a otro de baja (estado ON), siguiendo, durante la transición, la recta de carga del circuito empleado para la estimulación de las muestras.

En los vidrios calcogenuros, los procesos de conmutación se clasifican en dos tipos, a saber: umbral (fig. 1.3 (a)) y de memoria (fig. 1.3. (b)). Estos procesos, difieren en su comportamiento en el estado ON, pues en la conmutación umbral, cuando se reduce la tensión por debajo de un valor crítico V_h (voltaje de mantenimiento), la muestra retorna al estado OFF /10,11/. Al contrario de lo que sucede en la conmutación umbral, en la conmutación de memoria, no existe ese voltaje de mantenimiento, es decir, aunque la tensión aplicada se reduzca notablemente, hasta anularse, la muestra sigue en el estado ON /12/.

El proceso de conmutación eléctrica también tiene lugar, cuando se aplica una tensión eléctrica constante durante un período de tiempo. Se define como tensión umbral mínima, aquella, a la que le corresponde un intervalo de tiempo infinito para que se produzca la conmutación. El tiempo que transcurre, desde que comienza la estimulación eléctrica, hasta que sucede la transición OFF-ON, recibe la denominación de tiempo de retardo (t_D). A medida que aumenta la tensión aplicada, disminuye el tiempo de retardo, y de acuerdo con el tipo de modelo que se proponga, habrá una u otra

dependencia funcional entre t_D y V /13/. En ocasiones resulta conveniente expresar el tiempo de retardo en función de la llamada sobretensión, definido como la diferencia entre la tensión aplicada y la tensión umbral V_{th} .

Si se pretende dar una explicación al fenómeno de conmutación, aparecen fundamentalmente dos tipos de modelos. Los primeros están comprendidos por las teorías térmicas o electro-térmicas /14/. El mecanismo común de todas es el calentamiento del material por efecto Joule. El segundo tipo de teorías está constituido por las que dan al fenómeno un enfoque electrónico. Para estas teorías, los procesos causantes pueden ser, entre otros: inyección de portadores, efectos de carga espacial, efecto túnel, efecto Poole-Frenkel, etc.

En la bibliografía /15,16/ se puede encontrar una extensa gama de modelos electrónicos, propuestos para explicar la conmutación eléctrica, siendo los más importantes los denominados de simple y doble inyección de portadores. En esta memoria se tratan aquellos procesos electrónicos, que preveimos que pueden aparecer en las composiciones vítreas en estudio.

1.3. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Los objetivos concretos del presente trabajo, resu-

midamente, son:

a) EXPERIMENTALES:

Construcción y puesta a punto de un sistema de medidas eléctricas a diferentes temperaturas, dentro del intervalo comprendido entre la temperatura ambiente y la temperatura de transición vítrea. Prestaremos especial atención a aquellos aspectos relacionados con el fenómeno de la conmutación eléctrica, que es uno de nuestros objetivos fundamentales.

La finalidad de la optimización de las medidas eléctricas, es la de llevar a cabo un estudio del sistema ternario calcogenuros As-Se-Te, cuyas propiedades son de gran interés.

b) TEORICOS:

Intentar establecer un modelo, que permita justificar los resultados experimentales a partir de la ecuación de balance térmico en unos casos, y en otros, en base a procesos de tipo electrónico (corrientes limitadas por carga espacial). Se intentará que el modelo sea lo menos restrictivo posible, para así, poderlo extender a la mayor cantidad posible de calcogenuros.

2. REVISION TEORICA

"La presencia de límites de movilidad, explica el por qué de una energía de activación bien definida, para el proceso de conducción eléctrica, a pesar de la ausencia de límites bien delimitados de las bandas de energía".

M.H. Cohen et al.; Physical Review Letters
22(1969) 1065.

En este capítulo se van a analizar las propiedades electrónicas de los materiales vítreos, prestando especial atención a la estructura de bandas, característica de este tipo de sólidos, y además se contrastará tal estructura con la de los sólidos cristalinos.

También se tratará el modelo de conducción, denominado corriente limitada por carga espacial, incluyendo trampas, ya que un mecanismo de este tipo, puede ser el responsable del comportamiento observado en los materiales de nuestro estudio.

Finalmente, se estudiará el fenómeno de la ruptura, y más detenidamente el de ruptura térmica, ya que este modelo es el que explica el proceso de conmutación que hemos encontrado.

2.1. PROCESOS ELECTRONICOS EN MATERIALES NO-CRISTALINOS

La descripción de estados electrónicos individuales, empleada para los electrones en los materiales cristalinos, no siempre es apropiada en el caso de los materiales no-cristalinos. En los materiales cristalinos, suponiendo que se trata de una estructura perfecta, y no teniendo en cuenta el efecto de los fonones, el estado de un electrón puede describirse, según el teorema de Bloch, mediante

$$\psi = n(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.1)$$

donde $n(\vec{r})$ tiene la periodicidad de la red. Las componentes del vector de onda de un electrón, \vec{k} , son los números cuánticos del problema (a los que hay que añadir, el número cuántico que corresponde a la dirección del spin). Como consecuencia de la periodicidad de largo alcance, aparecen los límites precisos de las bandas de los sólidos cristalinos. Sin embargo, en los materiales no-cristalinos, al no existir orden de largo alcance, y por consiguiente, no ser posible describir el estado electrónico mediante una función de onda de Bloch (2.1), no aparecen las zonas de Brillouin, y por tanto, no existen bandas de energía prohibidas, y sí, en cambio, las denominadas colas de las bandas (esta idea fué dada por primera vez por N.F. Mott, y es el primer paso semicuantitativo en la generalización de la teoría de los semiconductores cristalinos a los materiales amorfos).

En definitiva, hay que hacer hincapié en que la clave de la comprensión de los sólidos no es su estructura periódica, sino el entorno característico de sus átomos constituyentes. La periodicidad de los sólidos cristalinos simplifica enormemente los cálculos cuantitativos, pero no es esencial para la explicación de las características principales de su comportamiento eléctrico.

A modo de introducción nos referiremos al concepto de densidad de estados electrónicos $N(E)$, igualmente aplicable a materiales cristalinos y a no-cristalinos. Este se define de tal manera que $N(E)dE$ es el número de estados por unidad de volumen, para un electrón perteneciente al sistema, con una energía comprendida entre E y $E+dE$. A una temperatura T , el número de electrones en el intervalo de energía dE es

$$N(E) f(E) dE$$

donde $f(E)$ es la función de distribución de Fermi:

$$f(E) = 1/(e^{(E-\mu)/k_B T} + 1) \quad (2.2)$$

La energía de Fermi μ es una función de T y tiende al valor límite E_F cuando T tiende a 0, y a esta temperatura E_F separa los estados ocupados de los no-ocupados.

La densidad de estados puede ser de dos tipos, uno corresponde a un débil "scattering" de los electrones por parte de los átomos, y el movimiento de los electrones se puede describir por funciones de onda con un número de onda bien definido. En estas circunstancias, el recorrido libre medio L , correspondiente a la dispersión causada por los fonones

e impurezas, es grande y la incertidumbre en k , Δk , que viene dada por la expresión $L\Delta k \sim 1$, es tal que $\Delta k/k \ll 1$. En primera aproximación, como es bien sabido, la energía E del electrón, puede expresarse por la función:

$$\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (2.3)$$

la superficie de Fermi es esférica, y la densidad de estados para los electrones viene dada por la conocida expresión del modelo de los electrones libres:

$$N(E) = \frac{4\pi k^2}{8\pi^3} \frac{1}{dE/dk} = \frac{km}{2\pi^2 \hbar^2} = \frac{m^{3/2} \sqrt{E}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \quad (2.4)$$

En el otro tipo, de interacción fuerte, en la que $\Delta k/k \sim 1$, el recorrido libre medio es corto, es decir, $kL \sim 1$. El producto kL no puede ser menor que 1 /17/. Hay un tercer tipo, que también tiene lugar igualmente para interacciones fuertes, y está asociada al concepto de estados localizados. Lo anterior, puede interpretarse como que la función de onda está confinada a una pequeña región del espacio, disminuyendo exponencialmente con la distancia, fig. 2.1, de acuerdo con $\exp(-\alpha R)$ /18/. Estos estados localizados constituyen las co-

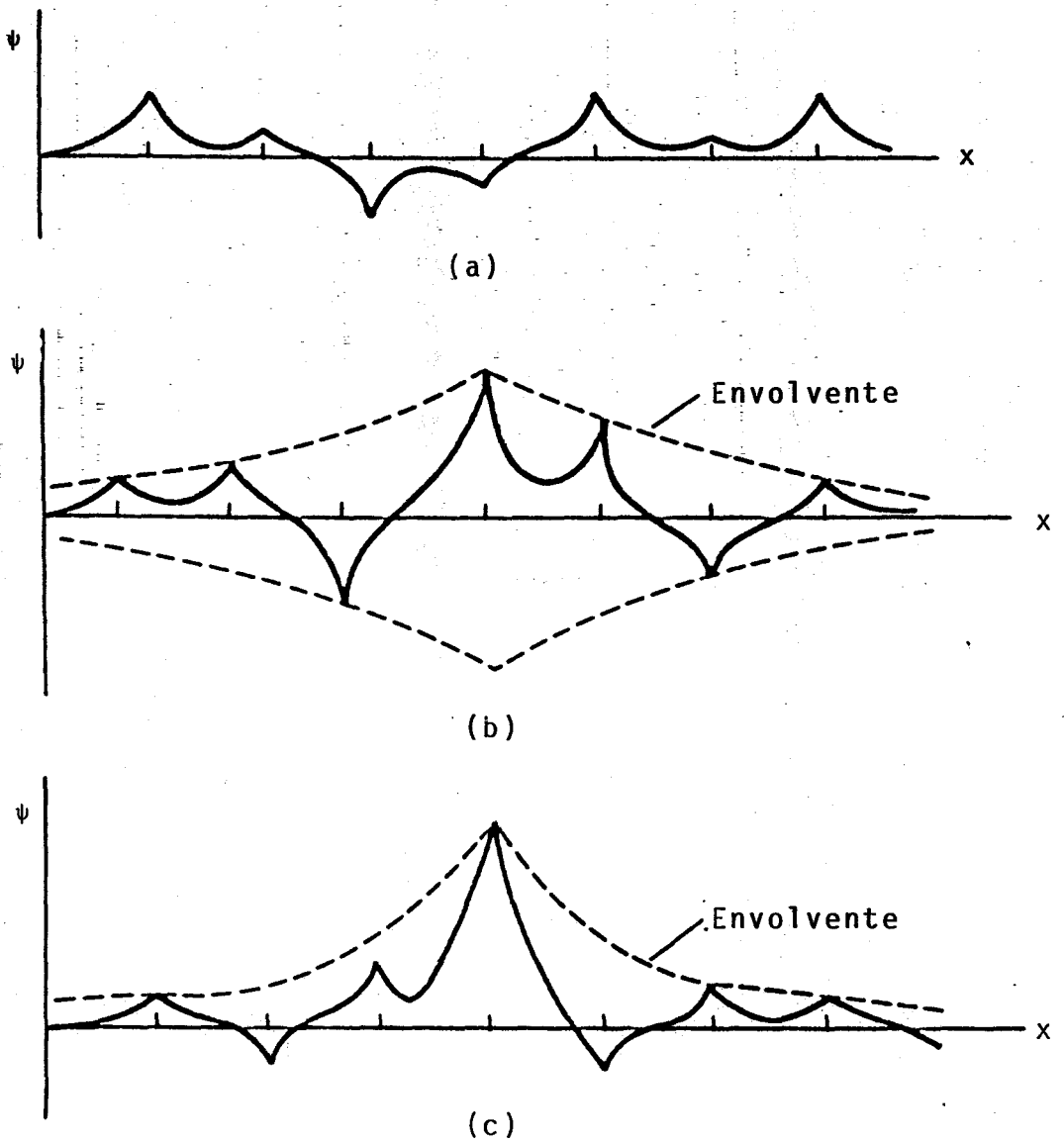


Fig. 2.1 Formas de la función de onda:
 (a) cuando los estados son no-localizados
 ($E > E_c$).
 (b) cuando los estados son localizados
 ($E < E_c$).
 (c) fuerte localización.

nocidas trampas o colectores.

A continuación, analizaremos algunos conceptos teóricos característicos de los semiconductores no-cristalinos.

Generalmente, cuando se analizan las propiedades de este tipo de materiales suelen establecerse las siguientes hipótesis:

- (a) Los principales factores que determinan la densidad de estados son, el primer número de coordinación y la distancia interatómica.
- (b) El número de onda k no es un número cuántico adecuado, para los estados electrónicos en muchos materiales no-cristalinos. Esto es así cuando $\Delta k/k \sim 1$, ó cuando los estados son localizados.
- (c) En los semiconductores en fase amorfa, que no tienen bandas de valencia y conducción tipo-s, los estados localizados se encuentran en los extremos de la banda. Los valores de la energía E_c y E_v separan estos estados de los estados no-localizados (extendidos), existiendo una disminución de la movilidad de tres órdenes de magnitud al pasar al intervalo delimitado por los dos valores de la energía señalada (límites de movilidad). La diferencia energética $E_c - E_v$ define el hueco de movilidad E_g (ver fig. 2.2 (a) y 2.2 (b)).

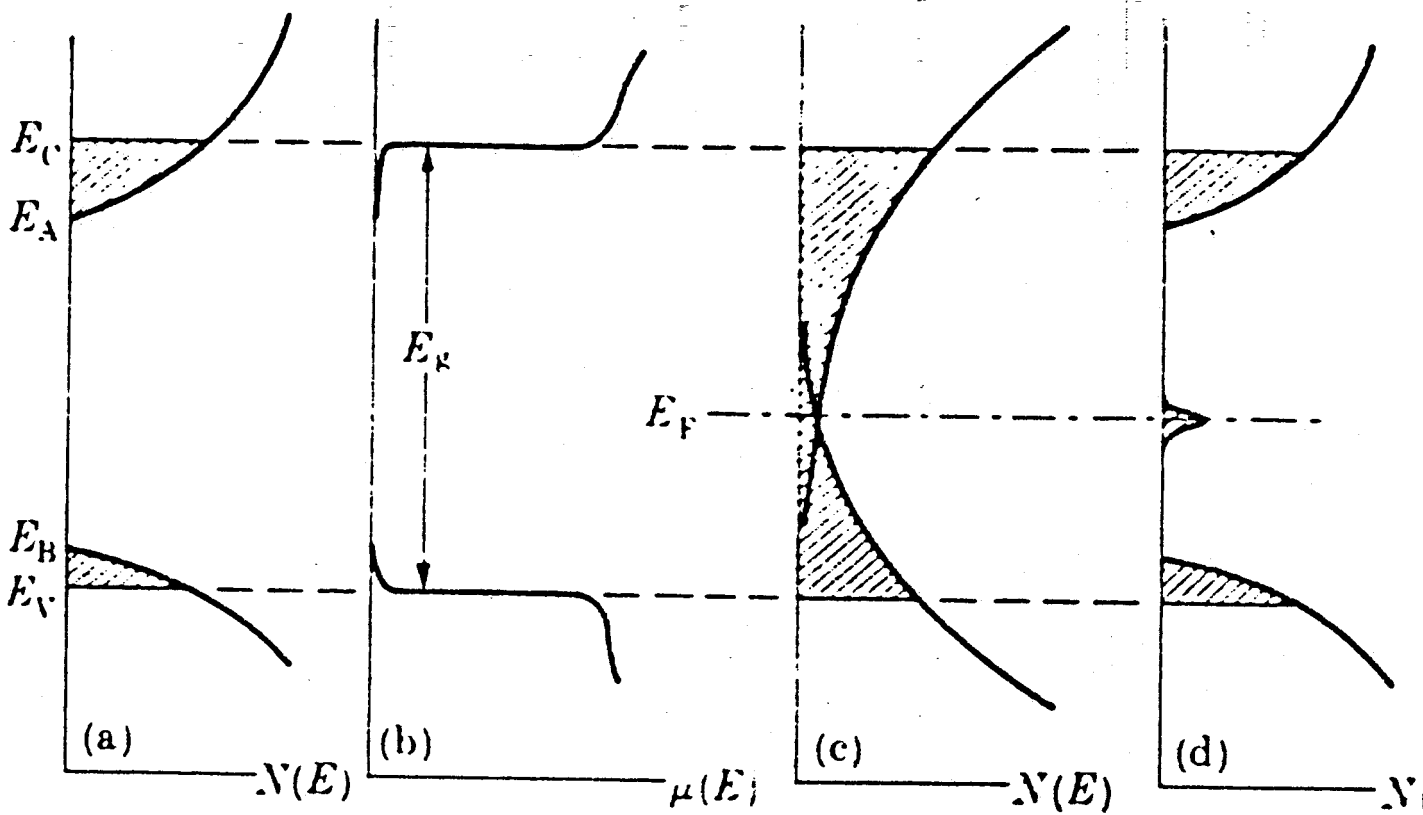


Fig. 2.2 Densidad de estados y movilidad como funciones de la energía en los semiconductores amorfos.

Quizás la característica más sorprendente de los semiconductores amorfos, al compararlos con los cristalinos, es que con la adición de átomos, con valencias diferentes al elemento constituyente, no cambian substancialmente sus características. La explicación, ampliamente aceptada, es que la estructura desordenada, incluyendo impurezas, se acomoda de tal manera que todos los electrones están presentes en los enlaces. Hay evidencias de que los defectos estructurales juegan un papel más efectivo que las impurezas, en el control de la conductividad de los semiconductores amorfos. Una observación, igualmente importante, es que cerca de la temperatura ambiente, la mayoría de los materiales de interés tienen una energía de activación, para la conducción eléctrica, (es decir, la pendiente de una representación de $\ln \sigma$ frente a $1/T$) que es aproximadamente igual a la del fotón, correspondiente a la iniciación de la fuerte absorción óptica. Además, en los casos donde la comparación es posible, hay una buena correspondencia entre estas energías y las asociadas a una muestra cristalina intrínseca del mismo material.

Por todo ello, parece claro que el nivel de Fermi se encuentra cerca de la mitad de la banda prohibida, y que hay incertidumbre sobre el tipo de comportamiento semiconductor del material, es decir, si presenta una conducción intrínseca o extrínseca. Por intrínseco se entiende que la posición

del nivel de Fermi se controla mediante las densidades de estados en las bandas de valencia y conducción. En esa situación, el nivel de Fermi varía linealmente con la temperatura, de tal forma que la concentración de electrones excitados sea igual a la correspondiente a los huecos. Sin embargo, incluso en ese caso, si el intervalo a que dan lugar los estados localizados, situados en el borde de la banda de valencia, es más pequeño que el de la banda de conducción, el número de huecos generados en la zona por debajo de E_v superará al número de electrones generados en la zona por encima de E_c y el material se comporta como un semiconductor tipo-p.

Cohen, Fritzsche y Ovshinsky /19/ han sugerido que en ciertos vidrios, la densidad de estados es tal como se indica en la fig. 2.2 (c); las bandas de valencia y conducción tienen colas constituidas por estados localizados, lo suficientemente extensas como para solapar cerca del centro de la zanja de movilidad. Los electrones ubicados en los estados de la parte superior de la banda de valencia son transferidos a los estados de la parte inferior de la banda de conducción, asegurando que el nivel de Fermi se encuentra en la región de solapamiento.

Un modelo alternativo fué propuesto por Davis y Mott /20/ (fig. 2.2 (d)). Se supone que existe una estrecha

banda de estados localizados (<0.1 eV) cerca del centro del gap, con una densidad de estados lo suficientemente alta como para inmovilizar la energía de Fermi en un amplio intervalo de temperatura. De este modo, la conducción es más bien de tipo extrínseco que intrínseco. El origen de estos estados no está claro, pero pueden ser una consecuencia de defectos característicos del material, como por ejemplo enlaces no saturados, defectos intersticiales, etc., cuyo número dependerá de las condiciones de preparación de la muestra y, de los subsiguientes tratamientos térmicos. Este modelo parece más compatible con la alta transparencia que muestran muchos vidrios, con energías por debajo del límite de absorción fundamental.

En el caso de los vidrios calcogenuros Hulls y McMillan /21/ proponen que es posible postular una curva de densidad de estados electrónicos, del tipo de él de la fig. 2.3. Tal como ya hemos indicado, los estados por encima de E_C y por debajo de E_V son estados extendidos, como lo son los estados electrónicos en las bandas de valencia y conducción de los semiconductores cristalinos. Sin embargo, en el caso de los vidrios la movilidad de los portadores de carga será mucho más pequeña que en el caso de los semiconductores cristalinos, dado lo frecuente del "scattering" en las estructuras desordenadas. Como se aprecia en la fig. 2.3, la cola

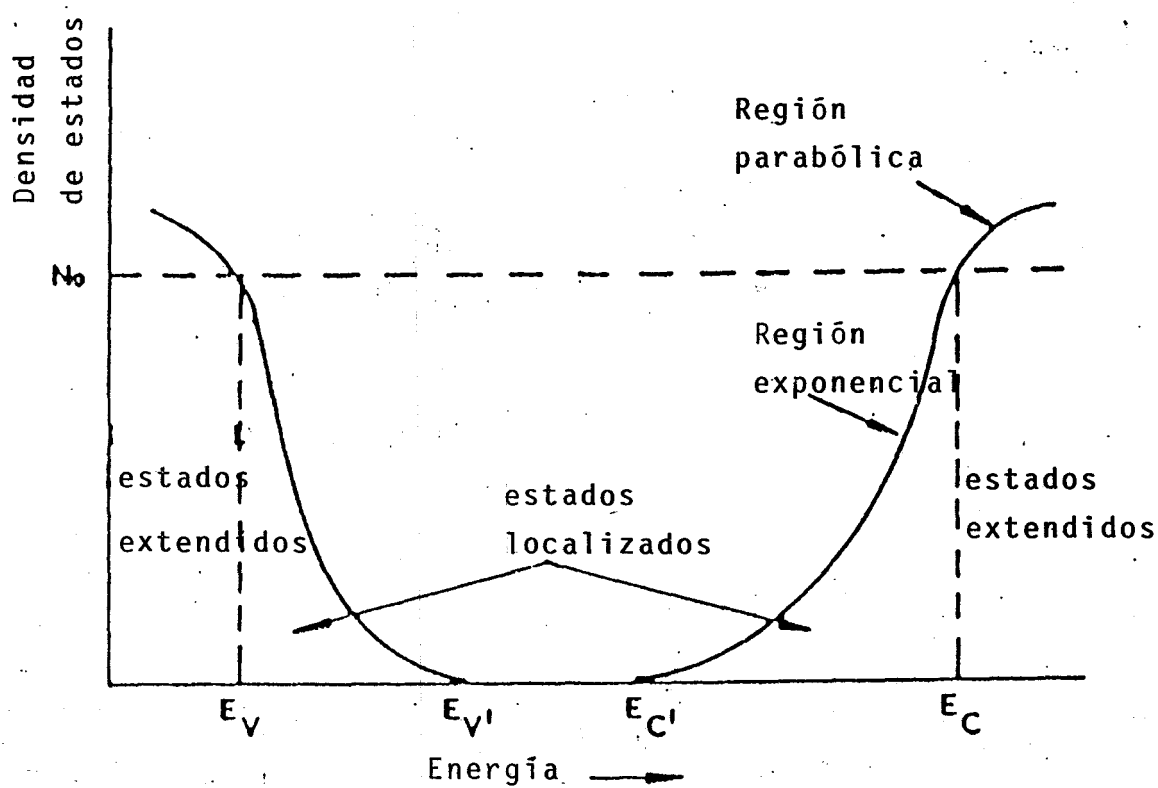


Fig. 2.3 Densidad de estados propuesta por K. Hulls y P.W. McMillan, para vídrios calcógenos J.of Non-Cryst. Solids, 15 (1974) 357 .

de la banda de conducción aparece más larga que la cola de la de valencia, ya que éstas son, generalmente, más estrechas que las bandas de conducción y, además, porque la estructura de un material desordenado tiende a minimizar la energía de los estados de valencia ocupados.

La forma precisa de la densidad de estados en la banda prohibida, o pseudo-banda, como a menudo se le denomina, así como la naturaleza de los mecanismos de conducción entre esos estados, son todavía objeto de debate.

2.2. CORRIENTES LIMITADAS POR CARGA ESPACIAL

La investigación del proceso electrónico conocido como flujo de corriente limitada por carga espacial, es un método eficaz para estudiar las distribuciones de las densidades de estados localizados, en las bandas prohibidas de los aislantes y semiconductores /22/. Estos efectos tienen lugar cuando se emplean contactos óhmicos, que facilitan la inyección directa de portadores al interior del sólido. El carácter y la magnitud de estos efectos son debidos, en gran medida, a la presencia de estados localizados que pueden capturar y almacenar cargas, estableciendo un equilibrio con las cargas móviles.

A continuación se analizará el caso de un contacto

capaz de inyectar electrones a un semiconductor. Cuando esto sucede, dichos electrones se trasladan desde el metal al semiconductor ubicándose en su banda de conducción, generando una carga similar a la que se origina en un diodo de vacío /23/. Por tanto, cualquier flujo de corriente que atraviese el semiconductor bajo la acción de un campo eléctrico aplicado, debe ser similar al que tiene lugar en un diodo de vacío.

Consideremos un semiconductor perfecto, por tanto, libre de trampas, en el que excluimos los portadores de tipo intrínseco, que tiene un espesor s y transporta una densidad de corriente J . El campo a una distancia x es $E(x)$ y el número de electrones libres por unidad de volumen es $n(x)$. En el equilibrio la corriente viene dada por la diferencia entre la corriente propiciada por el campo eléctrico y la corriente de difusión. Es decir,

$$J = n e \mu E - D e \left(\frac{dn}{dx} \right) \quad (2.5)$$

donde μ es la movilidad y D el coeficiente de difusión.

Por la ecuación de Poisson:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{ne}{\epsilon} \quad (2.6)$$

Combinando las ecuaciones (2.5) y (2.6), se obtiene

$$J = \epsilon \mu E \left(\frac{dE}{dx} \right) - \epsilon D \left(\frac{d^2 E}{dx^2} \right) \quad (2.7)$$

Así mismo, usando la relación de Einstein, $\mu/D = e/k_B T$, y considerando que $dE/dx \approx E/s$, además de despreciar el último término de la ecuación (2.7) (ya que $k_B T \ll Es$), se puede integrar (2.7) resultando,

$$E \approx \sqrt{\frac{2J}{\epsilon \mu}} (x + x_0) \quad (2.8)$$

siendo x_0 la constante de integración.

Si se desprecia el efecto de la carga espacial sobre el campo en las proximidades del cátodo, se puede calcular x_0 , a partir de la condición de contorno ($x=0$, $n=N_0$), y /24/

$$N_0 \approx 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(W-x)/k_B T} \quad (2.9)$$

siendo N_0 la densidad electrónica, en la interfase metal-semiconductor, m^* la masa efectiva del electrón, W la función de trabajo del metal, y x la afinidad electrónica del semi-

conductor.

A partir de las ecuaciones (2.5) y (2.8) se deduce

$$x_0 = \frac{\epsilon J}{2(\mu N_0^2 e^2)} \quad (2.10)$$

Por otro lado, empleando la relación

$$V = \int_0^s E \, dx \quad (2.11)$$

se llega a la expresión del potencial a través del semiconductor

$$V = \int_0^s \sqrt{\frac{2J}{\epsilon\mu}} (x+x_0) \, dx = \quad (2.12)$$

$$= \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2J}{\epsilon\mu}} \{ (s+x_0)^{2/3} - x_0^{2/3} \} \quad (2.13)$$

Para $x_0 \ll s$

$$J = \frac{9}{8} \epsilon\mu \frac{V^2}{s^3} \quad (2.14)$$

Expresión que se conoce como ley de Mott y Gurney /23/.

Todo este análisis está basado en el cálculo de las corrientes creadas por el campo aplicado, por consiguiente, no se puede dar una descripción exacta de la situación física en las proximidades del cátodo, en donde es cero el campo, es decir, nos encontramos ante una corriente de difusión pura.

Si se incluyen los portadores libres, inherentes al sólido de densidad n_0 , resulta que cuando se aplican voltajes reducidos, en los que la densidad de portadores inyectados es inferior a n_0 , se verifica la ley de Ohm. Es decir,

$$J = e n_0 \mu \frac{V}{S} \quad (2.15)$$

La transición desde la ley de Ohm a la de Mott y Gurney, tiene lugar en el denominado voltaje de transición, cuyo valor es:

$$e n_0 \mu \frac{V_{tr}}{S} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V_{tr}^2}{S^3}$$

$$V_{tr} = \frac{8en_0s^2}{9\epsilon} \quad (2.16)$$

Que se puede expresar como

$$T_{tr} = \tau$$

donde $T_{tr} = \frac{s^2}{\mu V_{tr}}$, es el tiempo empleado por el portador para ir de un electrodo al otro con el voltaje V_{tr} , y $\tau = \frac{9}{8en_0\epsilon}$, es el tiempo de relajación óhmico.

La existencia de trampas, trae consigo una reducción de la corriente limitada por carga espacial, ya que las trampas vacías captarán la mayoría de los portadores inyectados.

La densidad de electrones libres en el equilibrio térmico n_0 viene dada por la expresión

$$n_0 = N_c \exp[(E_F - E_c)/k_B T] \quad (2.17)$$

donde N_c es la densidad de estados en la banda de conducción, E_F el nivel de Fermi, y E_c el fondo de la banda de conducción.

La ocupación de una trampa de energía E_t , en el equilibrio, está regulada por /24/

$$n_{t,0} = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \exp[(E_t - E_F)/k_B T]} \quad (2.18)$$

siendo N_t la densidad de trampas, y g el factor de degeneración para las trampas.

Siempre que no exista un campo aplicado, el nivel de ocupación de las trampas en el equilibrio es el resultado, de la captura de electrones por un lado, y por otro de la reemisión térmica desde las trampas. Sin embargo, cuando se aplica un campo, aunque éste sea moderado, la situación anteriormente descrita se rompe, y la causa es que existe un cambio en la densidad de electrones libres como consecuencia del cambio que experimenta el nivel de inyección de portadores. En estas condiciones, el balance entre los portadores libres y los atrapados, en cualquier punto del sólido, se plantea como si el semiconductor estuviera en equilibrio, sin ningún campo aplicado, con una densidad de portadores libres $n(x)$ y su correspondiente nivel de Fermi, que recibe la denominación de nivel de Fermi de estado estacionario electrónico (ESSFL). Por consiguiente,

$$n(x) = N_c \exp[(E_{F,n(x)} - E_c)/k_B T] \quad (2.19)$$

y en este caso el grado de ocupación de las trampas viene dado por /24/

$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \exp[(E_t - E_{F,n(x)})/k_B T]} \quad (2.20)$$

combinando las ecuaciones (2.14) y (2.15) resulta

$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \frac{N}{n(x)}} \quad (2.21)$$

siendo

$$N = N_c \exp[(E_t - E_c)/k_B T],$$

es decir, los portadores libres y las trampas están en una situación de cuasiequilibrio térmico.

La ecuación (2.21) pone de manifiesto el efecto relativo de las trampas "superficiales" y "profundas", entendiéndose por trampas "superficiales" aquellas que se encuentran, al menos, $k_B T$ por encima del ESSFL, y por "profundas", aquellas que se encuentran al menos $k_B T$ por debajo del ESSFL. De lo que se desprende que únicamente las trampas superficiales son efectivas en la captura de los electrones inyectados, ya que en general, las trampas profundas están llenas.

TRAMPAS SUPERFICIALES

En este caso se verifica que $1 + \frac{N}{gn(x)} \approx \frac{N}{gn(x)}$. Por tanto, el cociente entre la carga libre y la atrapada es

$$\frac{n(x)}{n_t(x)} = \frac{N}{gN_t} = \frac{N_c \exp[(E_t - E_c)/k_B T]}{gN_t} = \theta \quad (2.22)$$

donde θ es una constante.

Cuanto más pequeño es θ , mayor es la eficacia de las trampas en la inmovilización de los portadores inyectados. El efecto sobre la corriente de las trampas superficiales, es impedir la iniciación de la situación física, que plantea la ley de Mott y Gurney. La causa es que la mayoría de los portadores inyectados serán atrapados, tal como indica θ . Por consiguiente, para generar una densidad de electrones inyectados, superior a la de portadores térmicos n_0 , se necesita un campo aplicado más intenso, que sea capaz de lograr un nivel de inyección de portadores más elevado.

En esta nueva situación física, la ley de Mott y Gurney toma la forma:

$$J = \frac{9}{8} \theta \epsilon \mu \frac{V^2}{s^3} \quad (2.23)$$

y

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{en_0 s^2}{\theta \epsilon} \quad (2.24)$$

pudiendo alcanzar θ valores tan pequeños como 10^{-7} , dando

una idea clara del gran efecto que traen consigo las trampas superficiales, sobre la corriente limitada por carga espacial de un sólo tipo de portador.

TRAMPAS PROFUNDAS

En este caso $1 + \frac{N}{gn(x)} \simeq 1$, y por tanto $n_t(x) \simeq N_t$, lo que significa que las trampas están ocupadas y, su influencia sobre la densidad de portadores libres, es escasa.

Las definiciones de trampas superficiales y profundas están en función del nivel de inyección. Cuando éste aumenta, como consecuencia de un incremento del voltaje aplicado, el ESSFL se desplaza a lo largo de la banda prohibida de energía, hacia la banda de conducción. Por tanto, las trampas que inicialmente eran superficiales, y eficaces en la reducción de la corriente, se convierten en profundas perdiendo su eficacia. Cuando el nivel de inyección es tan elevado que el ESSFL se encuentra por encima de todos los niveles de trampas, éstas se encuentran llenas y la carga inyectada pasa a la banda de conducción, con lo que la corriente aumenta bruscamente, pasando a la situación en la que no hay trampas. El voltaje con el que tiene lugar esta última situación, se denomina voltaje límite para la ocupación de las trampas.

Lampert /25/ ha encontrado la curva de corriente-

voltaje completa, para un conjunto de trampas superficiales, y muestra que está compuesta por cuatro regiones, tal como se indica en la fig. 2.4. Cuando los voltajes son bajos, la densidad de portadores inyectados es inferior a la de los libres, cumpliéndose la ley de Ohm, es decir, corresponde a la región I. Si la densidad de portadores inyectados es mayor que la densidad de portadores libres, nos encontramos ante el caso de corriente limitada por carga espacial, pero con la contribución de las trampas (región II). A la tensión V_{TFL} , las trampas están ocupadas, y por tanto, existe una fuerte elevación de la corriente (región III), hasta alcanzar el valor que corresponde al caso de corriente limitada por carga, libre de trampas, mostrado en la región IV. El valor del voltaje límite para la ocupación de las trampas, V_{TFL} , viene dado por

$$V_{TFL} \approx \frac{(eN_t s^2)}{\epsilon} \quad (2.25)$$

En general, las trampas no estarán ubicadas en niveles superficiales, como en el caso precedente, consecuentemente el tipo de ley de carga espacial va a depender de la distribución exacta de las trampas.

A modo de ejemplo, consideremos un semiconductor con una distribución uniforme de trampas.

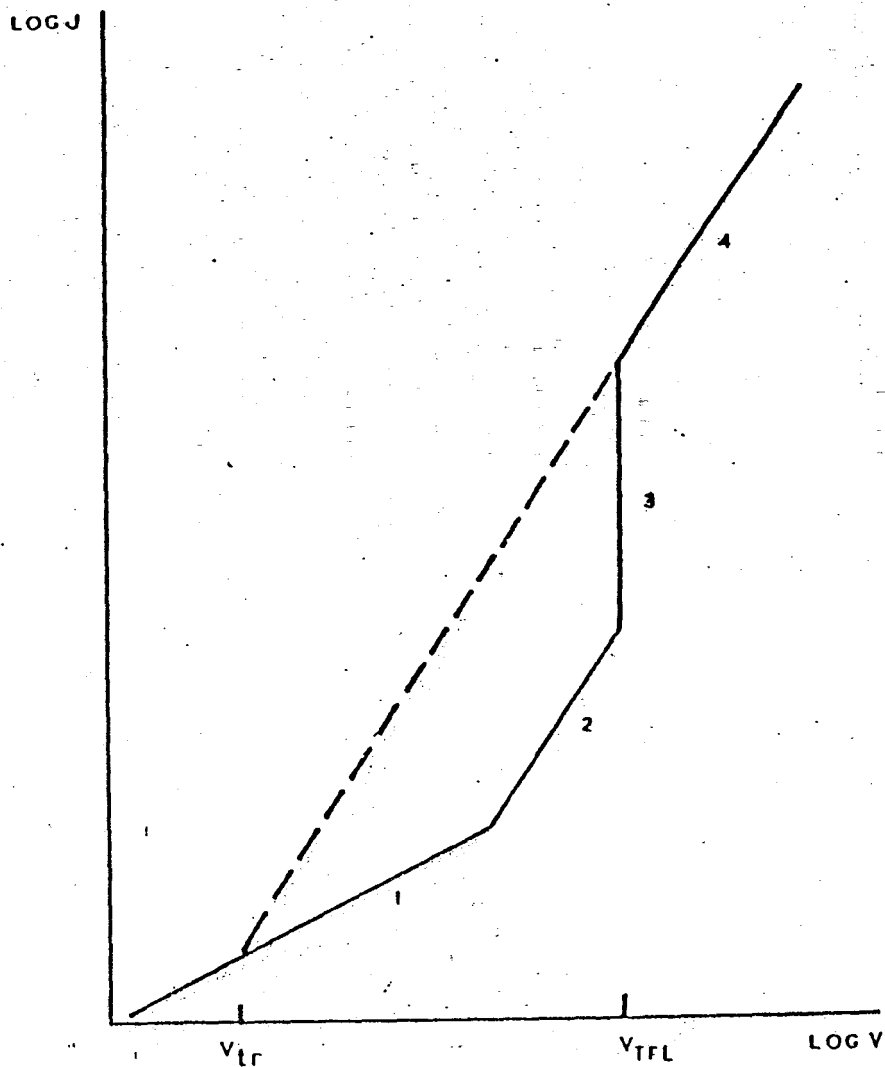


Fig. 2.4 Características corriente-voltaje, para el caso de limitación por carga espacial, con un solo tipo de portador. (1) Ley de Ohm. (2) Ley de Mott y Gurney modificada debido a las trampas. (3) Región limitada por la total ocupación de las trampas. (4) Ley de Mott y Gurney libre de trampas.

El ESSFL se desplaza hacia la banda de conducción por efecto del campo aplicado, por tanto, algunas trampas se convertirán en profundas. La carga inyectada al semiconductor se distribuye en tres términos:

- (1) Carga libre, en la banda de conducción.
- (2) Carga atrapada, por encima del ESSFL.
- (3) Carga atrapada, en los estados situados entre el nivel de Fermi inicial y el final.

Por ser las trampas cercanas al nivel de Fermi las más eficaces en la captura de carga, la mayor parte de la carga inyectada será atrapada como se indica en (3). Por tanto, es razonable suponer que toda la carga inyectada es atrapada de esa forma. Como resultado de esta aproximación, el desplazamiento del nivel de Fermi será proporcional a la carga espacial, que a su vez, lo será también a la tensión aplicada.

Si ΔE_F es el desplazamiento del nivel de Fermi, y Q la carga inyectada, resulta

$$\Delta E_F = \frac{Q}{eN_t s} \quad (2.26)$$

$$\approx \frac{VC}{eN_t s} \quad (2.27)$$

donde V es el voltaje aplicado y C es la capacitancia del material.

Al hacer uso de $Q=CV$, se está suponiendo que la carga se dispersa uniformemente a través del material. Esta hipótesis introduce un error de un factor de 2 /26/, en el caso más desfavorable.

La densidad de portadores libres viene expresada por

$$n = N_C \exp[(E_F - E_C)/k_B T] \exp(\Delta E_F/k_B T) = n_0 \exp(\Delta E_F/k_B T) \quad (2.28)$$

n_0 es la concentración inicial de portadores libres. A partir de las ecuaciones (2.27) y (2.28) se encuentra:

$$n = n_0 \exp(VC/N_t e k_B T) = n_0 e^{tV} \quad (2.29)$$

donde $t = C/N_t e k_B T$ es una constante.

La densidad de carga atrapada se evalúa utilizando la suposición de que toda la carga inyectada Q ha sido capturada, y resulta que

$$n_t = \frac{Q}{es} = \frac{VC}{es} \quad (2.30)$$

Utilizando las ecuaciones (2.29) y (2.30) se encuentra

$$\theta = \frac{n}{n_t} = \frac{n_0 e^{tV}}{VC/es} = \left(\frac{n_0 es}{VC}\right) e^{tV} \quad (2.31)$$

Por consiguiente, θ contrariamente a lo que sucede en las trampas superficiales, no es constante, y empleando la ecuación (2.23), encontramos una expresión para la densidad de corriente limitada por carga espacial, correspondiente a la situación física planteada

$$J = \frac{q}{8} \epsilon \mu \frac{V}{s} \left(\frac{n_0 e}{C}\right) e^{tV} \quad (2.32)$$

Este resultado muestra claramente que, las características I-V vienen determinadas, por la distribución energética de las trampas.

Si se conoce la curva de corriente-voltaje, es posible encontrar la correspondiente distribución de las trampas [27]. A partir de los resultados anteriores, se llega a

$$I = \text{constante } V e^{(\Delta E_F / k_B T)} \quad (2.33)$$

Por tanto,

$$\frac{dI}{dV} = \frac{I}{V} \left(1 + \frac{V}{k_B T} \frac{d(\Delta E_F)}{dV} \right) \quad (2.34)$$

Despejando $\frac{d(\Delta E_F)}{dV}$ resulta

$$\frac{d(\Delta E_F)}{dV} = \frac{k_B T}{V} \left(\frac{V}{I} \frac{dI}{dV} - 1 \right) \quad (2.35)$$

Además, utilizando nuevamente $Q=VC$ para la carga atrapada en las trampas

$$C \frac{d(\Delta E_F)}{dV} = \frac{k_B T}{V} \left(\frac{V}{I} \frac{dI}{dV} - 1 \right) \quad (2.36)$$

ó

$$\frac{dQ}{d(\Delta E_F)} = \frac{CV}{k_B T} \left(\frac{V}{I} \frac{dI}{dV} - 1 \right)^{-1} \quad (2.37)$$

donde $\frac{dQ}{d(\Delta E_F)}$ es el número de trampas por unidad de energía.

2.3. RUPTURA TERMICA

Analizaremos en este apartado la ruptura térmica en los sólidos, que consiste en una fuerte elevación de la conductividad eléctrica, como consecuencia de los efectos térmicos, derivados de la aplicación de un campo eléctrico, por entender que se trata de un test obligado en experiencias

de las características de las realizadas en este estudio. El concepto de ruptura térmica está estrechamente unido al tiempo de aplicación del voltaje, y son dos los extremos a tener presente, entre los que existe una gama de situaciones intermedias. Uno de los casos extremos tiene lugar cuando el campo aplicado se eleva lentamente, y en la literatura se conoce con el nombre de ruptura térmica estacionaria, o simplemente ruptura térmica. Sus características principales son:

- 1.- Se manifiesta a elevadas temperaturas, del orden de cientos de grados por encima del ambiente.
- 2.- El campo de ruptura depende de la forma y tamaño de la muestra, de la geometría y propiedades térmicas de los electrodos, y del medio ambiente. Una configuración eléctrica en la que el calor pueda ser disipado más rápidamente, dará lugar a campos de ruptura más elevado.
- 3.- El intervalo de tiempo mínimo necesario para la aparición del proceso de ruptura es del orden de milisegundos.

El otro caso extremo es el correspondiente a una rápida subida del campo, y recibe la denominación de ruptura por impulso. Sus características son:

- 1.- Tiene lugar a altas temperaturas, semejantes a las encontradas en el caso de la ruptura térmica estacionaria.

- 2.- El campo de ruptura no presenta una fuerte dependencia con el tamaño y forma de la muestra, siempre que el sistema electródico no permita una rápida evacuación del calor.
- 3.- El campo de ruptura depende claramente del período de aplicación de la excitación eléctrica, siendo más elevado cuanto menor sea la duración del estímulo.

La energía transferida a la red por unidad de tiempo, como consecuencia de la aplicación de un campo E es

$$W = \sigma E^2 \quad (2.38)$$

donde σ es la conductividad eléctrica. Esta energía eleva la temperatura del material hasta un determinado valor, dependiendo de los procesos de disipación. Si se considera la conducción térmica únicamente como un fenómeno de disipación, la ecuación de balance energético es

$$C_V \frac{dT}{dt} - \text{div}(\kappa \text{ grad } T) = \sigma E^2 \quad (2.39)$$

donde C_V es la capacidad calorífica por unidad de volumen y κ es la conductividad térmica. Esta ecuación constituye la relación fundamental del efecto de ruptura térmica.

Por ser σ y κ dependientes de la temperatura, además de ser σ dependiente del campo, no es posible resolver (2.39) de forma analítica, salvo si se consideran las condiciones de contorno muy sencillas. La resolución de (2.39) nos daría la temperatura en función de la posición y el tiempo. Sin embargo, generalmente, no es necesaria toda esa información, ya que el fenómeno de ruptura va a tener lugar en la zona del material de temperatura más alta. Por tanto, para la solución numérica de (2.39) únicamente debe considerarse esa zona.

En la fig. 2.5 se muestran las características generales de las soluciones numéricas de la ecuación (2.39). Lo más relevante es la existencia de un campo crítico E_m , en el que la temperatura, en la zona de interés se aproxima asintóticamente a un valor T_m , que no es la de fusión, sino inferior a la misma. Para campos superiores a E_m , la temperatura T_m se alcanza en un tiempo finito, a continuación la temperatura se eleva muy rápidamente. Cuando el campo es menor que E_m , la temperatura sube lentamente hasta un valor estacionario, que depende del valor del campo.

Hay dos casos límites, y tratables al menos de forma aproximada, que se pueden plantear. El primero corresponde al estado estacionario, y con un valor T_m de la temperatura de la zona de ruptura.

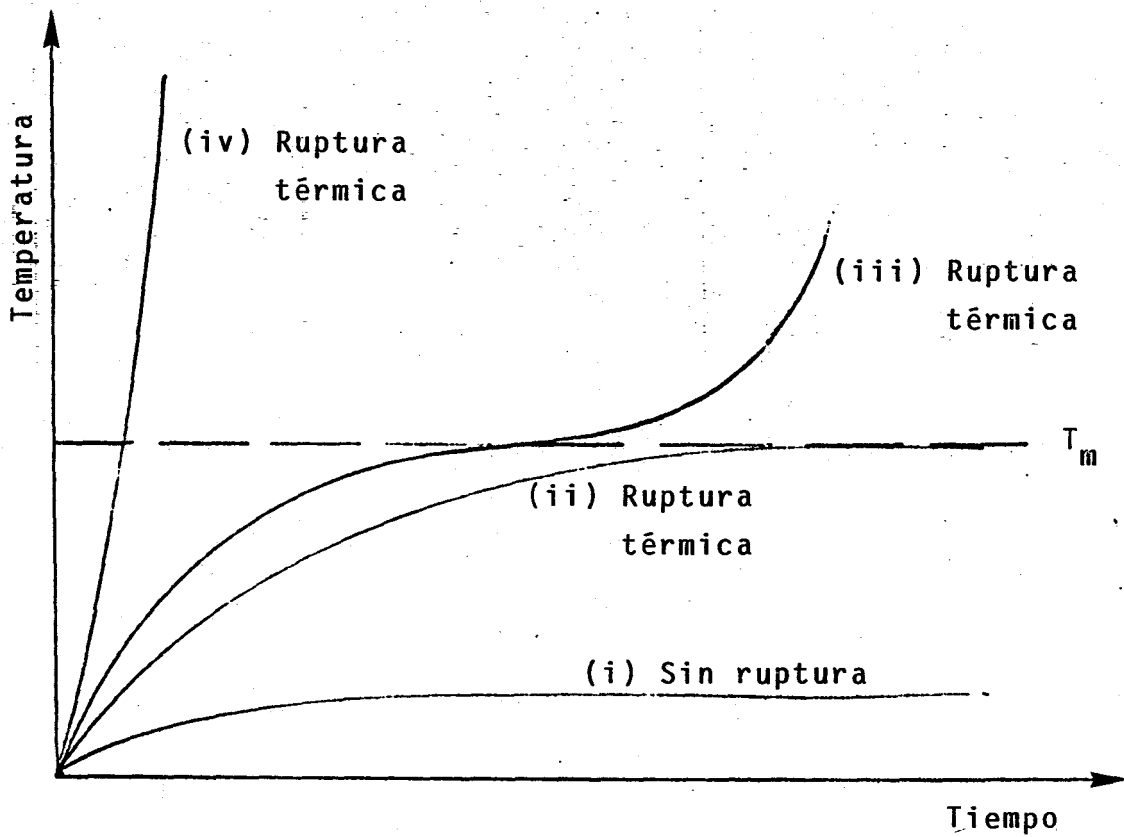


Fig. 2.5 Diagrama esquemático de las soluciones de la ecuación de balance térmico.

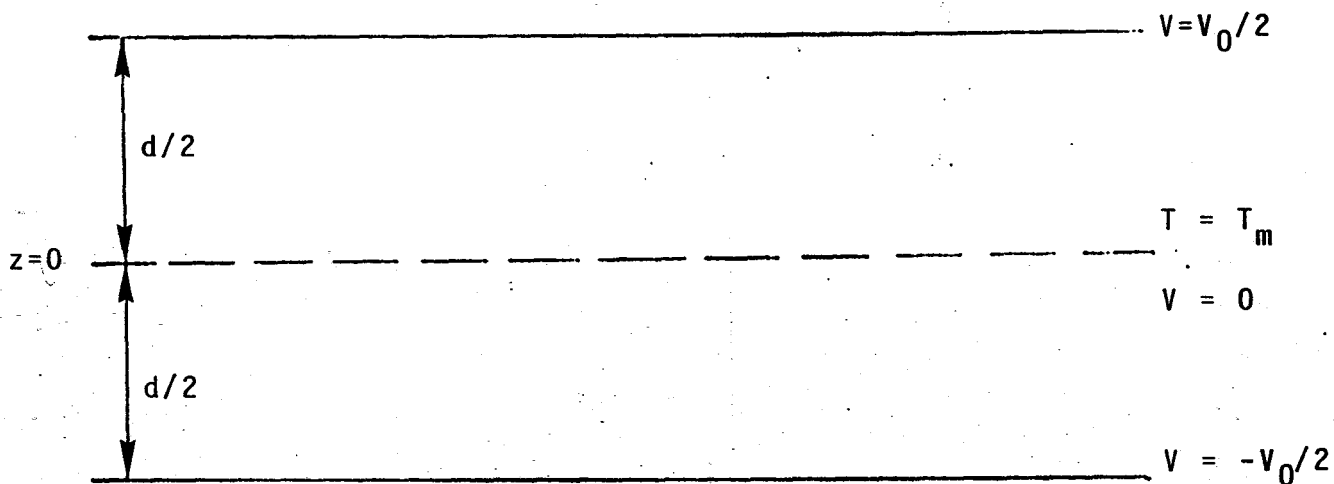


Fig. 2.6 Diagrama de la notación para una placa vítrea infinita

El término de (2.39) que expresa la dependencia temporal puede despreciarse, y el campo mínimo consecuencia de efectos térmicos E_m se obtiene al resolver la ecuación

$$- \operatorname{div}(\kappa \operatorname{grad} T) = \sigma E^2 \quad (2.40)$$

El segundo caso límite tiene lugar cuando el campo se aplica en forma de un pulso breve, concretamente del orden de segundos o menor. Con estos condicionamientos, la aproximación consiste en ignorar en (2.39) el término correspondiente a la conducción del calor, resultando entonces

$$c_V \frac{dT}{dt} = \sigma E^2 \quad (2.41)$$

Adoptando un criterio físico razonable para la determinación de la aparición del efecto de ruptura, como por ejemplo considerar que éste tiene lugar cuando se alcanza la temperatura T_m , es posible determinar el tipo de relación entre el campo crítico para la ruptura térmica por impulso y el tiempo.

La aparición del efecto de ruptura por impulso se ve favorecida por un alto valor del cociente entre la conductividad eléctrica y la conductividad térmica. Por esta razón,

es de prever que exista en una gran variedad de materiales, siempre que se den las condiciones adecuadas, de disposición de los electrodos, y de dependencia temporal del campo aplicado.

2.3.1. Principios generales de la ruptura térmica

Sólo se tratarán los casos en los que no existe acumulación de la carga, entonces la ecuación de continuidad se expresa mediante la ecuación

$$\operatorname{div}(\sigma \vec{E}) = 0 \quad (2.42)$$

La caracterización de la situación térmica crítica trae consigo dar una solución a (2.39) y (2.42) del tipo

$$T = T(\vec{r}, t) \quad (2.43)$$

siendo \vec{r} el vector de posición de un punto arbitrario del sólido, para un campo aplicado \vec{E} , tal que

$$\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.44)$$

Para resolver la ecuación (2.39) se necesita conocer también

las dependencias

$$\sigma = \sigma(E, T) \quad (2.45)$$

y

$$\kappa = \kappa(T) \quad (2.46)$$

Se establece como criterio de ruptura la superación de algún valor crítico de la temperatura, la naturaleza exacta del cual no es importante en los cálculos. Una vez conocida la posición y el instante correspondiente a la temperatura crítica, es conveniente determinar el campo crítico empleando la ecuación (2.44), para caracterizar la inestabilidad térmica que tiene lugar.

A continuación se tratarán con más profundidad los dos casos extremos a que nos hemos referido.

2.3.2. Ruptura térmica tipo estado estacionario

Supondremos que el material consiste en una plancha de gran superficie y espesor d , siendo los electrodos delgados para no constituir un impedimento térmico, es decir, que

no constituyan un obstáculo en el proceso de evacuación del calor. La dirección z es perpendicular a la superficie de los electrodos, por tanto, todo el calor fluye a lo largo de la dirección z , y en las ecuaciones solamente se debe introducir esta variable.

Con estas restricciones (2.39) se reduce a

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sigma \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 = 0 \quad (2.47)$$

donde V es el potencial eléctrico. La ecuación de continuidad se expresa de la forma

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma \frac{\partial V}{\partial z} \right) = 0$$

cuya integración da lugar a

$$\sigma \frac{\partial V}{\partial z} = -I \quad (2.48)$$

siendo I la corriente por unidad de área electródica. La solución de este problema unidimensional es de gran fiabilidad, siempre que el cociente entre el espesor del material y la dimensión de los electrodos sea pequeño.

2.3.2.1. Voltaje máximo consecuencia de los efectos térmicos

En el caso unidimensional es posible obtener un voltaje máximo, motivado por efectos de naturaleza térmica, denominado voltaje térmico máximo. Esto es una consecuencia, entre otras causas, de que las superficies electródicas, en contacto con el medio ambiente, imponen al material unas ligaduras, puesto que condicionan la salida del calor del material. El material constituye en si mismo un aislante térmico, que limita la conducción del calor, y cuando la muestra es gruesa, las condiciones de la superficie tienen un efecto pequeño. En este análisis no se tomará el caso en el que los electrodos sean unos perfectos aislantes térmicos, puesto que en esa situación no sería posible alcanzar la estabilidad. La notación que se emplea es la que se indica en la fig. 2.6, y en ella se pone de manifiesto que z es la distancia al plano central, que por razones de simetría presenta el máximo de temperatura T_m . En el caso más general, la temperatura del material en su superficie se denota por T_1 , y la temperatura del medio ambiente T_0 . Al combinar las ecuaciones (2.47) y (2.48) resulta

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) - I \frac{\partial V}{\partial z} = 0 \quad (2.49)$$

Integrando desde el centro a un punto variable se tiene

$$IV = \int_0^z \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz = \kappa \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.50)$$

puesto que en el plano central $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$. Introduciendo (2.48) en (2.50) se obtiene

$$V = - \frac{1}{\sigma} \frac{\partial z}{\partial V} \kappa \frac{\partial T}{\partial z}$$

y por tanto,

$$V dV = - \frac{\kappa}{\sigma} dT \quad (2.51)$$

Integrando desde el centro a un punto variable e invirtiendo los límites

$$V^2 = 2 \int_T^{T_m} \frac{\kappa}{\sigma} dT \quad (2.52)$$

si la integración se realiza hasta el electrodo, en donde $V = V_0/2$ (ver fig. 2.6) y $T = T_1$, resulta

$$V_0^2 = 8 \int_{T_1}^{T_m} \frac{\kappa}{\sigma} dT \quad (2.53)$$

si consideramos que la eficiencia del enfriamiento en la

frontera es máxima, por tanto, no existiendo diferencia de temperatura entre la frontera y el medio ambiente, es decir, $T_1 = T_0$, el voltaje crítico es

$$V_{0c}^2 = 8 \int_{T_0}^{T_m} \frac{\kappa}{\sigma} dT \quad (2.54)$$

2.3.2.2. Solución general

En el cálculo se introduce la denominada resistencia térmica externa, de valor constante, y que se denota por $1/\lambda$. De esta forma, el calor por unidad de tiempo y área emitido por la superficie del material a la temperatura T_1 al medio ambiente a la temperatura T_0 , viene dado por $\lambda(T_1 - T_0)$. Si existe un estado estacionario, se cumple

$$\frac{1}{2} I V_0 = \lambda(T_1 - T_0) \quad (2.55)$$

ya que la mitad del calor generado por la corriente será expulsado por cada superficie electródica. Incorporando (2.55) en (2.49) resulta

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{2\lambda(T_1 - T_0)}{V_0} \frac{\partial V}{\partial z} = 0 \quad (2.56)$$

La integración da lugar a

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{2\lambda(T_1 - T_0)}{V_0} V = 0 \quad (2.57)$$

siendo nula la constante de integración, ya que $V=0$ donde $\frac{\partial T}{\partial z}=0$. Combinando (2.52) y (2.57), e integrando desde el centro hasta la superficie resulta

$$\frac{\lambda(T_1 - T_0)d}{V_0} = \int_{T_1}^{T_m} \frac{\kappa dT}{\left\{ \int_T^{T_m} \frac{2k}{\sigma} dT \right\}^{1/2}} \quad (2.58)$$

Mediante esta última ecuación y (2.53) queda determinado el proceso de ruptura térmica.

2.3.3. Ruptura térmica por impulso

El caso extremo, opuesto al denominado estado estacionario, es el que resulta de una rápida elevación del campo, de manera que la conducción térmica juega un papel

irrelevante. La ecuación (2.39) se convierte en

$$C_V \frac{dT}{dt} = \sigma E^2 \quad (2.59)$$

A partir de esta ecuación se pueden determinar las condiciones críticas, para la ruptura térmica por impulso. Estas condiciones críticas, determinadas a partir de (2.59), difieren de las obtenidas de la ecuación (2.47). En este caso, la geometría de los electrodos determina la distribución del campo, y junto con las propiedades térmicas de los electrodos, el tipo de flujo de calor. Sin embargo, en la ruptura térmica por impulso, únicamente la geometría de los electrodos juega un papel determinante.

Si se conoce la dependencia del campo aplicado con el tiempo $E(t)$, se puede introducir en (2.59), y una vez integrada, queda determinada la relación entre el campo crítico E_c y el tiempo crítico t_c , necesario para que la temperatura alcance el valor T_m .

Un problema que se suele abordar, es el que se plantea si se adopta el modelo de conducción eléctrica de Mott y Gurney (1984):

$$E_\sigma(E, T) = \sigma_0 \exp(-\phi/k_B T) \operatorname{sen} h \left(\frac{eEd}{2k_B T} \right) \quad (2.60)$$

donde σ_0 y ϕ son parámetros dependientes del tipo de material, y d es la distancia correspondiente al desplazamiento iónico. Sustituyendo (2.60) en (2.59) resulta un problema matemáticamente intratable, ya que no se pueden separar los términos en E y T . sin embargo, esta dificultad puede superarse empleando la expresión

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\phi/k_B T) \exp(-\beta' E^2) \quad (2.61)$$

que puede justificarse por el buen ajuste, entre los valores calculados por (2.61) y los obtenidos empíricamente.

Por tanto, si consideramos que el campo crece linealmente con el tiempo, es decir,

$$E = \left(\frac{E_c}{t_c}\right) t \quad (2.62)$$

sustituyendo (2.61) en (2.59), resulta:

$$\int_{T_0}^{T_m} \exp(-\phi/k_B T) dT = \frac{t_c}{E_c} \frac{\sigma_0}{C_V} \int_0^{E_m} E^2 \exp(\beta' E^2) dE \quad (2.63)$$

Para realizar la integración, se puede emplear una serie asintótica, a partir de la cual, la resolución numérica no

es de gran complejidad. Otro modo sería tomar en cuenta únicamente, los dos primeros términos del desarrollo de la exponencial, en cuyo caso se puede encontrar E_C mediante la resolución de una ecuación cuadrática.

3. METODO EXPERIMENTAL

"La fascinación que los experimentos suscitan, es polifacética. El propio instrumental, tiene ya un especial encanto, una irresistible combinación de artilugio, y de obra de arte".

Rom Harré; Grandes Experimentos
Científicos

3.1. ESTUDIO DEL SISTEMA VITREO As-Se-Te

En la bibliografía /28/ se pueden encontrar algunos análisis de propiedades de vidrios pertenecientes al sistema As-Se-Te. En la tabla 3.1, se muestran características de algunas composiciones cercanas a las que han sido objeto de estudio en este trabajo. En ella, se dan los valores de algunos parámetros de interés, tales como la microdureza H_V , la temperatura de transición vítrea, T_g , y la conductividad eléctrica a 20°C , $\sigma_{20^\circ\text{C}}$, la energía de activación para la conducción eléctrica, ΔE , y el factor preexponencial, σ_0 . El sistema As-Se-Te no se puede introducir en el grupo de los vidrios de alta conductividad eléctrica, al que pertenecen entre otros los sistemas Ge-As-Te, Si-As-Te, As-Te-Te. Por ejemplo, la conductividad en el sistema Ge-As-Te, que ha sido objeto de estudio en nuestro departamento, varía desde $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ hasta $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, mientras que la del sistema As-Se-Te está comprendida entre $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

La información que puede inferirse de algunos de los parámetros señalados en la tabla, podemos resumirla en los siguientes puntos:

- a) H_V . La microdureza, que dicho en pocas palabras, nos indica la tendencia a la fragmentación y, que es tan importante cuando se preparan las muestras, así como en la obtención de los contactos eléctricos.

Composición	H (kg/mm ²)	T _g (°C)	-log σ _{20°C}	ε _σ (eV)	log g
AsSe _{1.5}	156	172	12.4	0.92	3.3
AsSe _{1.2} Te _{0.3}	142	147	9.4	0.73	2.9
AsSe _{0.9} Te _{0.6}	140	137	7.9	0.67	3.6
AsSe _{0.45} Te _{1.05}	147	123	5.6	0.55	3.6
AsSe _{0.3} Te _{1.2}	148	116	5.1	0.50	3.4
AsSe _{3.2} Te _{0.8}	109		9.8	0.76	3.1
AsSe _{2.0} Te _{2.0}	117	98	6.5	0.55	2.8
AsSe _{1.6} Te _{2.4}	122	95	5.7	0.50	2.9

Tabla 3.1

Algunos datos caracterizadores de composiciones
vitreas cercanas a las estudiadas

- b) T_g . La temperatura de transición vítrea que marca el rango de temperatura de trabajo. Por razones de auto-calentamiento por efecto Joule que más adelante se analizarán más detalladamente, es conveniente analizar el comportamiento del material en el intervalo comprendido entre la temperatura ambiente y algunas decenas de grados por debajo de T_g .
- c) $\sigma_{20^\circ\text{C}}$. La conductividad a temperatura ambiente nos orienta sobre las posibilidades de aparición del fenómeno de conmutación. Así mismo, clasifica las oportunidades que tenemos de analizar el material, con la instrumentación de que se dispone, siendo éste un tema de gran importancia en nuestro caso, por lo elevado de las resistividades del sistema As-Se-Te.
- d) ΔE . La energía de activación para la conducción eléctrica que es una medida del grado de influencia de la temperatura del material sobre la conducción eléctrica.

La línea As_2Se_3 - As_2Te_3 del triángulo de composiciones del sistema As-Se-Te (fig. 3.1) ha recibido una mayor atención que el resto de la región de formación vítrea del sistema. Una particularidad de dicha línea es que posee una elevada capacidad para cristalizar, siendo también observado este comportamiento en los vidrios que poseen una gran riqueza

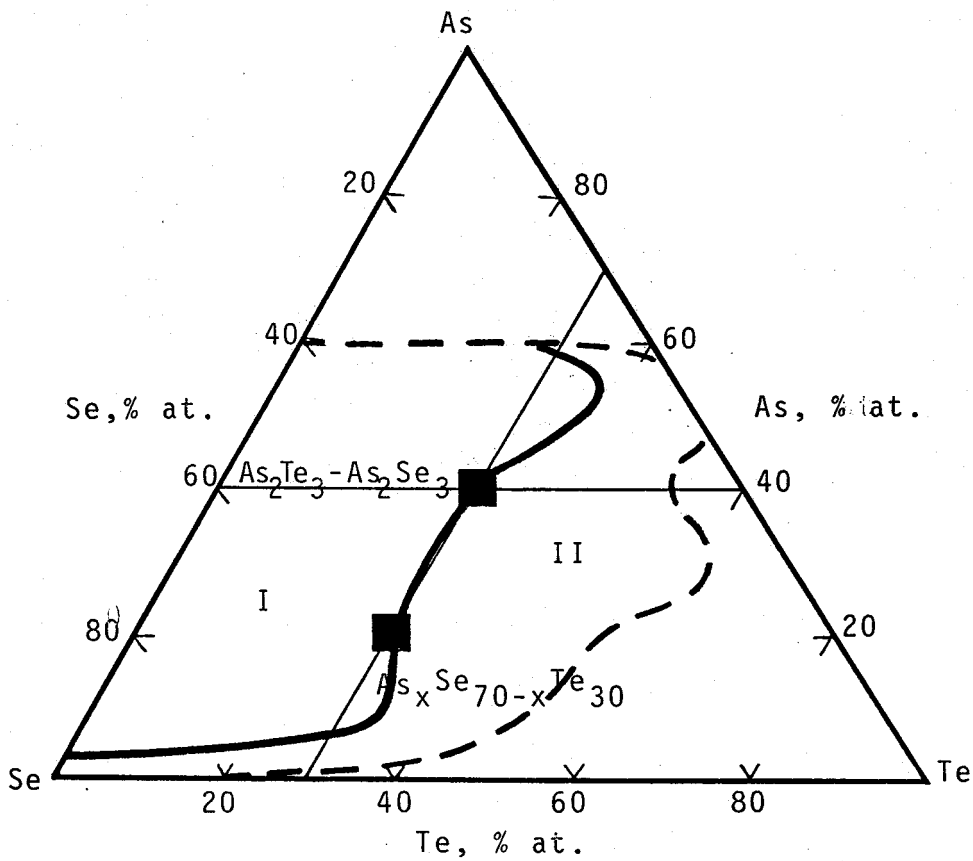


Fig. 3.1 Diagrama de fase del sistema As-Se-Te. La región donde los materiales vitrifican fácilmente se divide en dos partes, regiones I y II, de no cristalización en experiencias con DTA y de cristalización, respectivamente.

za de Teluro. Generalizando, la región de formación de vidrios del sistema As-Se-Te puede dividirse en dos zonas, tal como se indica en la fig. 3.1, obedeciendo dicha división a la capacidad para cristalizar. La región I es la correspondiente a los vidrios más estables, es decir, aquellos que no desvitrifican, mientras que la región II está constituida por los vidrios que fácilmente cristalizan. En la fig. 3.1, se señala la ubicación de las muestras analizadas en el presente trabajo, las temperaturas de iniciación del proceso de cristalización, y la línea $As_2Se_3-As_2Te_3$, observándose la pertenencia de una de las composiciones a la mencionada línea. Una característica de interés de los vidrios que desvitrifican es que el incremento del contenido de Teluro, disminuye el valor del parámetro ΔT , ($\Delta T = T_{crist.} - T_g$, siendo una medida de la capacidad de los vidrios para cristalizar). Además, el área del pico de cristalización aumenta, indicando de esta manera el aumento de las posibilidades de cristalización.

3.2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

La síntesis de las muestras se llevó a cabo siguiendo el método tradicional, es decir, el de fundir y posteriormente enfriar bruscamente. Para ello, se partió de los ele-

mentos As, Se y Te comerciales, con una pureza nominal del 99.99%, triturados y tamizados, que se mezclaron homogéneamente en las proporciones adecuadas para una masa total de 7 g. La mezcla resultante se introdujo en un tubo de cuarzo, que fue sometido a repetidas operaciones de vaciado y llenado con Helio. Una vez concluida esta etapa del proceso, el tubo se cerró herméticamente con soplete oxiacetilénico, para así evitar la posible oxidación del material.

La ampolla, conteniendo la mezcla, se colocó en un horno a 650°C, eligiéndose esta temperatura por ser superior a las temperaturas de fusión del Se y Te (217°C y 450°C), y a la de sublimación del As (613°C). Además, la ampolla se mantuvo girando a 1/3 rpm durante todo el proceso con objeto de asegurar la homogeneización del material. El proceso tuvo una duración de 72 h., al cabo de las cuales se efectuó un enfriamiento brusco, sumergiendo el tubo en un baño con hielo fundente, para así conseguir la velocidad de enfriamiento adecuada, capaz de producir el material amorfo.

La aleación así obtenida se extrajo del tubo sin ningún tipo de fragmentación, utilizando una mezcla corrosiva de ácido fluorhídrico y agua oxigenada, con que se atacó el tubo de cuarzo. En la fig. 3.2, se muestra uno de los lingotes obtenidos.

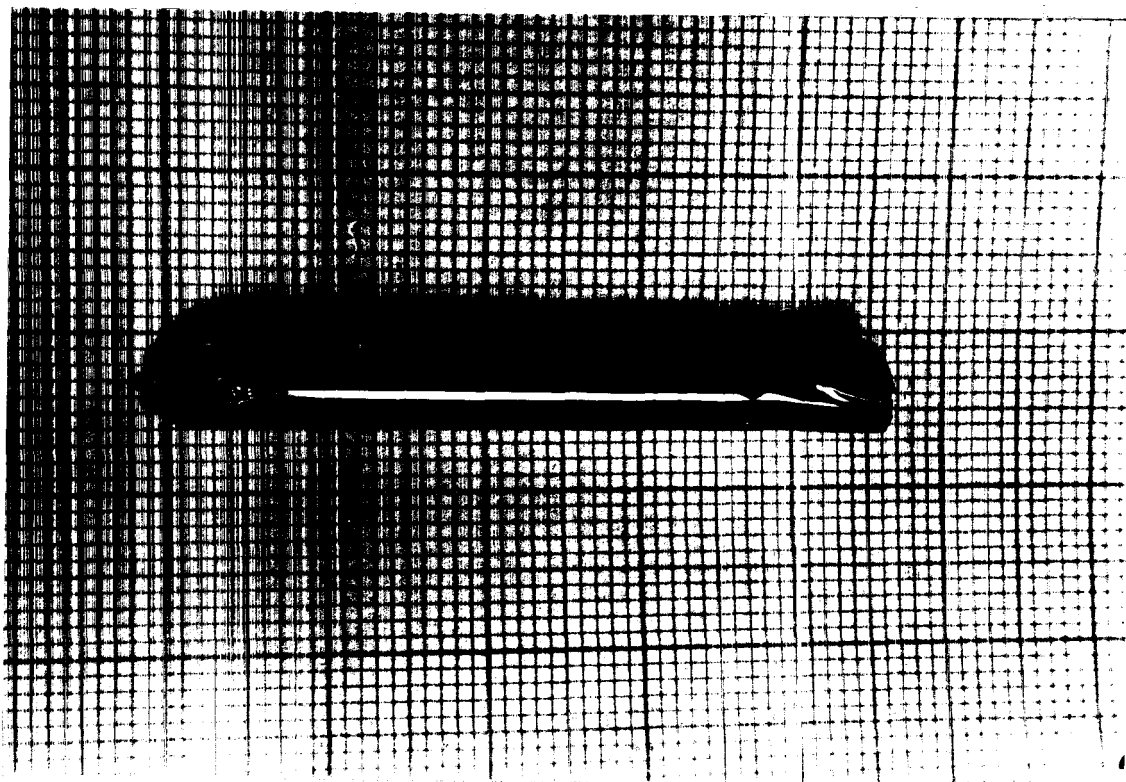


Fig. 3.2 Lingote vítreo (Composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$), obtenido mediante la técnica de fusión de los elementos, seguida del enfriamiento brusco, en un baño de hielo fundente.

3.3. CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

Una vez extraído el lingote vítreo, si el tratamiento seguido para su fabricación es adecuado, éste presenta un aspecto macroscópico homogéneo y, de fractura concoidal, típica de los vidrios calcogenuros. En nuestras muestras, se observaban estas características, pero para asegurarnos del carácter no-cristalino de las mismas, las sometimos a un análisis de difracción de rayos X. Se pulverizó una pequeña porción de la muestra, hasta lograr un tamaño de grano inferior a 40 μm , posteriormente, el polvo así obtenido, se prensó, obteniéndose una pastilla de dimensiones 20x20x1 mm³.

En nuestro caso, los difractogramas (ver fig. 3.3) presentaban un aspecto difuso, carente de los picos bien definidos, característicos de la presencia de restos cristalinos. Además de estas evidencias experimentales, indicadoras de la naturaleza estructural vítrea, el análisis calorimétrico realizado mediante calorímetro de barrido diferencial (DSC), RIGAKU tipo CN8059D2, nos sirvió para confirmar el carácter no cristalino de la muestra. El modo de operación del calorímetro consiste, en calentar con las mismas condiciones y en un mismo horno, una muestra test y otra térmicamente neutra. Cada portamuestras posee un termopar detector de la temperatura, y un calentador interno. Cuando la potencia suministrada por el calentador interno, es idéntica para las

Muestra: $\text{As}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$

Radiación: MoK_α (50KV, 30mA)

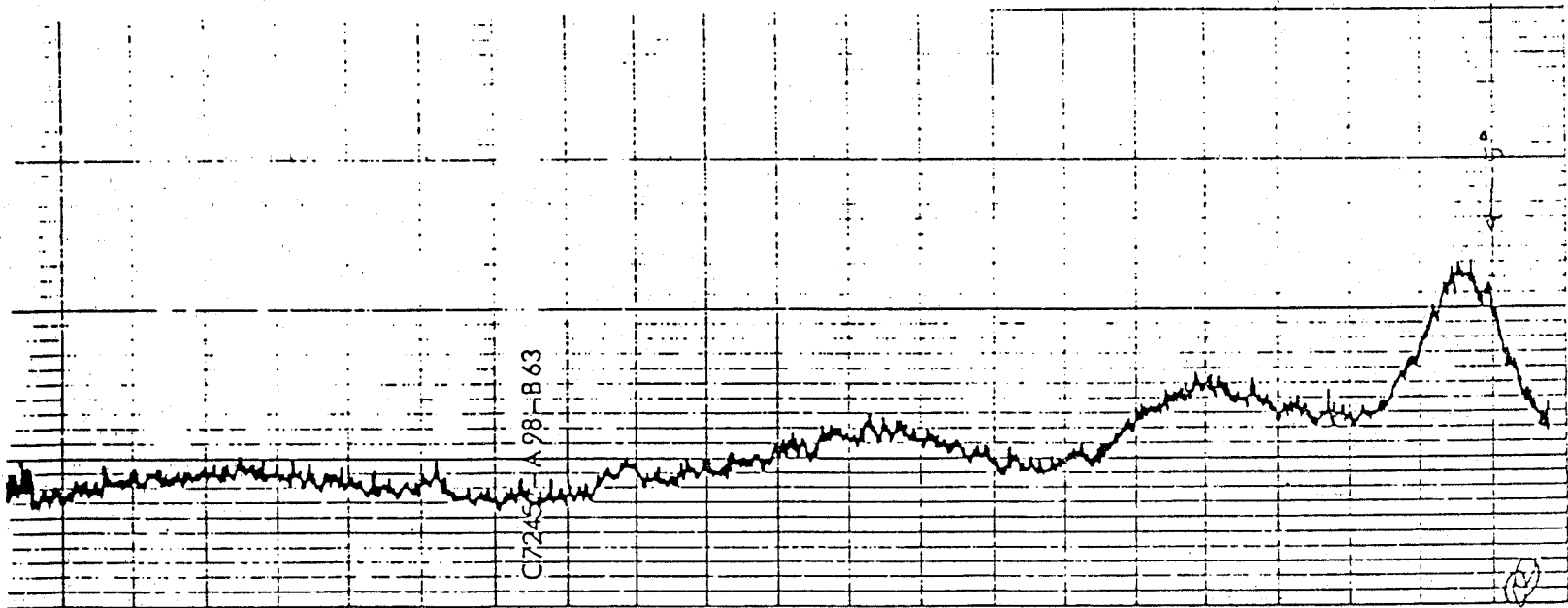


Fig. 3.3 Difractograma correspondiente al análisis con rayos X, de la muestra vítrea $\text{As}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$

dos muestras, no existirá diferencia de temperatura siempre que no suceda ningún cambio térmico en la muestra. Si tiene lugar alguna transformación térmica, el termopar detecta una diferencia de temperatura, que es amplificada y transferida al circuito de compensación, controlando el calentador interno, de tal manera que se anule la diferencia de temperatura. La potencia suministrada al calentador interno, se registra en mcal/s. En la fig. 3.4, se muestra, esquemáticamente, el funcionamiento del DSC.

En la fig. 3.5 aparece uno de los termogramas obtenidos, correspondiente a la composición vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$. En él se observa claramente la transición vítrea, característica de este tipo de sólidos no-cristalinos. La temperatura de transición vítrea, T_g , de la composición $\text{As}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$ es de 99°C , y la de la composición $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ es de 133°C . Por último, indicar que la resistencia eléctrica también constituye una evidencia más, a añadir a las mencionadas, ya que los valores de dicho parámetro depende sensiblemente de la estructura.

Como consecuencia de los análisis de tipo estructural, calorimétrico y eléctrico, llevados a cabo, se puede concluir que las muestras son de naturaleza vítrea, es decir, carentes del orden de largo alcance.

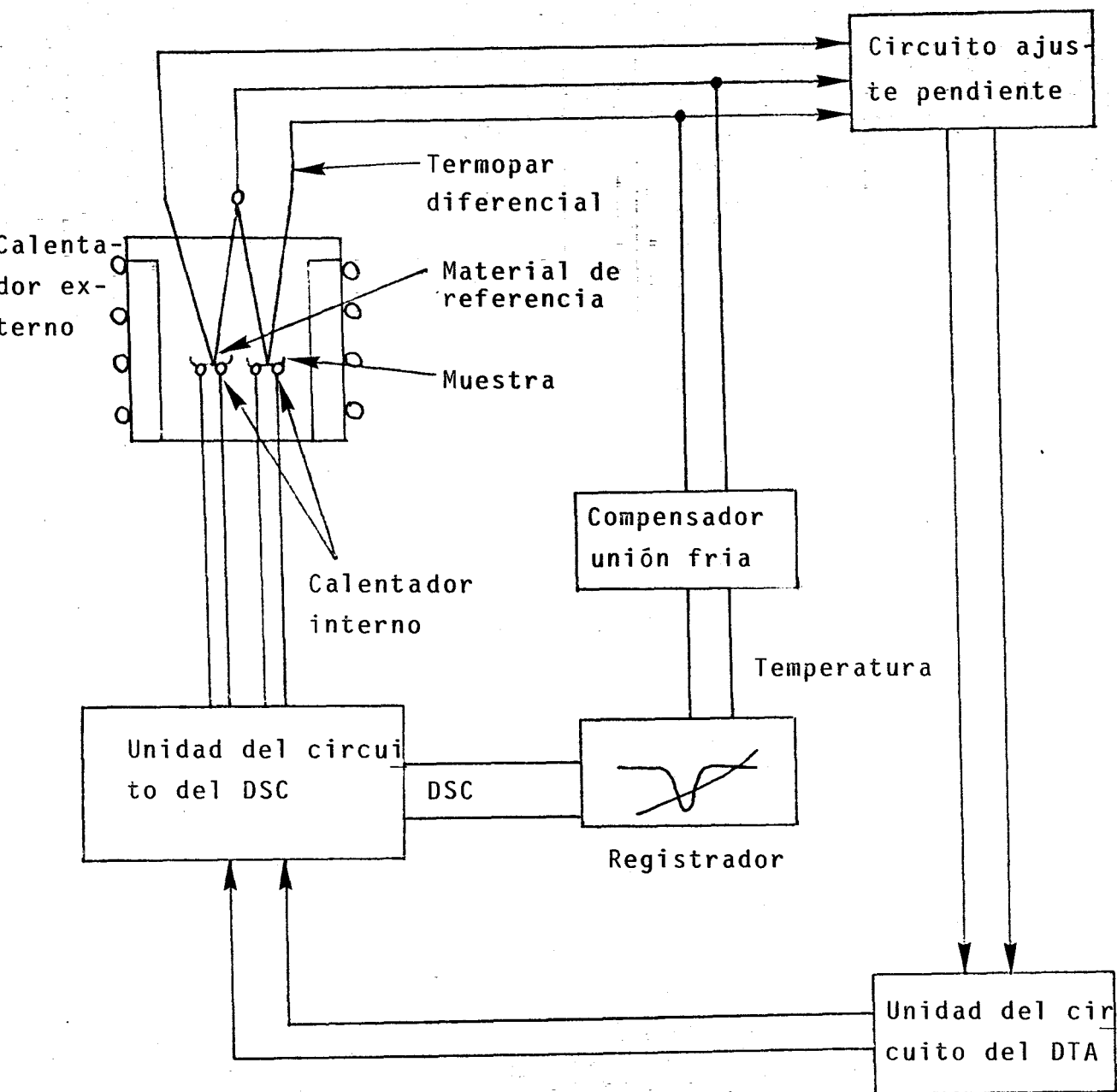


Fig. 3.4 Modo de operación, indicado esquemáticamente, del DSC.

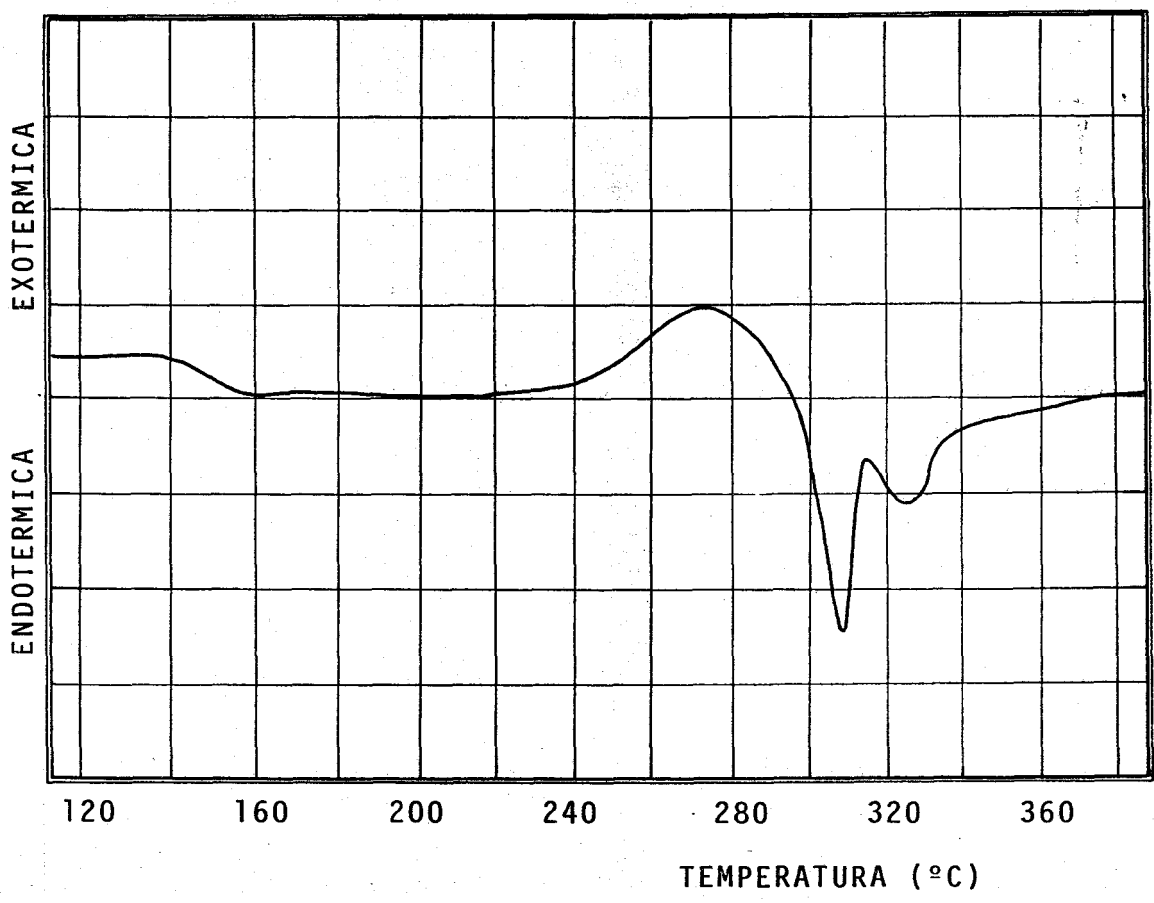


Fig. 3.5 Análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC) del semiconductor amorfo $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, para una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}C/min$. La posición del pico de la curva exotérmica es de, aproximadamente, $270^{\circ}C$.

3.4. ADECUACION DE LAS MUESTRAS PARA LAS MEDIDAS ELECTRICAS.

Una vez obtenido el lingote vítreo, dado que éste presentaba una gran fragilidad y, por consiguiente, no era posible la obtención de finas rodajas, se fragmentó en pequeños trozos, los cuales se embutieron en cemento poliéster. Las bases del cilindro conseguido se lijaron, primeramente, empleando la lija del menor tamaño de grano que se comercializa. Después se realizó la operación de pulido, empleando inicialmente polvo de alúmina (Al_2O_3) de tamaño de grano de $0.3 \mu m$ (tipo α); y posteriormente alúmina de tamaño de grano de $0,05 \mu m$ (tipo γ). El resultado final, tras estas operaciones, fué una muestra con la superficie especular, que permitía unos buenos contactos eléctricos, además de una adecuada visibilidad de todo lo que apareciese en la superficie de la muestra, cuando tuviera lugar el fenómeno de conmutación. Para eliminar cualquier rastro de los materiales del pulido, las superficies se limpiaron con alcohol, de manera que quedaban dispuestas para su utilización.

La elección del cemento poliéster para embutir los fragmentos de material se hizo teniendo en cuenta que presenta endurecimiento rápido, y que soporta temperaturas superiores a los $100^\circ C$, sin manifestar ningún tipo de degradación.

3.5. CONFIGURACIONES ELECTRODICAS

En los experimentos realizados se han empleado tres tipos de configuraciones electródicas, de doble contacto puntual, de cuádruple contacto puntual, y de tipo sandwich. En este tercer tipo tiene una importancia fundamental el espesor de las muestras, habiéndose estudiado en el caso presente aquellas que tienen un gran espesor (del orden del milímetro). La razón por la cual se emplean los tres tipos de configuraciones electródicas mencionados es, la de llevar a cabo un análisis más completo del proceso de conducción eléctrica en las composiciones vítreas en estudio. Más adelante se darán más detalles sobre estos temas.

3.6. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA REALIZACION DE MEDIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS.

3.6.1. Configuración electródica de doble contacto puntual

Vamos a dar una descripción del sistema experimental utilizado para estimular el material, a temperaturas por encima de la ambiente. Se ha dispuesto de un dispositivo (DASEC), tal como el indicado en la figs. 3.6 y 3.7 /29/, al que se le ha incorporado un termopar de Cromel-Alumel, que

DASEC

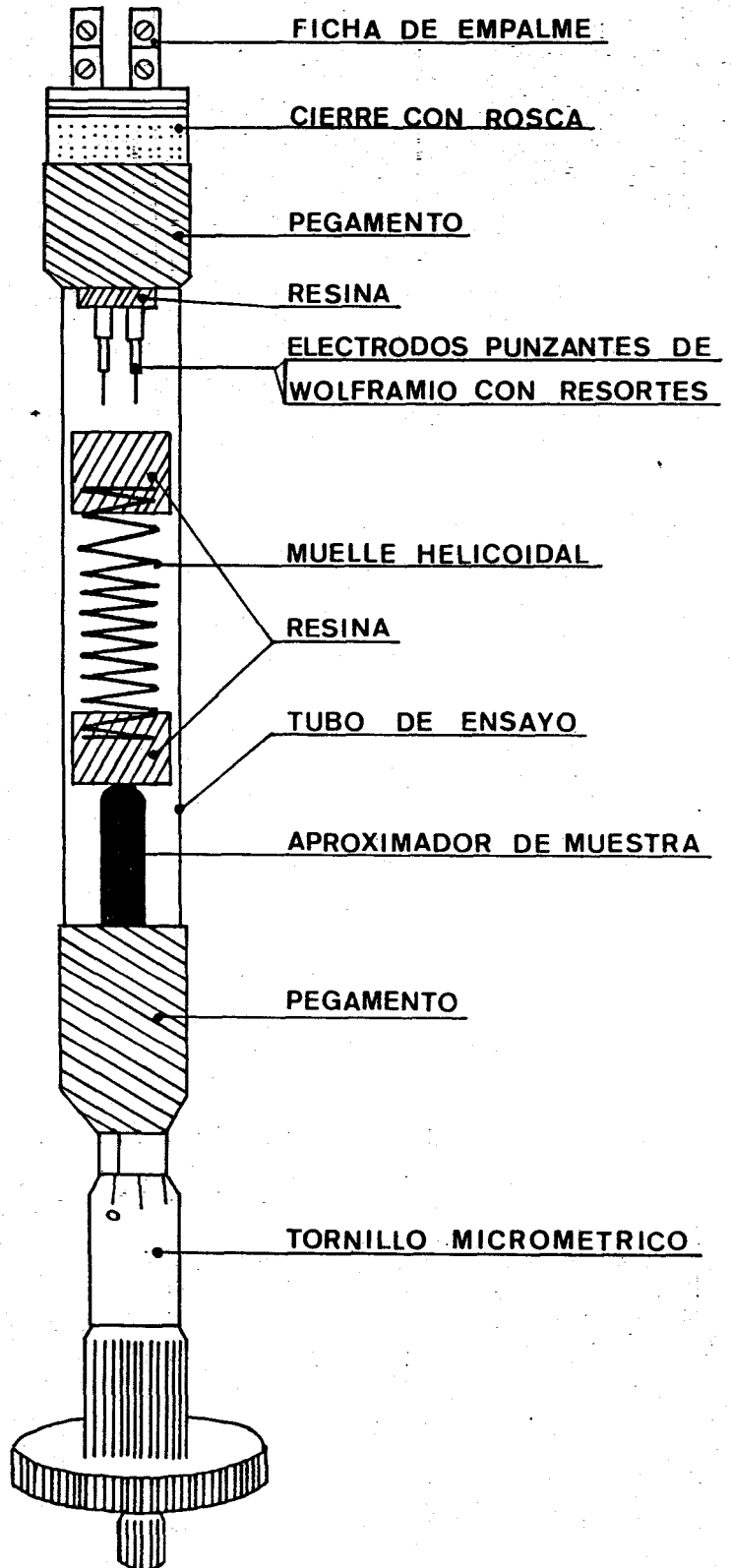
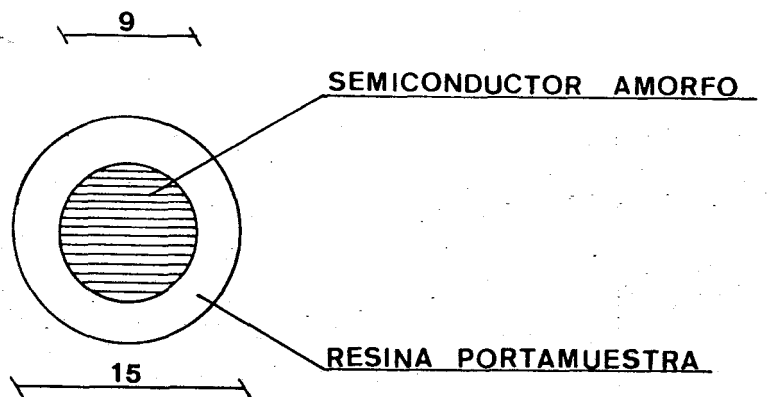
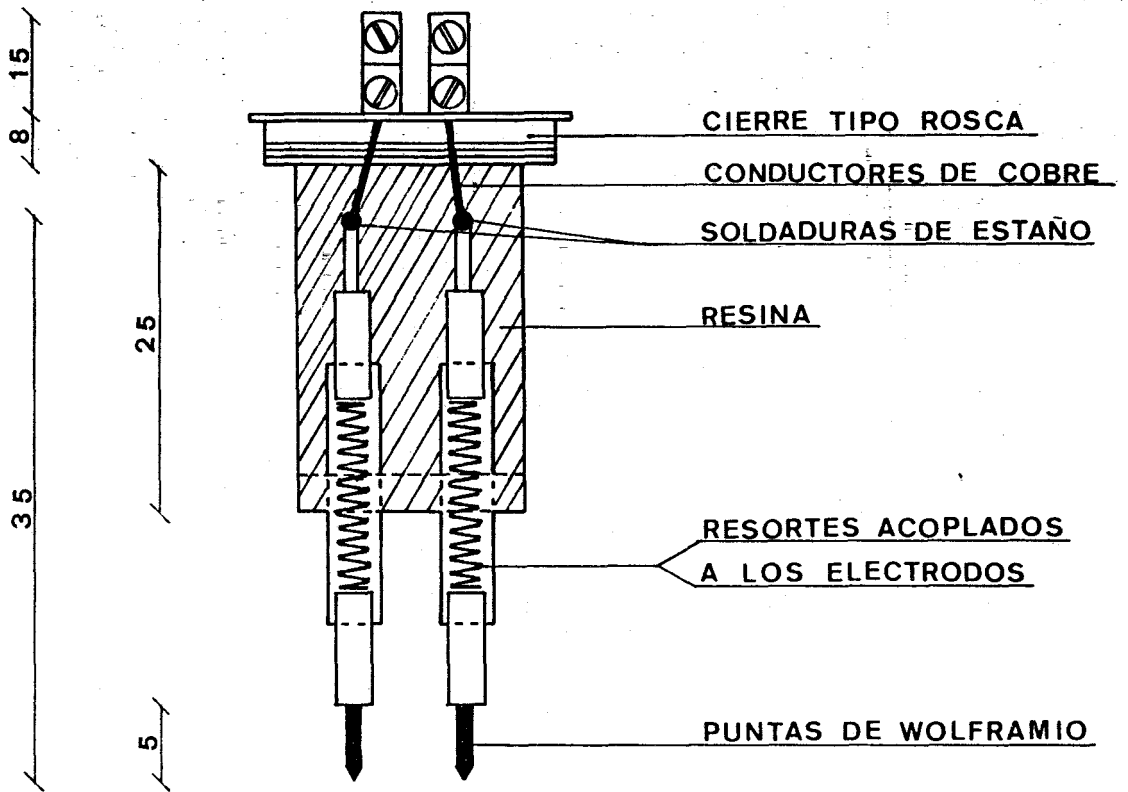


Fig. 3.6 Dispositivo para la aplicación superficial de los estímulos conmutadores (DASEC).

SUJELEC



UNIDADES EN MM.

Fig. 3.7 Detalle del sistema de sujeción de los electrodos (SUJELEC).

se situó muy próximo a la muestra. La introducción de tal termopar, no rompe el hermetismo del dispositivo, que permite contener algún tipo de líquido inerte que impide la oxidación del material, cuando se eleva la temperatura.

Este sistema de electrodos se situó en un horno de forma cilíndrica. Este horno calefactor se construyó arrollando una resistencia de nicron de 52Ω , sobre un vaso Pyrex, y recubriendo con amianto dicha resistencia. La parte superior del vaso va cubierta de lana de vidrio, de manera que permita mantener la temperatura en el interior del horno. El control de la temperatura se realizó mediante la regulación de la alimentación del mismo.

Para analizar la estabilidad del sistema se llevó a cabo una operación de calibrado. El proceso térmico que tiene lugar viene regulado por la conocida ley del enfriamiento de Newton y, que en este caso particular da lugar a la relación

$$\frac{V^2}{R} = h S (T_e - T_a) \quad (3.1)$$

siendo h el coeficiente de transmisión del calor del sistema, S la superficie de la zona de evacuación y T_e la temperatura de equilibrio.

Los resultados experimentales obtenidos, fueron:

V(Voltios)	T _e (°C)
5	22
15	30
21	37
25	44
31	53
35	62
41	77
45	81

Tabla 3.2

Temperaturas de equilibrio correspondientes a las distintas tensiones

De (3.1) se desprende que

$$T_e = \frac{V^2}{LSR} + T_a = CV^2 + T_a \quad (3.2)$$

y por tanto, al representar gráficamente V^2 versus T_e se debe encontrar un comportamiento rectilíneo. En la fig. 3.8, se pone de manifiesto el buen ajuste de los puntos experimentales ($r=0.995$) y, en cierto modo, es una medida del correcto funcionamiento del sistema.

Del análisis de regresión se obtiene que $C = 0.031^\circ\text{CV}^{-2}$ y $T_a = 23^\circ\text{CV}$. Además, sabiendo que $R=52 \Omega$ y

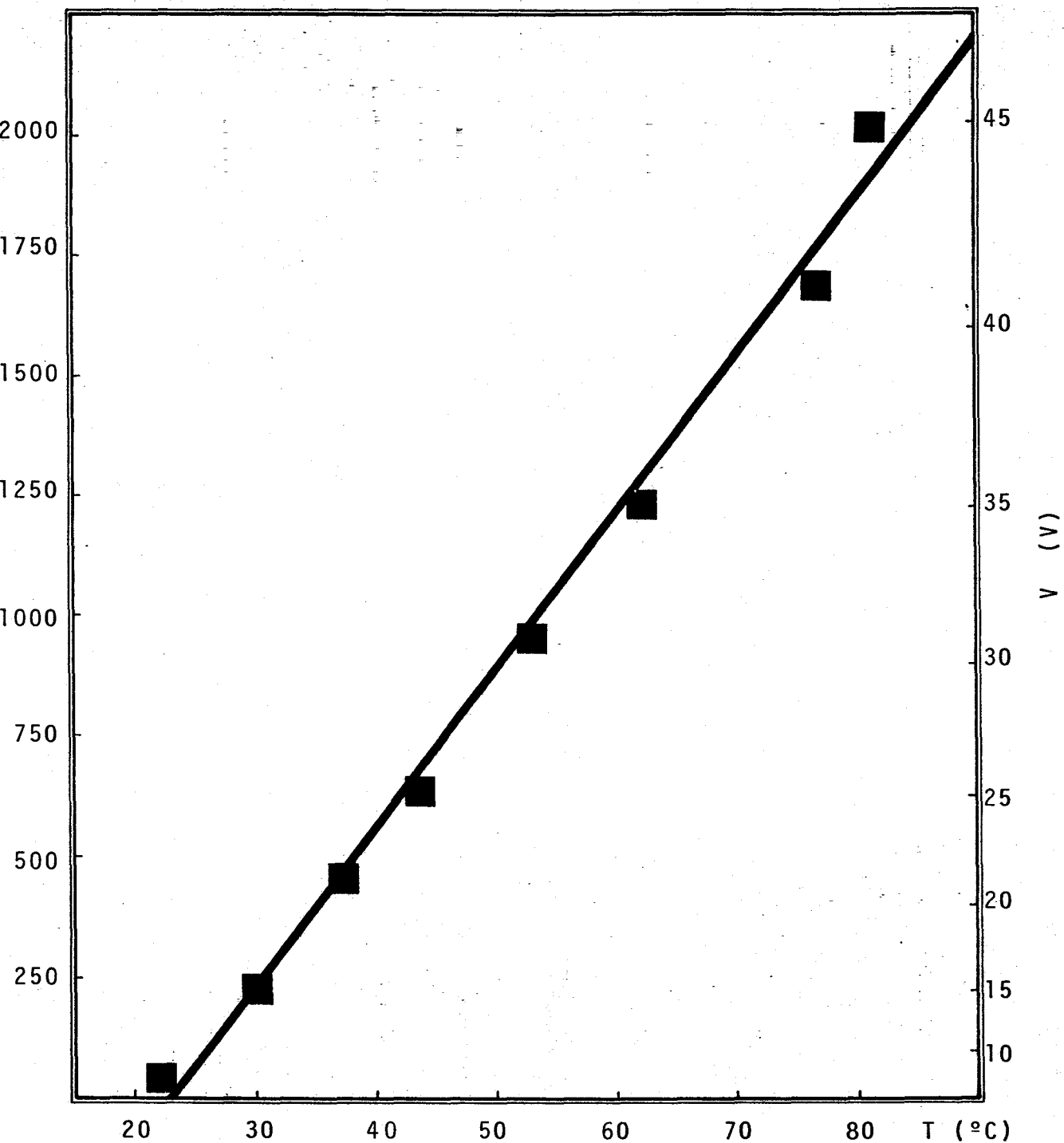


Fig. 3.8 Curva de calibración del horno empleado en la realización de las medidas, con la configuración de doble contacto puntual. En ella se pone de manifiesto, el correcto cumplimiento de la ley de Newton del enfriamiento.

$S=47.8 \text{ cm}^2$, se obtiene un valor para el coeficiente h de $132 \text{ W/m}^2\text{K}$.

En la fig. 3.9 se muestra el conjunto horno y dispositivo empleado para la realización de las medidas. No fué necesario introducir ningún tipo de líquido que evitase la oxidación de las muestras, ya que en el rango de temperaturas analizado no se apreció ningún deterioro de las mismas. También se preparó un desecador para introducir el conjunto, y realizar el vaciado del interior del desecador, para así llevar a cabo todas las medidas en vacío, siendo esta una segunda vía para evitar, en caso de que hubiesen surgido, los problemas de oxidación.

La temperatura se registraba durante toda la experiencia, mediante el termopar de Cromel-Alumel, unido a un registrador PHILIPS modelo PM 8252A y, en todas ellas, se observó que las fluctuaciones de la temperatura eran inferiores a $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Simultáneamente, se registraba la resistencia del material mediante un multímetro (KEITHLEY 177 DMM), constituyendo, ésta, una información que podía confirmar la estabilidad de la temperatura, pues la conductividad eléctrica de estos materiales presenta una elevada sensibilidad con la temperatura.

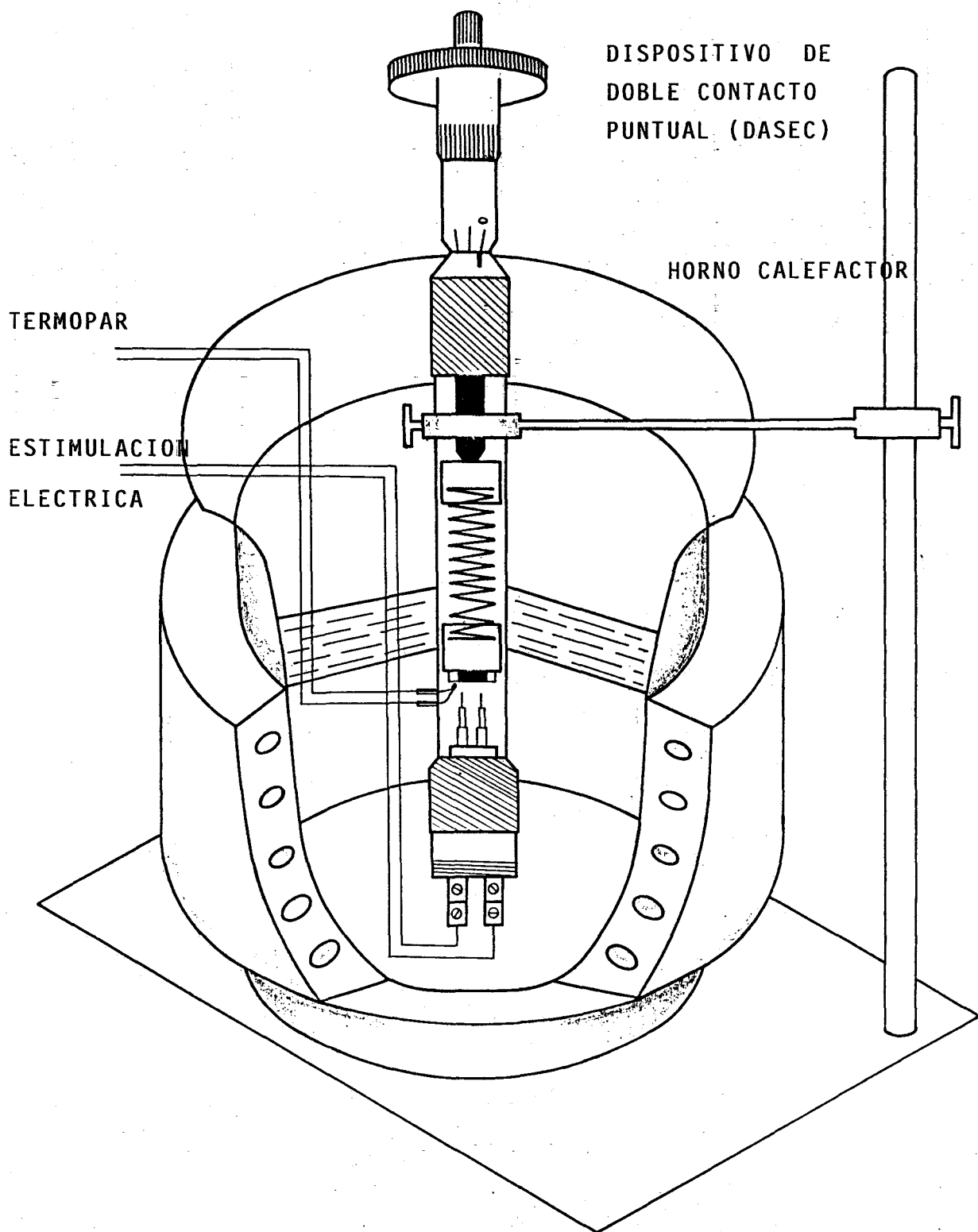


Fig. 3.9 Sistema de medida de los diferentes parámetros eléctricos, a diferentes temperaturas, con la configuración electrónica de doble contacto puntual. Se ha hecho uso de un horno adaptado al DASEC.

3.6.2. Configuración electródica tipo sandwich

El dispositivo tipo sandwich aparece en la fig. 3.10 y, consta de las siguientes partes:

- a) Muestra de material vítreo, propiamente dicho.
- b) Recubrimiento de cemento poliéster que rodea al material amorfo, y éste es un aislante eléctrico y térmico.
- c) Electrodo de cobre, que no se aplica directamente al amorfo, sino que entre los electrodos y el material se pone plata coloidal, cuya función es la de asegurar un buen contacto eléctrico.

En nuestro caso las dimensiones del dispositivo se debían adecuar al portamuestras del calorímetro diferencial de barrido, puesto que utilizamos este sistema de calentamiento y control de temperatura. Esta forma de utilizar este aparato es muy atípica, pero, como veremos, ha resultado ser de gran utilidad. Así, el calorímetro también se puede utilizar para evaluar la cantidad de calor que se desprende en el dispositivo cuando la muestra se excita eléctricamente.

En la fig. 3.11 se muestra el dispositivo colocado dentro del recipiente portamuestras del calorímetro. Los cables utilizados son de pequeño diámetro (0.10 mm), aunque suficientes para soportar la potencia requerida. Para impe-

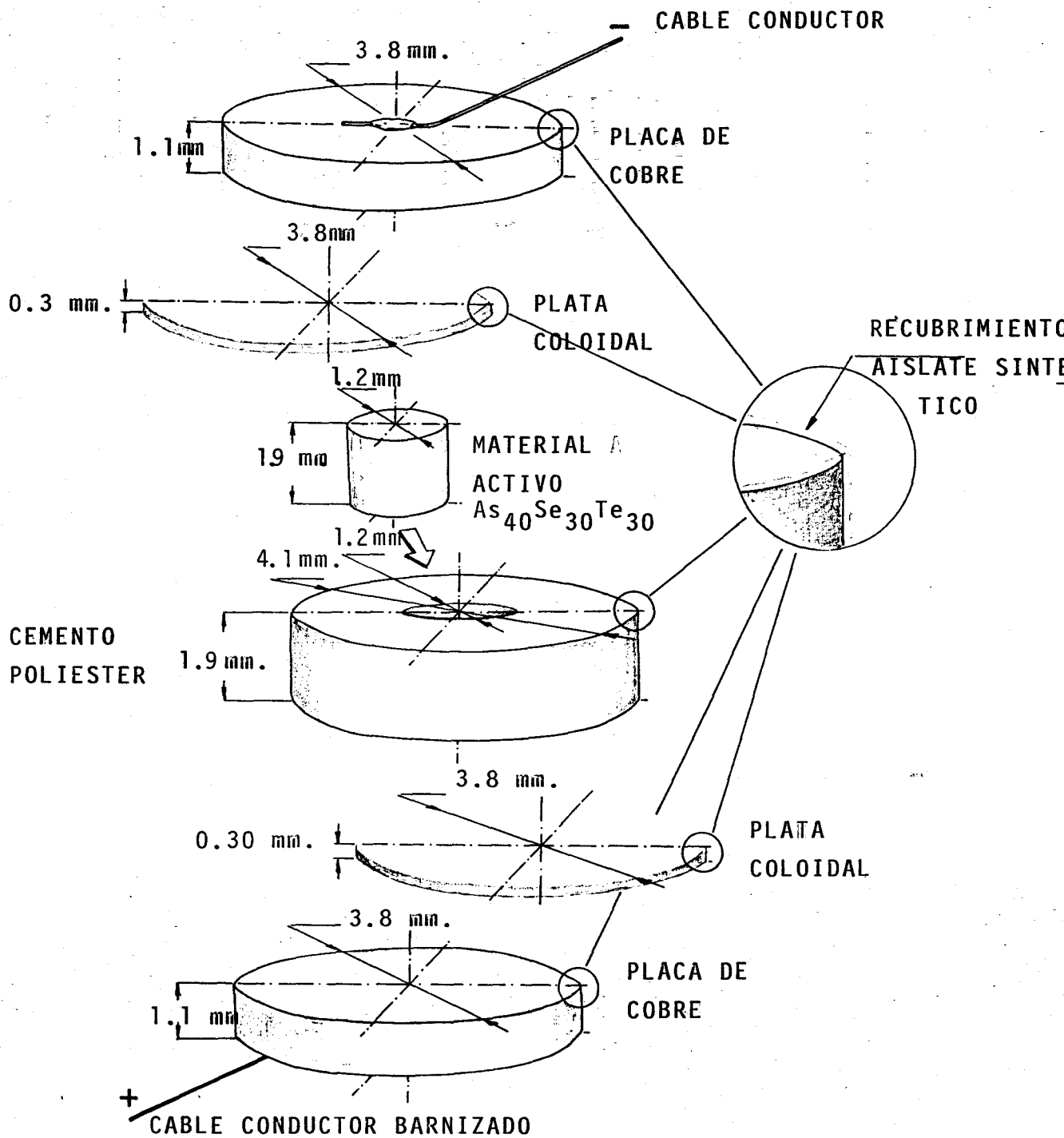


Fig. 3.10 Vista del dispositivo tipo sandwich constituido por una muestra vítrea de gran espesor.

DISPOSITIVO TIPO SANDWICH CONTENIENDO
LA MUESTRA VITREA

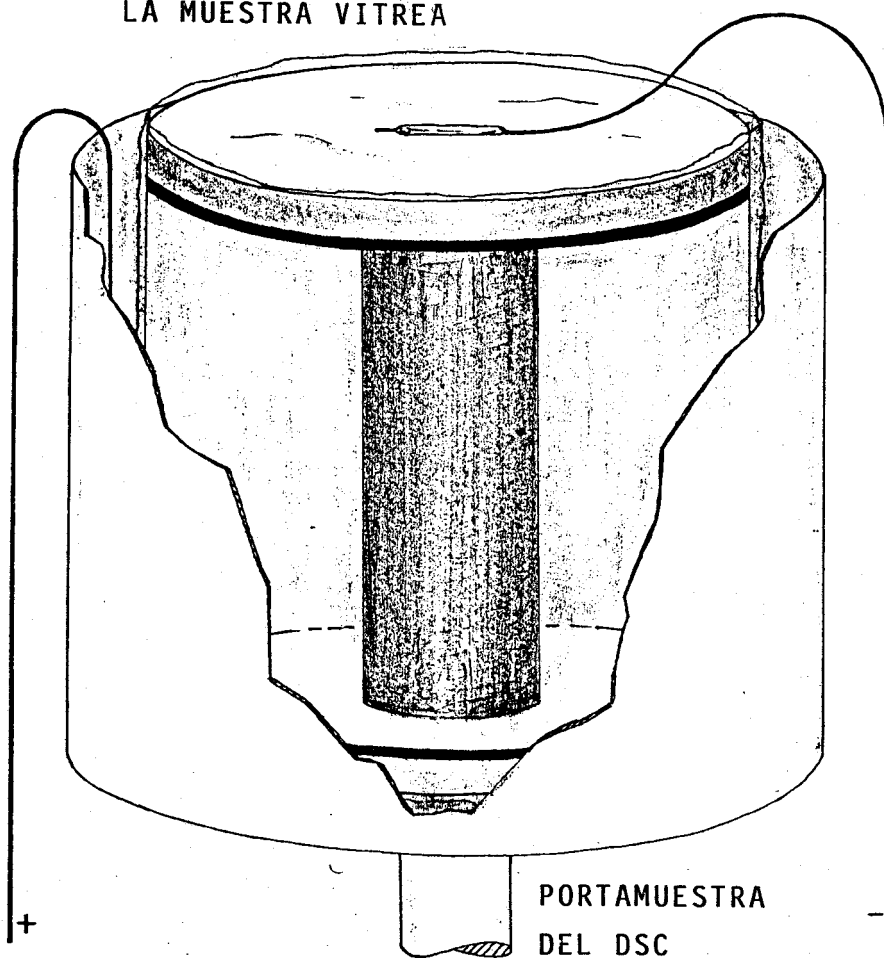


Fig. 3.11 Dispositivo tipo sandwich colocado en el recipiente calorimétrico (DSC), para la realización de las medidas eléctricas, a diferentes temperaturas. Tanto el recipiente como el dispositivo estaban recubiertos de una delgada capa aislante, para que no tengan lugar fugas de corriente.

dir fugas eléctricas a través del calorímetro, el dispositivo se recubrió de una muy fina capa de barniz aislante.

3.7. METODO DE MEDIDA DE LOS PARAMETROS ELECTRICOS

Una vez que se conseguía la estabilización del horno, a la temperatura deseada, y la de la resistencia eléctrica (asegurándonos así que nos encontrábamos en un estado estacionario), se procedía al estudio de la resistencia del material, a partir de las características I-V, y empleando pequeños voltajes. De esta manera el calentamiento Joule en la muestra por efecto de la medida era despreciable y, los efectos no-ohmicos, previsibles en estos materiales, podían ignorarse. La resistencia más elevada que puede medirse, con el multímetro de que disponíamos, es de $20\text{ M}\Omega$, y cuando se miden resistencias más elevadas, se añade a dichas resistencias otra colocada en paralelo, del orden de $20\text{ M}\Omega$, de manera que la resistencia de la asociación se mide con el mencionado multímetro, y a partir de ella se puede obtener la de la muestra.

También se estudiaban las características corriente-voltaje en el estado OFF, completas, aplicándose para ello pulsos de tensión de amplitud creciente, y con una duración

que permitiera el estudio de la dependencia temporal de la corriente eléctrica. La tensión aplicada se elevaba hasta que se presentaba el primer indicio de conmutación, dándose por finalizado el estudio en ese valor de la tensión. El circuito empleado para la estimulación eléctrica del material aparece esquematizado en la fig. 3.12. En el mismo se observa un interruptor múltiple que permite la lectura de la resistencia eléctrica, inmediatamente después de habersele aplicado el pulso de tensión a la muestra. Ello permite analizar el proceso de enfriamiento del material, después de haber estado sometido a una excitación eléctrica, siendo de gran importancia para encontrar la frecuencia óptima en la aplicación de los pulsos. Además, el circuito se ha diseñado de forma que, en la medida de lo posible, el ruido eléctrico sea mínimo, pues en caso contrario, haría muy difíciles las medidas.

El tiempo entre excitaciones, era el necesario para que la muestra recuperase la temperatura de partida, lo que se comprobaba midiendo la resistencia eléctrica. Es decir, solamente cuando se alcanzaba la resistencia correspondiente a la temperatura de la experiencia, admitimos que estamos en condiciones de realizar una nueva medida.

Otro parámetro eléctrico fundamental, a medir, es la tensión umbral, medida que se realizó, siguiendo lo que llamamos

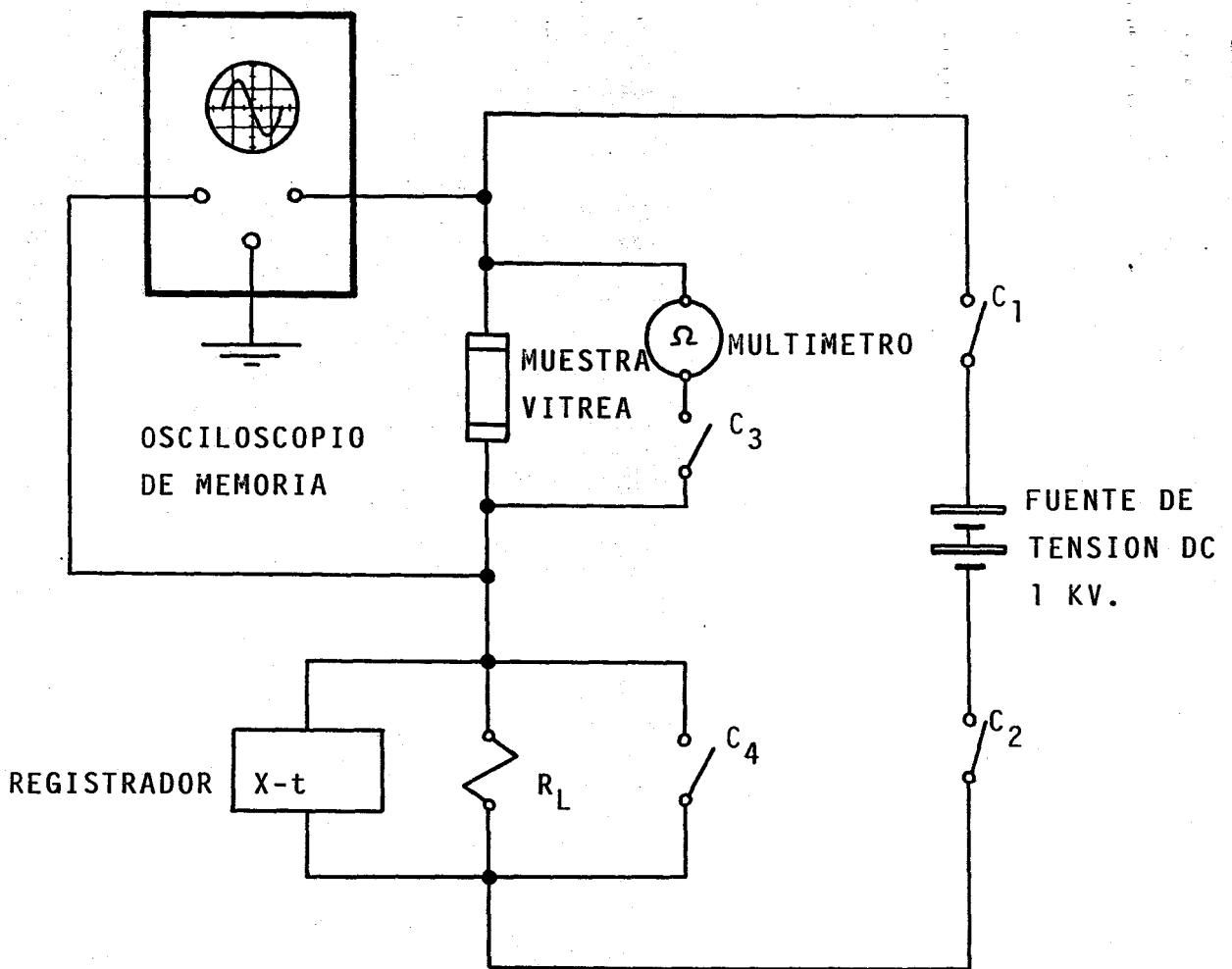


Fig. 3.12 Circuito empleado para la estimulación eléctrica de las muestras en estudio.

el "criterio del minuto", a saber, buscando el voltaje mínimo en el que la muestra conmuta, dentro de un período de un minuto de estimulación eléctrica. Esta es una primera información muy orientativa, pero no es totalmente rigurosa, ya que se define la tensión umbral, como aquella a la que le corresponde un tiempo de retardo infinito, y ésta, evidentemente, hay que determinarla por otro procedimiento.

La determinación de los tiempos de retardo asociados a las diferentes tensiones aplicadas se realizó de dos maneras diferentes. La primera fue la que hasta ese momento se había seguido en el departamento, que consistía en aplicar la tensión y esperar a que la muestra alcanzara el estado ON, invalidando esa zona del material, ya que dicha zona había sufrido alteraciones, como consecuencia del proceso. Por tanto, obligaba al cambio de posición de los electrodos, con toda la dificultad que supone la correcta reproductibilidad de los contactos eléctricos, aún disponiendo de un dispositivo con un sistema de regulación de la presión de contacto.

La segunda consiste en truncar el proceso de elevación de la corriente eléctrica, cuando dI/dt es lo suficientemente grande, como para que no se cometan errores apreciables en la medida del tiempo de retardo. Es decir, el período de tiempo que falta para que tenga lugar, realmente, la

conmutación es irrelevante frente al tiempo de retardo. Por consiguiente, este método no introduce graves errores, y ofrece la ventaja importante de realizar todas las medidas, con un mismo contacto eléctrico, y por tanto no falsea las medidas por la falta de reproductibilidad. A partir de los valores obtenidos en las medidas de los tiempos de retardo, se determina de manera exacta el valor de la tensión umbral (esto se tratará con detalle en el siguiente capítulo).

Los instrumentos que se emplean para la medida de los tiempos de retardo son: osciloscopio TRIO, modelo MS-1650B, y registrador HP X-t modelo 7010B. En algunas ocasiones, cuando los tiempos a medir eran elevados, se empleaba un cronómetro manual, como medida complementaria.

3.8. ANALISIS COMPOSICIONAL DE LAS MUESTRAS MEDIANTE LA TECNICA EDAX

Para estudiar la composición final de la muestra obtenida experimentalmente, es decir, para disipar cualquier duda acerca de su homogeneidad, se ha empleado la espectrometría de rayos X. El empleo de esta técnica, en cierto modo, nos proporciona una evidencia, adicional, de la validez del método seguido en la fabricación de estos materiales vítreos.

Esta técnica se fundamenta en el hecho de que, cuando los átomos en una muestra son bombardeados con fotones de alta energía, como por ejemplo los rayos X, la energía de estos fotones es parcialmente transferida a los átomos, excitando a los electrones ligados al átomo. La vacante electrónica creada en el átomo puede ser ocupada por otro electrón, liberando un fotón de rayos X. La energía de este fotón es, exactamente, la diferencia entre las energías correspondientes al nivel inicial, es decir, de donde partió el electrón y, el nivel final en el que se ubica, por tanto, midiendo esta energía, es posible determinar la naturaleza del átomo excitado.

En la fig. 3.13 se esquematiza el funcionamiento de un espectrómetro EDAX (análisis de la dispersión de energía de rayos X).

Los rayos X que se desprenden de la muestra, interactúan con un detector (cristal de Si puro), originando la ionización de los átomos de Silicio, y por consiguiente, dando lugar a la creación de electrones libres. Estos son acelerados y, posteriormente, integrados, mediante un preamplificador FET. Para la reducción del ruido electrónico, tanto el transistor de efecto de campo, como el detector, se enfrían a la temperatura del nitrógeno líquido.

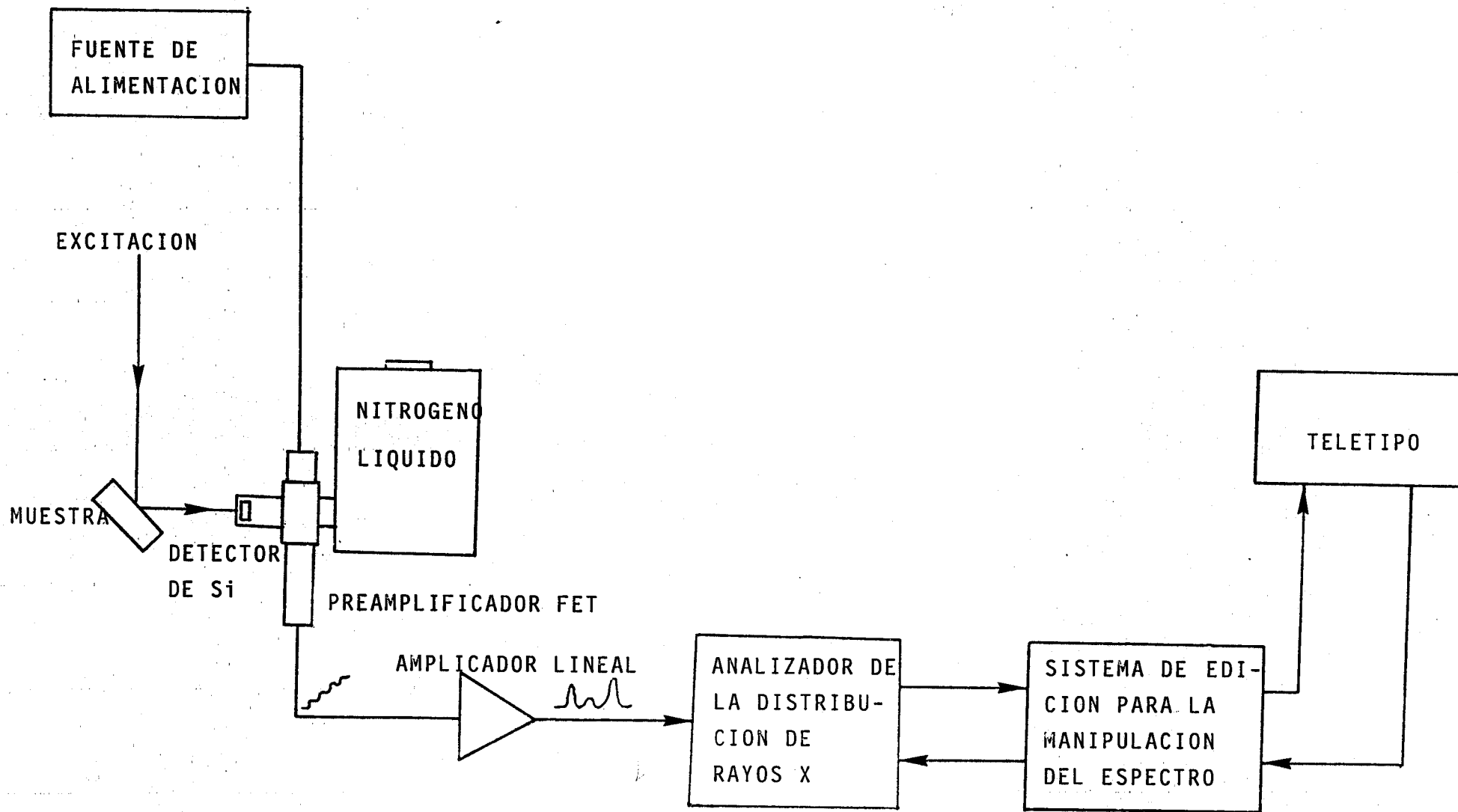


Fig. 3.13 Diagrama de bloque del sistema EDAX.

Finalmente, mediante este procedimiento se obtiene un espectro, que muestra el número de cuentas, correspondiente a la energía del fotón de rayos X. Los resultados obtenidos con esta técnica, en el caso presente, se tratan con detalle en el apartado 4.12.

En definitiva, al emplear la técnica EDAX como método de análisis elemental, se ha revelado, que la técnica de preparación de las muestras utilizado, garantiza un adecuado grado de homogeneización en el lingote vítreo, ya que las diferencias composicionales encontradas, han sido poco significativas.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

"La teoría de la ruptura térmica, es particularmente atractiva, a causa de que es independiente del tipo de mecanismo de conducción del material, siendo necesaria, únicamente, la información concerniente a la capacidad calorífica, y al mecanismo de conducción del calor, además de la dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica".

H. Fritzsche y S.R. Ovshinsky; Journal of Non-Crystalline Solids 4(1970) 464.

4.1. CARACTERISTICAS CORRIENTE-VOLTAJE EN EL ESTADO OFF

Para establecer el mecanismo de conducción, cuando se aplican campos elevados, es necesario conocer experimentalmente las características I-V, excluyendo los efectos de autocalentamiento. No puede suponerse que realizando las medidas, utilizando pulsos de corta duración, se eliminan tales efectos de calentamiento y, contrariamente, se aplican pulsos de gran duración con objeto de determinar, entre otras magnitudes, el incremento de la corriente, durante la aplicación del pulso.

En la fig. 4.1 aparece, de forma esquemática, el pulso de corriente para un voltaje próximo al voltaje umbral, indicándose también, el incremento de la corriente causado por el efecto Joule. Las características I-V, a las diferentes temperaturas a que se han llevado a cabo las experiencias, con las distintas configuraciones electródicas y las dos composiciones en estudio, en una escala lineal, aparecen en las figs. 4.2, 4.3 y 4.4. De ellas se desprende, que en el caso de pequeños voltajes la conducción es óhmica, pero cuando el voltaje se eleva, tiene lugar una dependencia no-lineal. Los modelos funcionales, correspondientes a la zona no-lineal, que aparecen en la literatura son, entre otros:

a) $I \propto \exp(V)$. Observado en los dispositivos conmutadores Ovo-

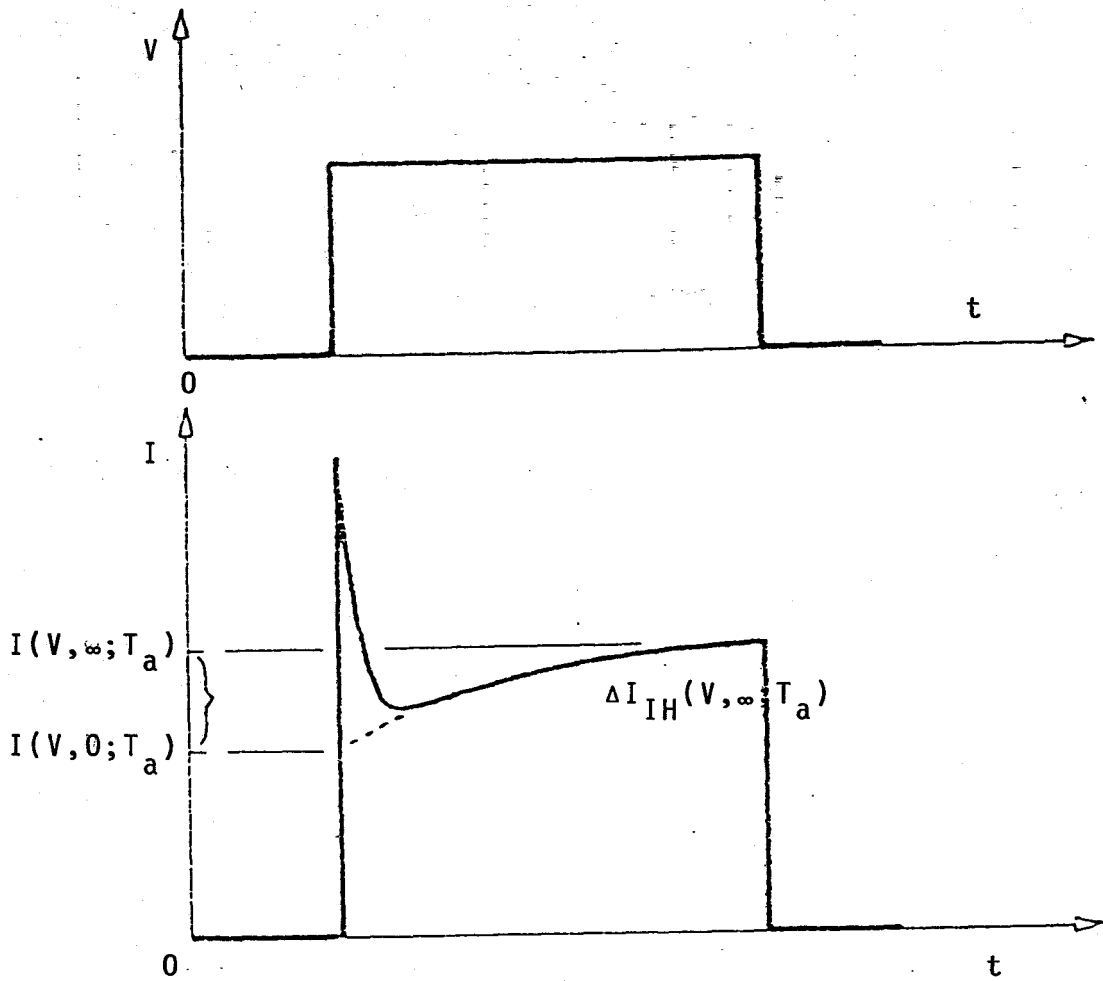


Fig. 4.1 Representación esquemática de la tensión aplicada a la muestra, y de la respuesta de ésta, es decir, I la intensidad de corriente.

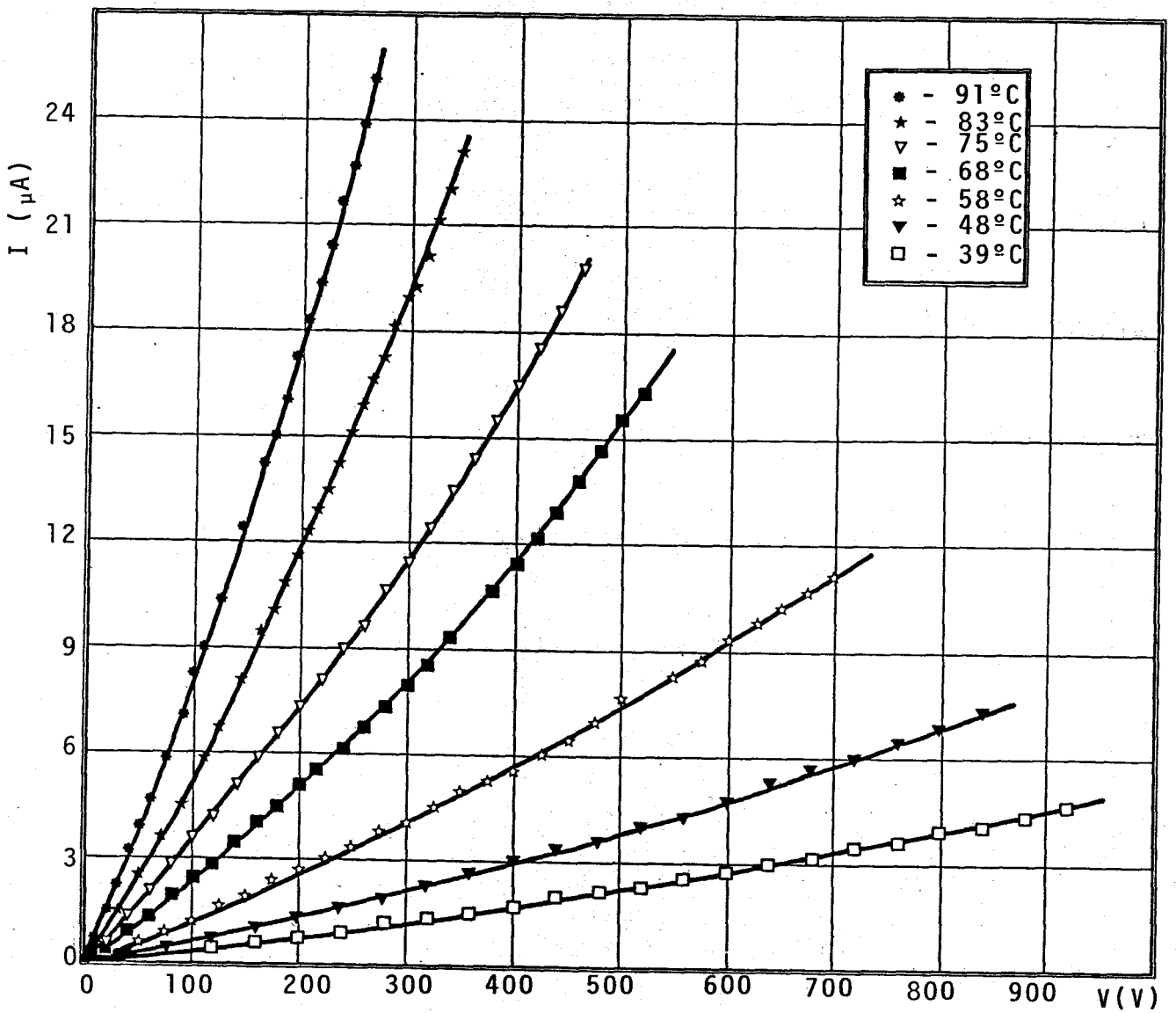


Fig. 4.2 Características corriente-voltaje, frente a la temperatura, en el estado OFF, para la muestra vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, con configuración electródica de doble contacto puntual.

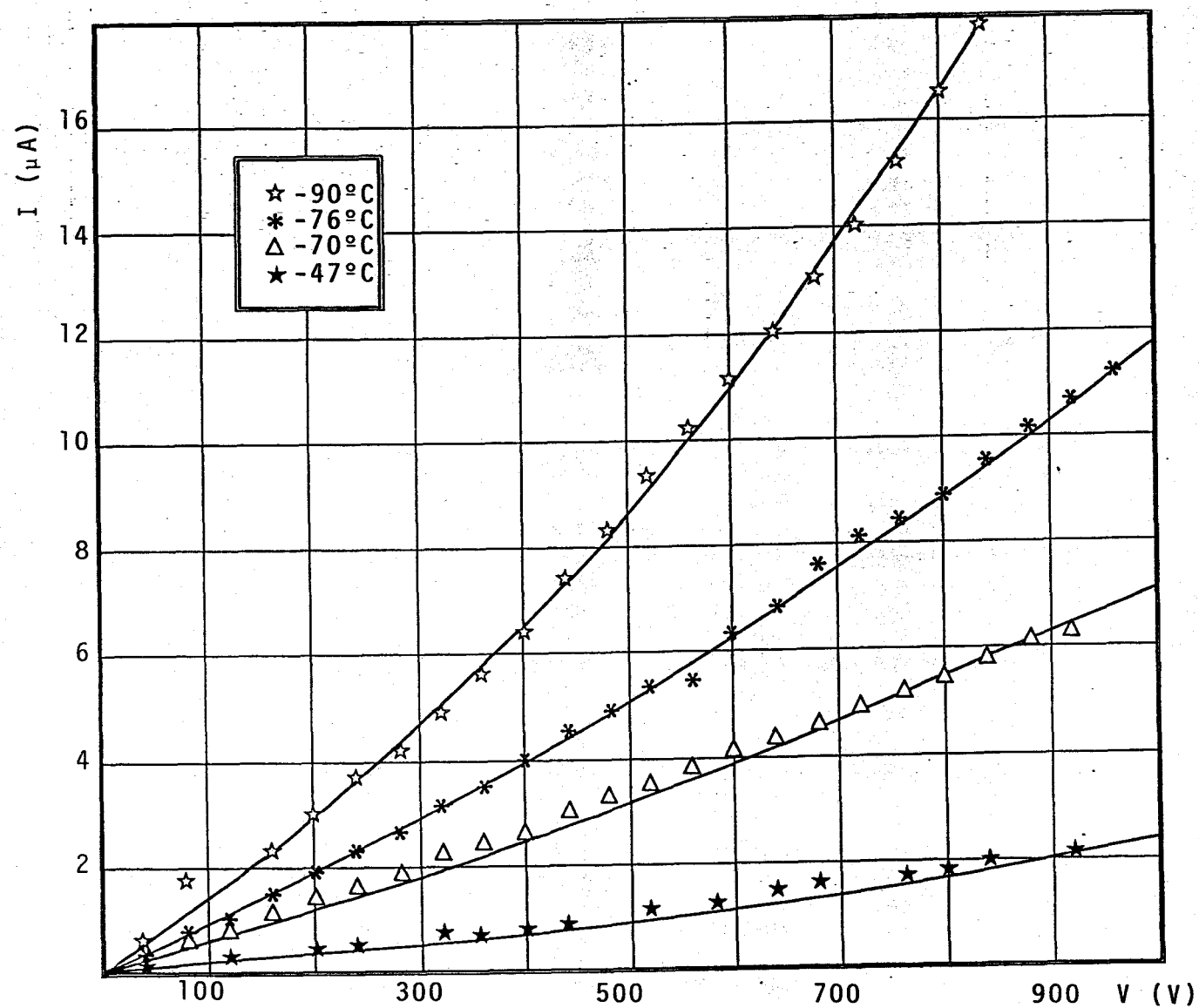


Fig. 4.3 Características I-V, en el estado OFF, y a distintas temperaturas, de la muestra vítrea $As_{20}Se_{50}Te_{30}$, con configuración electrónica de doble contacto puntual.

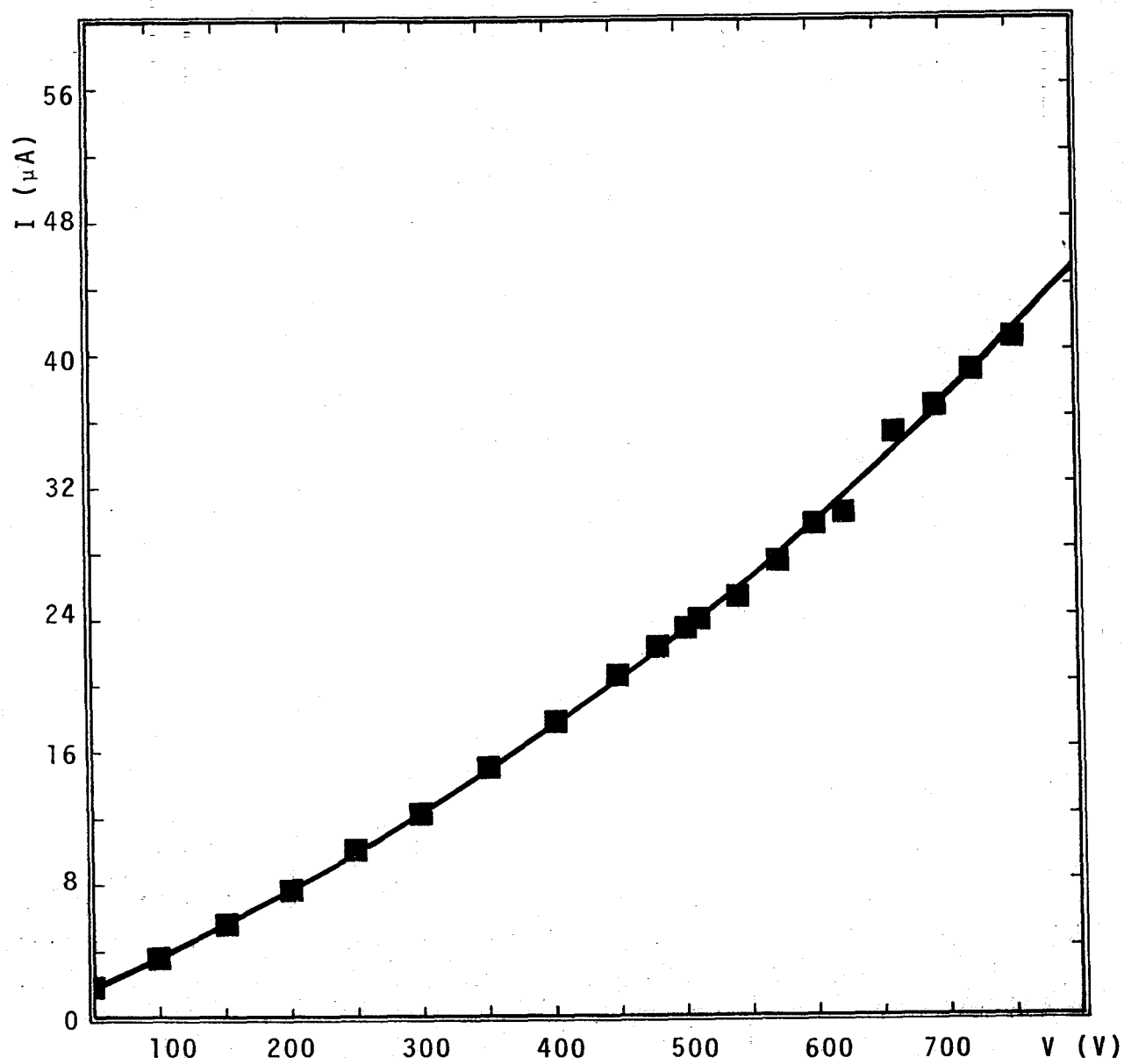


Fig. 4.4 Características I-V, en el estado OFF, para la composición vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ con configuración electródica sandwich. La temperatura a la que corresponden estos valores es de 28°C .

nic (tecnología creada por S.R. Ovshinsky y su grupo /6/, basándose en materiales vítreos), por Walsh et al. /30/. En este trabajo, no queda claro si se eliminan los efectos térmicos o no, y se ha demostrado /31/ que este tipo de comportamiento, lo exhiben aquellas muestras en las que estos efectos son relevantes.

- b) $I \propto \exp(\sqrt{V})$. Característico de un mecanismo tipo Poole-Frenkel, o una emisión Schottky, observado por Müller et al. /32/ en amorfos de selenio y, por Croitoru et al. /33/ en aleaciones de As, Te, Ge y Si.

Otras dependencias de interés, son las de las corrientes limitadas por carga espacial, debidas a la presencia de niveles de trampas, localizados en la banda prohibida. Las más importantes, en este caso son:

- c) $I \propto V \exp(cV)$. Corresponde a una distribución uniforme de niveles de trampas (Hartke /34/).
- d) $I \propto V^n$. Este tipo se asocia, a una distribución exponencial de niveles de trampas (Lanyon /35/).
- e) $I \propto V^2/d^3$. Caso de un solo nivel de trampas (Viskakas et al. /36/).

En nuestro estudio se ha encontrado una dependencia funcional, como la señalada en el apartado c). Por tanto,

de acuerdo con lo indicado, nos encontramos un reparto uniforme de los niveles de trampas, cuya densidad se indicará, y contrastará, con los señalados por otros autores. Esta dependencia, se puede escribir en función de la conductancia eléctrica G , de la siguiente manera:

$$G = \frac{I}{V} = G_0 \exp(V/V_0) \quad (4.1)$$

donde G_0 es la conductancia a campo cero. En la fig. 4.5, se muestran algunos resultados experimentales, correspondientes a la configuración electródica de doble contacto puntual, y normalizados a las diferentes temperaturas estudiadas, siguiendo el modelo señalado mediante la ecuación (4.1). En el vértice superior izquierdo aparecen, a modo de ilustración, los datos de G y V , sin normalizar, correspondientes a la temperatura de 83°C .

Los datos de la fig. 4.5, pertenecen a la composición vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, y los de la composición $\text{As}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$, se muestran en la fig. 4.6, en la que se han insertado los resultados, sin normalizar, correspondientes a 90°C .

Con la configuración tipo sandwich, se ha encontrado un comportamiento similar, al observado en el sistema de doble contacto puntual. En la fig. 4.7, se muestran los re-

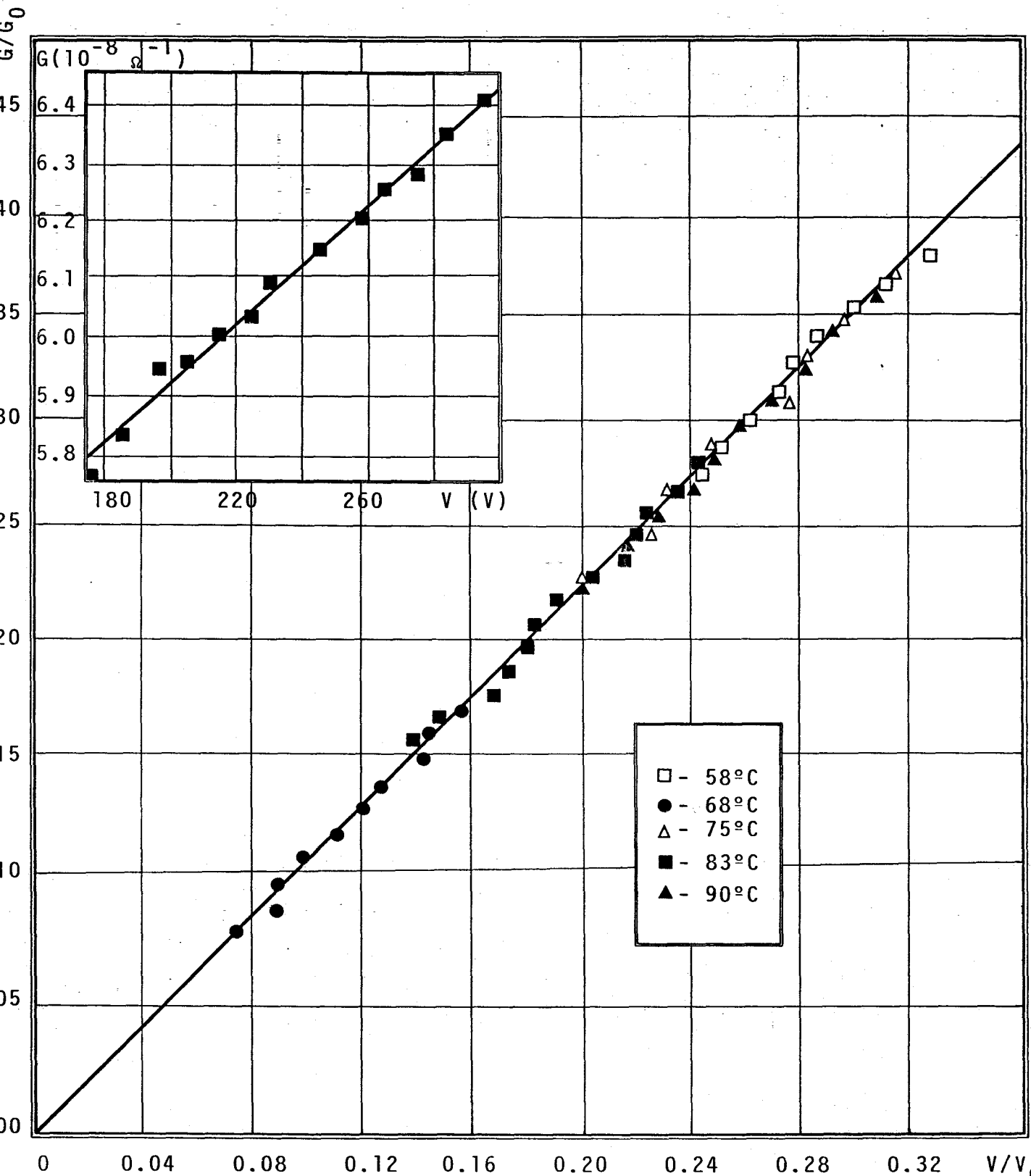


Fig. 4.5 Conductancia normalizada G/G_0 , frente al voltaje normalizado V/V_0 , a diferentes temperaturas, para la composición vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$. También se presenta la conductancia frente al voltaje, correspondiente a 83°C.

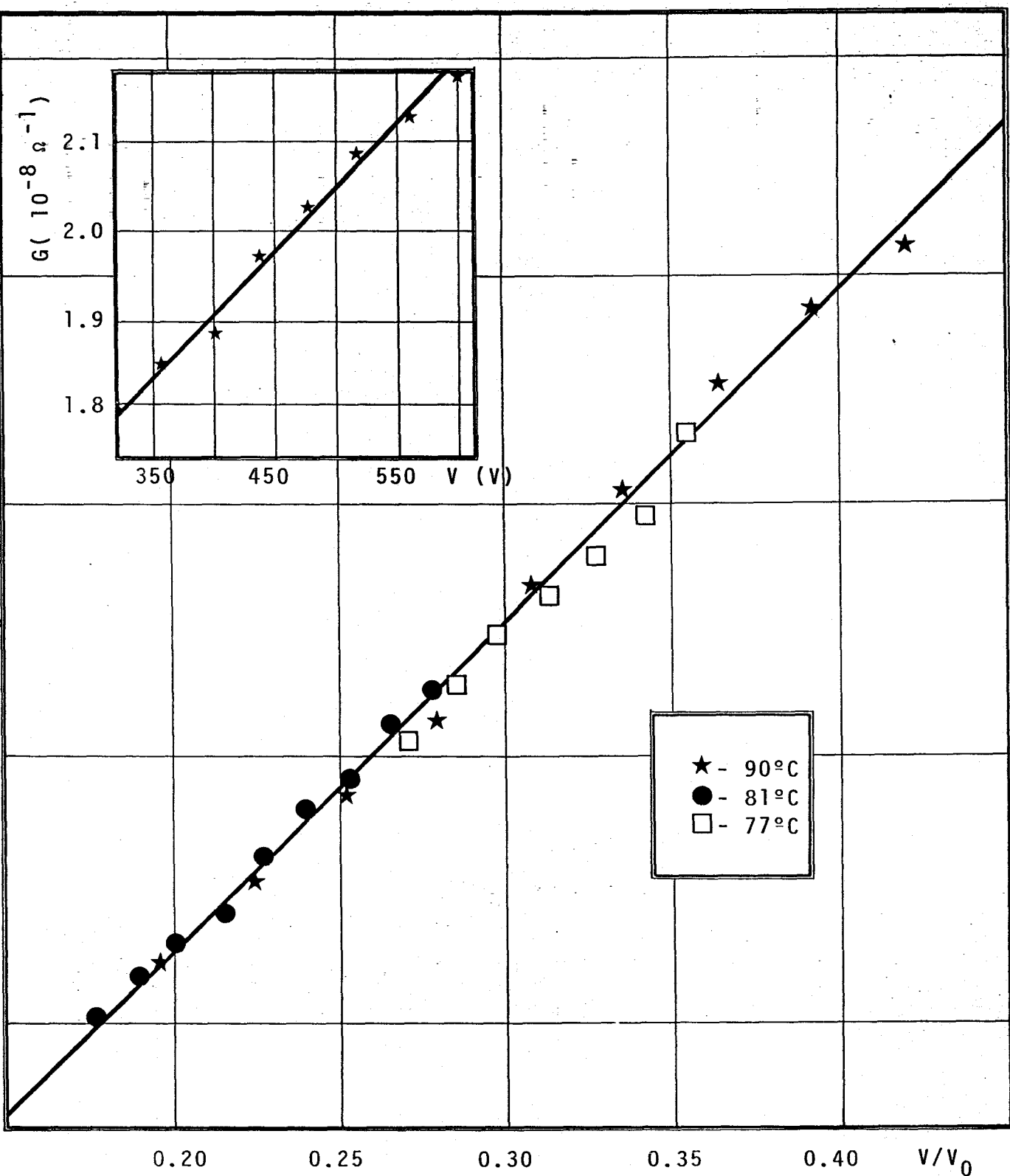


Fig. 4.6 Conductancia normalizada G/G_0 , frente al voltaje normalizado V/V_0 , a diferentes temperaturas, para la composición vítrea $As_{20}Se_{50}Te_3$. También aparece insertada la conductancia frente al voltaje, correspondiente a 90°C.

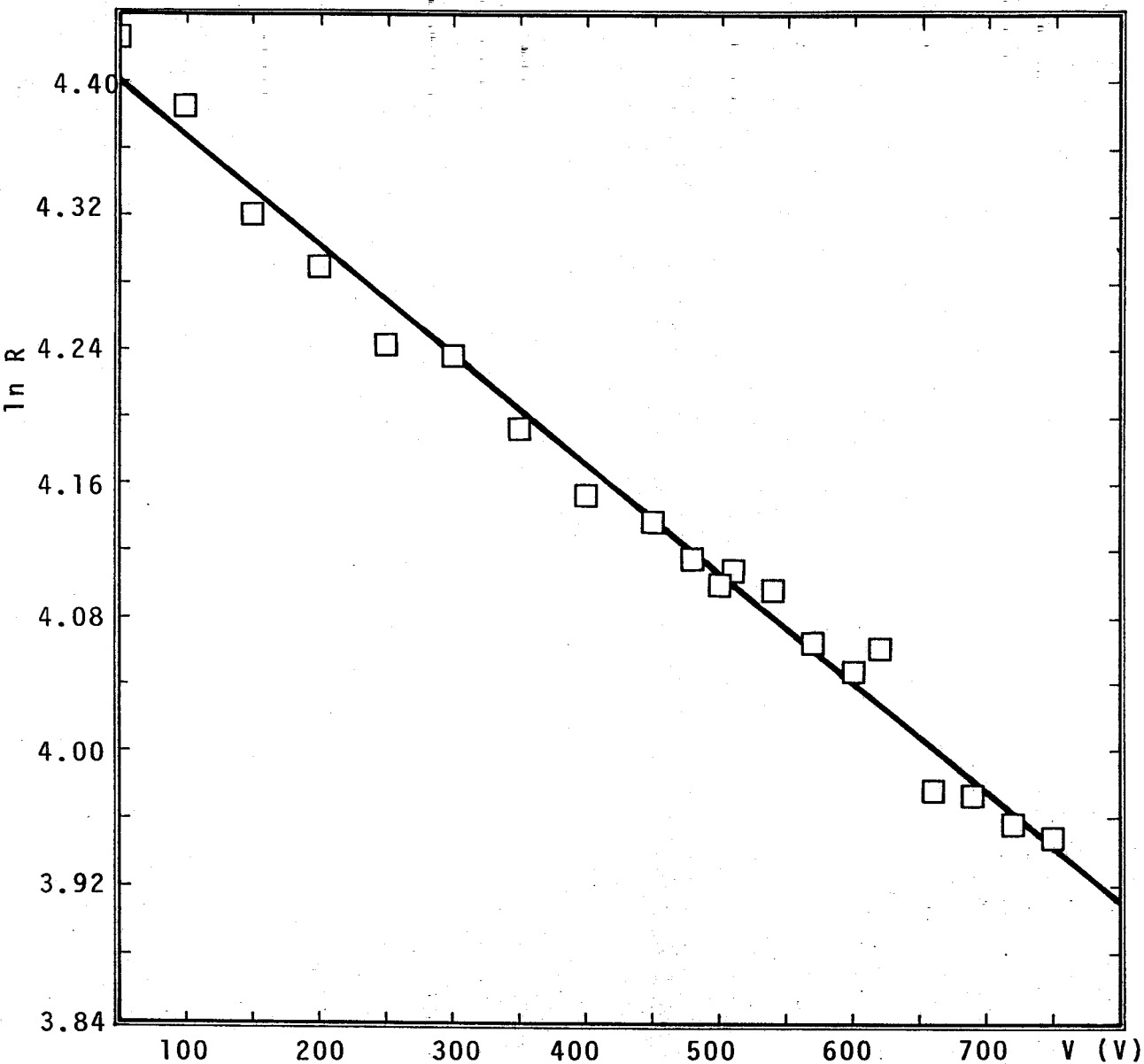


Fig. 4.7 Representación de $\ln R$ vs. V correspondientes a la muestra vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$ con configuración tipo sandwich (la temperatura a la que corresponden estos valores es de $28^{\circ}C$).

sultados correspondientes a la temperatura de 28°C, para el sistema electródico tipo sandwich.

La dependencia del parámetro V_0 con la temperatura, para la composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, aparece en la fig. 4.8, de la que puede deducirse, que hay una relación lineal entre ambos parámetros, lo que está de acuerdo con lo previsto, en el caso del flujo de corriente limitada por carga espacial, con un solo tipo de portador, en una distribución uniforme de trampas /37/. Así, en este caso, puede deducirse la relación

$$V_0 = \frac{eN_t k_B T L^2}{\epsilon} \quad (4.2)$$

siendo L el espesor de la muestra, N_t la densidad de trampas y ϵ es la constante dieléctrica. De la pendiente de la recta, fig. 4.7, igual a 5.05 VK^{-1} , se obtiene un valor para N_t de $1.4 \times 10^{14} (\text{eV-cm}^3)^{-1}$, habiéndose empleado para su cálculo, un valor de ϵ de 17.7 (C.G.S.) /38/. La densidad encontrada está próxima a la encontrada por J.L. Hartke /34/, para películas amorfas de selenio del orden de $10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$.

Puesto que las tensiones aplicadas, en las medidas señaladas, son inferiores a los valores de V_0 , ha sido algo difícil

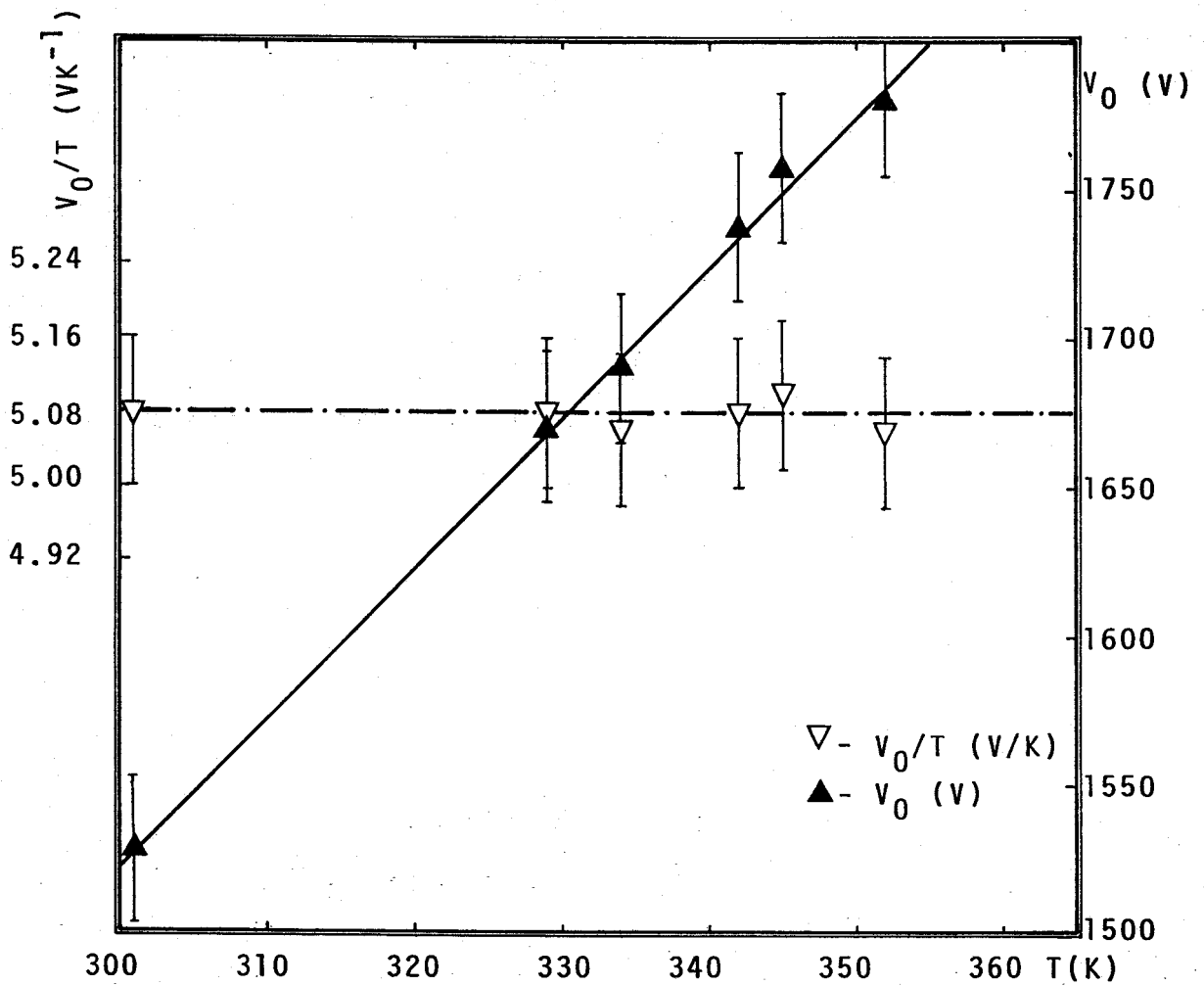


Fig. 4.8 Representación de la constante V_0 , frente a la temperatura. Así mismo, a modo de complemento, se muestra el cociente V_0/T para las diferentes temperaturas, observándose claramente la constancia del mencionado cociente.

su determinación, puesto que el cociente V/V_0 , que proporciona una medida de la importancia de los procesos electrónicos, no es lo suficientemente elevado, como para que sean muy notorios los efectos no-ohmicos, y parece ser, que de acuerdo con el método de medida, han sido infravalorados, de ahí que es posible que la densidad resultante pueda estar infraestimada. Además, también han podido contribuir a la infravaloración de la densidad de trampas, las numerosas hipótesis simplificativas realizadas, en la deducción de la expresión (4.2). Esto también ha sido señalado por J.E. Hall en /37/.

La normalización a una sola curva, indica la existencia de un solo proceso físico, en todo el rango de temperatura analizado, a saber, el ya mencionado proceso de corriente limitada por carga espacial. Por tanto, las regiones óhmica y exponencial, no son sino diferentes situaciones físicas extremas, originadas por un mismo conjunto de portadores. Esto también se pone de manifiesto, por la representación que aparece en la fig. 4.9, en donde se representa la resistencia óhmica R_Ω versus a $R_0 = G_0^{-1}$. La determinación experimental de la resistencia óhmica y de R_0 , son completamente independientes, pues sólo de esta forma se extrae la información física indicada. La representación señala una relación lineal ($r=0.993$) entre ambos parámetros, es decir, $R_\Omega = KR_0$, siendo el valor de $K=1.21$. Algo similar ha encontrado Walsh et

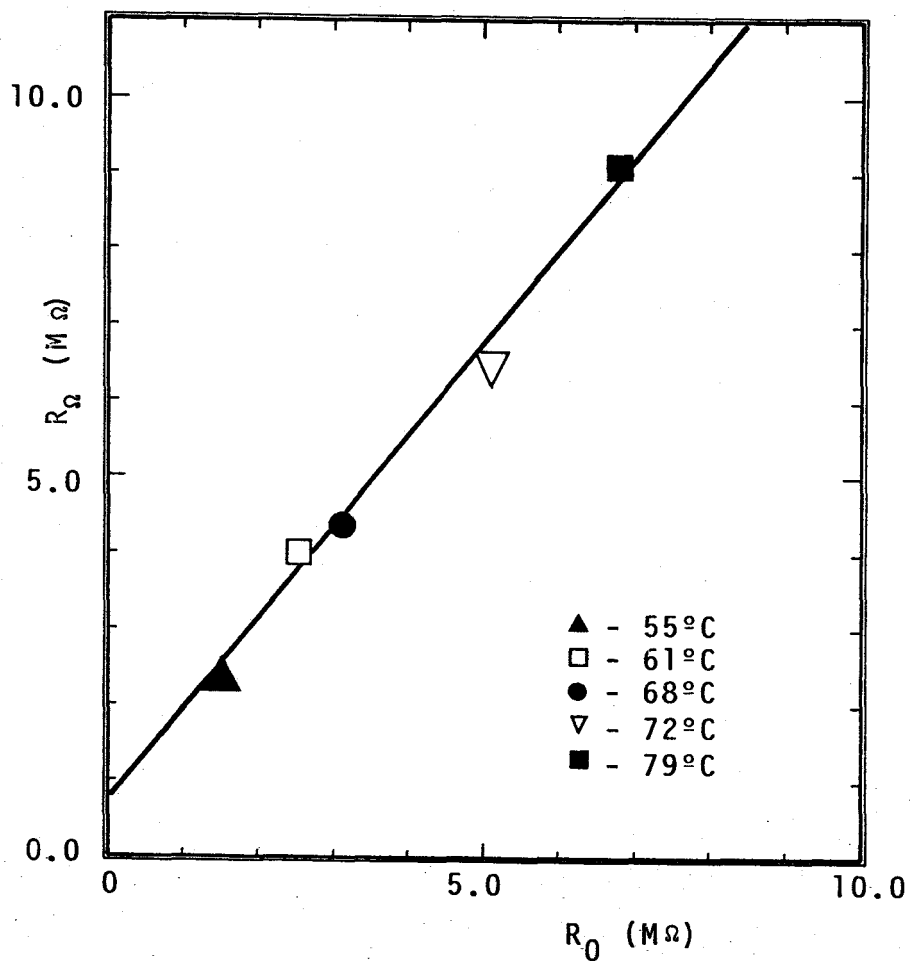


Fig. 4.9 Resistencia ohmica, R_{Ω} , frente al parámetro V_0/I_0 . Los métodos de determinación de las magnitudes R_{Ω} y R_0 , son independientes. Los datos indicados corresponden a la composición vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración sandwich.

al. /30/, si bien se trata de películas delgadas, y en su caso la normalización señalada, ha puesto de manifiesto, la existencia de dos procesos físicos de diferente naturaleza.

La relación que cabe esperar entre R_0 y T , de acuerdo con lo anteriormente expuesto, es la típica de todo proceso activado térmicamente, es decir

$$R_0(T) \sim \exp(\Delta E/k_B T) \quad (4.3)$$

siendo ΔE la energía de activación para el proceso de conducción eléctrica. Sin embargo, en nuestro caso, en la relación lineal entre R_0 y R_Ω , aparece una ordenada en el origen, de valor $0.68 \text{ M}\Omega$. Esto trae consigo, que la energía de activación determinada a partir de la ecuación (4.3), esté algo sobreestimada (0.67 eV), en comparación con la determinada mediante la resistencia óhmica R_Ω . En la fig. 4.10 se muestra, en escala log-lineal, R_0 vs. $1/T$, y se aprecia como se cumple la relación (4.3).

De esta manera, hemos comprobado la afirmación de E.A. Fagen et al. /39/: "La dependencia $\exp(V)$ en la expresión de la conductancia eléctrica, parece ser característica de los vidrios calcógenos, en general".

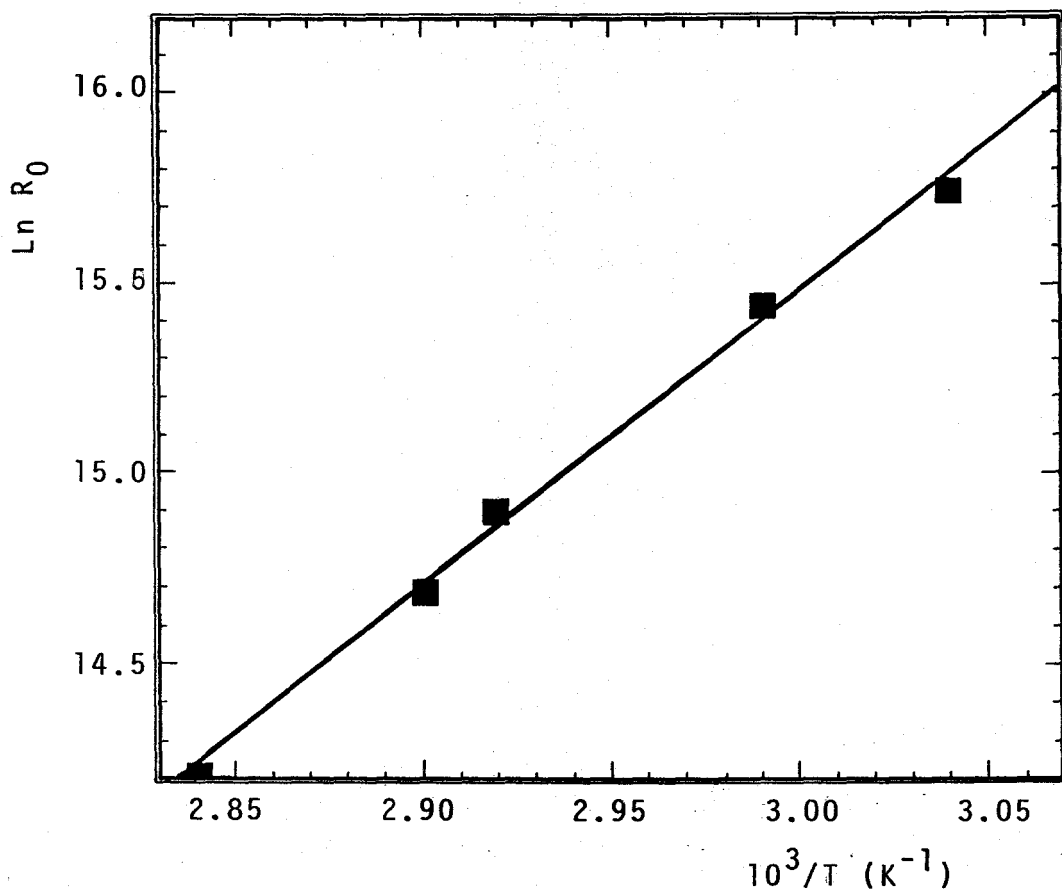


Fig. 4.10 Representación en escala semilogarítmica de R_0 frente al recíproco de la temperatura, para la muestra $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ con configuración sandwich.

4.2. ANALISIS DE LOS VALORES DE LA RESISTENCIA ELECTRICA DC.

Basándose en el modelo para la densidad de estados y las movilidades, esquematizado en la fig. 2.2, se propone un mecanismo para la conducción eléctrica, similar al de Mott /20/. En él, se supone que la conducción se debe a los portadores excitados, que pasan a ocupar estados no-localizados o extendidos.

Si suponemos que, básicamente, sólo los huecos contribuyen a la corriente eléctrica y, utilizando la misma notación de la fig. 2.2, la conductividad eléctrica se puede expresar como

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_F - E_V)/k_B T] \quad (4.4)$$

Para la mayoría de los materiales, el valor de σ_0 está próximo a $1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Representando $\ln \sigma$ frente a $1/T$, aparecerá una línea recta, siempre que $E_F - E_V$ sea una función lineal de T , en el intervalo de medida.

Admitiendo que

$$E_F - E_V = E(0) - \gamma T \quad (4.5)$$

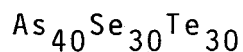
resulta que la pendiente de la representación es $E(0)/k_B$, y la intercepción con el eje correspondiente a σ , es $\sigma_0 \exp(\gamma/k_B)$.

Los resultados de las medidas de la resistencia eléctrica, en el intervalo de temperaturas en estudio, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.7, y empleando una configuración electródica de doble contacto puntual, se muestran en la tabla 4.1.

R (M Ω)	T (°C)
615	22
426	30
316	37
144	44
133	52
54	62
55	67
26	76
16	81

Tabla 4.1

Valores encontrados en las medidas de la resistencia óhmica a diferentes temperaturas para la composición



Como se puede observar, obedecen la relación de

Arrhenius, característica de los denominados procesos estimulados térmicamente:

$$R = R^* \exp(\Delta E/k_B T) \quad (4.6)$$

al contrastarla con la expresión (4.4) y (4.5), se obtiene que la energía de activación ΔE , tiene el mismo valor que $E_F - E_V$, y R^* vale $R_0 e^{\gamma/k_B}$. En la fig. 4.11 se presenta la gráfica correspondiente, con un factor de acuerdo de 0.991. Igualmente, del análisis de regresión se desprende que los parámetros ΔE y R^* valen 0.56 eV y 0.22 Ω .

Si se admite que la energía de activación, es la semianchura de la banda prohibida, como suele ser habitual en la bibliografía /40/, resulta que la anchura de la banda tiene un valor de 1.12 eV. Estos resultados corresponden a la composición vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, y los resultados similares, correspondientes a la composición $As_{20}Se_{50}Te_{30}$, se indican en la tabla 4.2. En la fig. 4.12, se pone de manifiesto, de nuevo, el buen acuerdo entre el modelo funcional (4.6) y los datos experimentales (el coeficiente de correlación es de 0.993).

Los valores de la constante R^* y de la energía de activación ΔE son 0.54 Ω y 0.58 eV., lo que es lógico, pues se trata de parámetros dependientes de la fracción atómica,

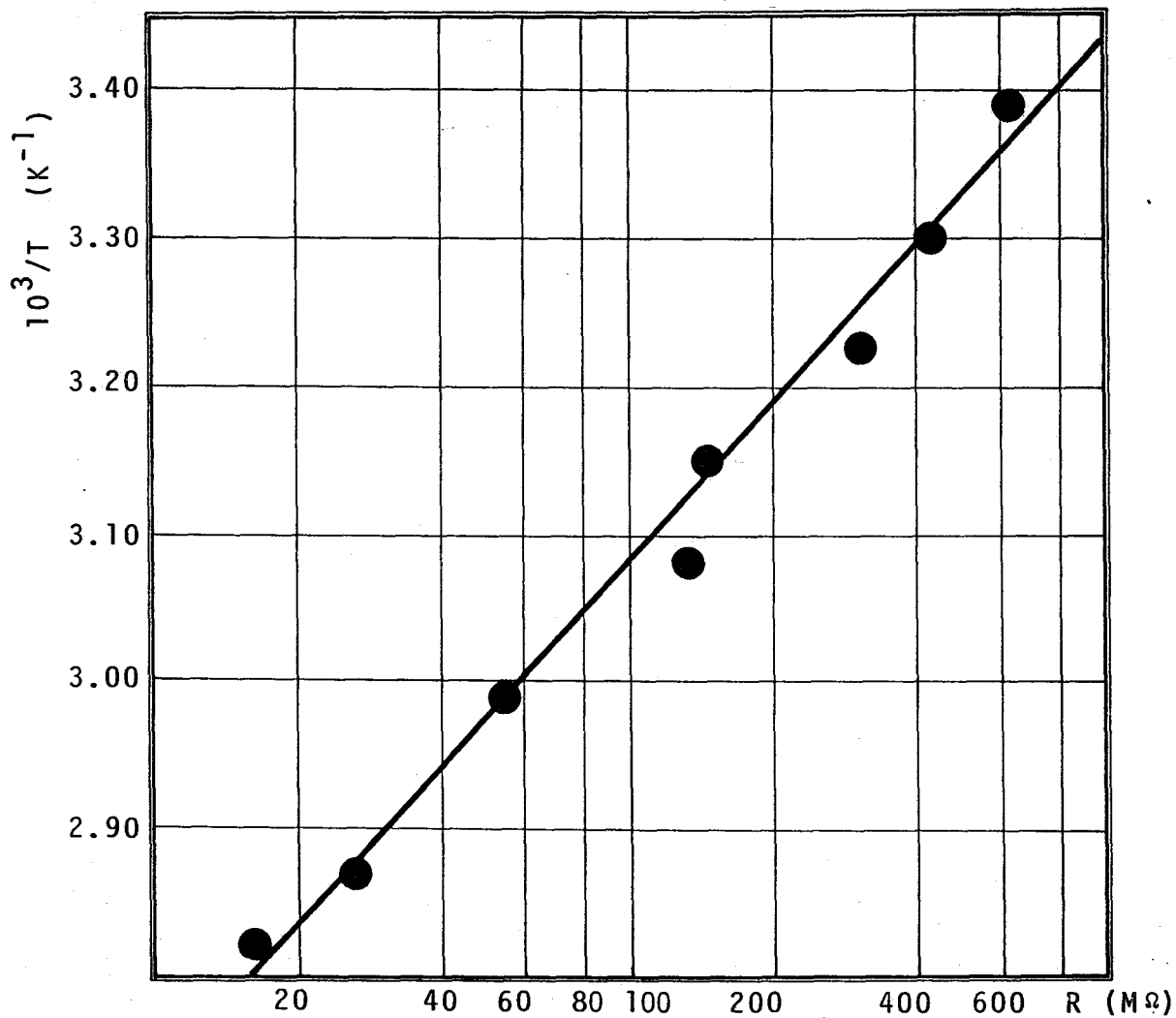


Fig. 4.11 Resistencia eléctrica frente a $1/T$, en la aleación vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con la configuración electródica de doble contacto puntual sobre una misma superficie.

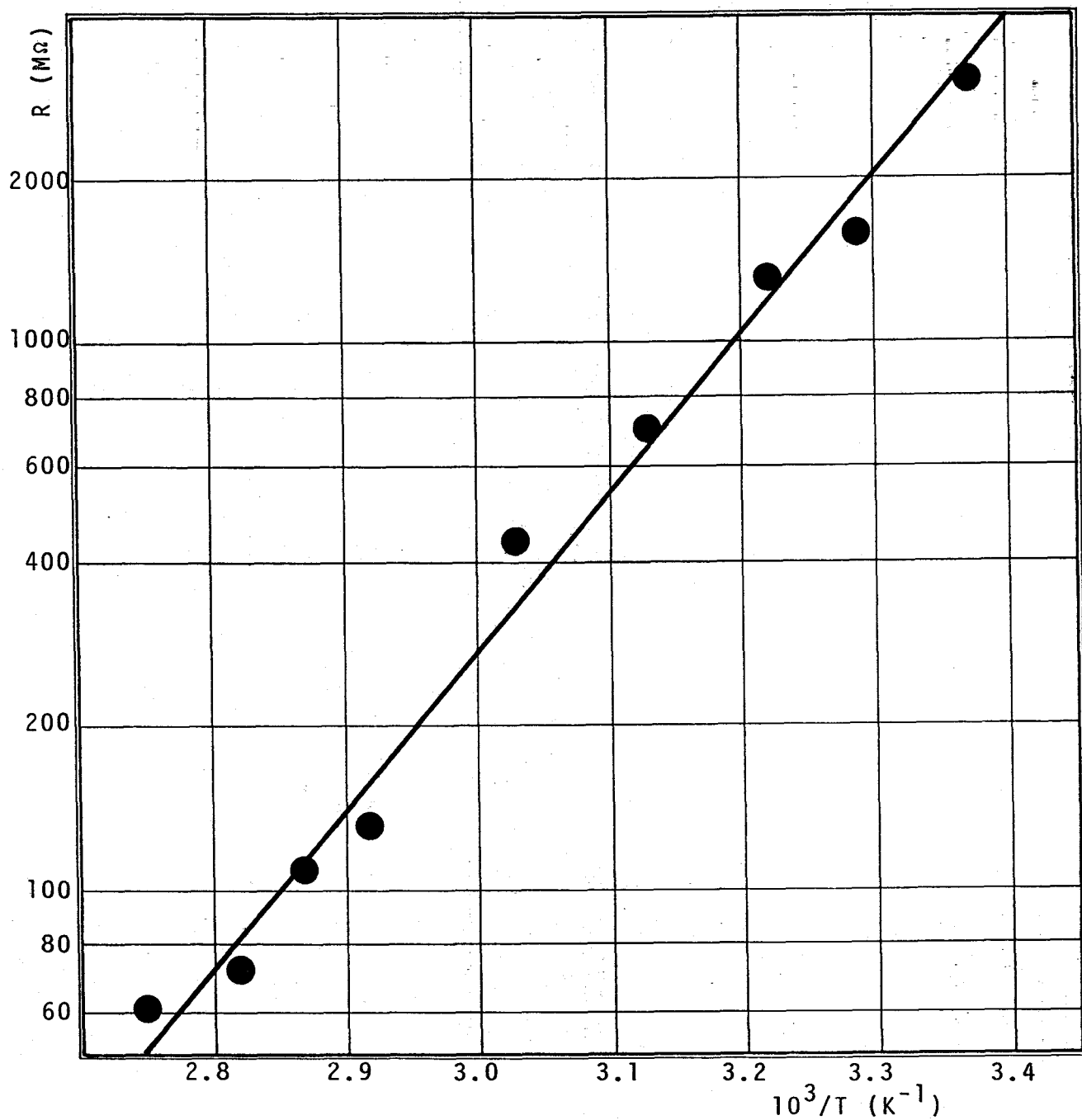


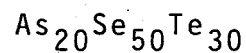
Fig. 4.12 Resistencia eléctrica frente a $1/T$, en la composición $As_{20}Se_{50}Te_{30}$, con configuración electródica de doble contacto puntual.

de cada uno de los elementos constituyentes de la aleación. En el apartado 4.3 se discutirán estos valores de la energía de activación, así como los de la resistencia en campo débil, en base a consideraciones fundamentalmente estructurales, y sirviéndonos de los estudios de determinación estructural, realizados en nuestro Departamento.

R (M Ω)	T (°C)
3030	24
1587	31
1333	38
706	47
440	57
130	69
110	75
73	81
62	90

Tabla 4.2

Valores de la resistencia óhmica, a distintas temperaturas, para la composición



En algunas composiciones del sistema Al-As-Te /41/, aquellos con una T_g inferior a los 150°C, se ha observado una desviación de la linealidad, en la representación de $\ln R$

frente a $1/T$. Esta desviación, puede deberse a una cristalización parcial de la zona de la muestra, en la que es mayor la densidad de corriente. Puede justificarse esta cristalización, en función de la temperatura a la que se lleva a cabo la medida, así como, por el calentamiento suplementario, propiciado por la misma medida, como consecuencia del efecto Joule.

A diferencia del caso anterior, en las composiciones en estudio, no se ha observado esta separación del comportamiento lineal, en los valores correspondientes a las temperaturas más elevadas. Esto puede haber ocurrido, por considerar como temperatura máxima para cada experiencia, una temperatura algo inferior a la T_g de cada muestra, para impedir que el inevitable calentamiento por efecto Joule, hiciera posible el alcanzar la T_g . Además, según se indica en /28/, estas composiciones se encuentran ubicadas, dentro de la región de formación vítrea, prácticamente, en la frontera que separa la región de composiciones que cristalizan con DTA, de la que no, pudiendo ser esto una justificación adicional, que explica el cumplimiento de la relación (4.6).

La principal fuente de error, es la falta de una total regulación de la temperatura, aunque de acuerdo con los resultados de los análisis de regresión (apartado 3.6),

el control de la temperatura, se puede considerar óptimo.

Con objeto de contrastar los resultados, también hemos utilizado la configuración tipo sandwich, para determinar la resistencia eléctrica. Los resultados, correspondientes a la composición $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, aparecen en la tabla 4.3 y su representación gráfica, se muestra en la fig. 4.13. Para estas medidas se ha empleado el mismo método, que el de la disposición electródica.

R(M Ω)	T(°C)
26.0	32
25.0	37
14.0	45
12.5	48
9.1	55
6.5	61
4.4	68
4.0	72
2.3	79

Tabla 4.3

Valores de la resistencia y la temperatura, para la composición $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, con la configuración electródica tipo sandwich

Las medidas se acomodan a la relación (4.6)

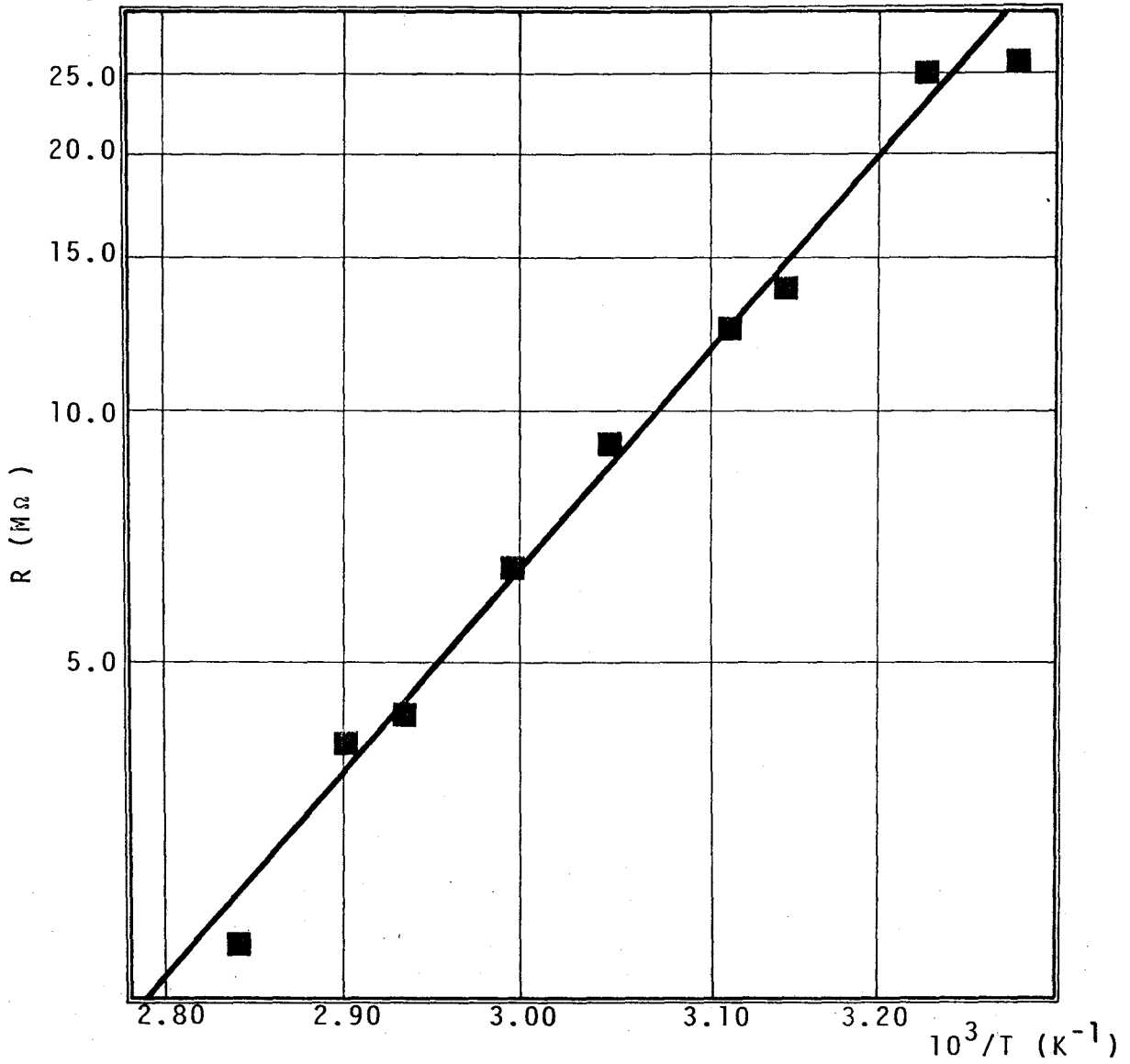


Fig. 4.13 Resistencia eléctrica vs. $1/T$, en la muestra $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, con configuración electródica tipo sandwich.

($r=0.992$), siendo los valores de R^* y ΔE 0.35Ω y 0.48 eV , respectivamente.

Además, teniendo en cuenta que la sección transversal, S , de la muestra es 2.68 mm^2 , y el espesor, L , es 1.3 mm , se obtiene un valor para $\sigma_0 \exp(\gamma/k_B)$ de $1387 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La conductividad eléctrica a 20°C , obtenida por este sistema, fue de $7.8 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, siendo éste un valor característico del semiconductor vítreo /28/.

De la bibliografía /42/ se desprende que la relación (4.4) se ajusta muy aceptablemente, a los datos experimentales obtenidos mediante medidas realizadas en semiconductores amorfos, preparados siguiendo el método de enfriamiento brusco de los materiales fundidos. Los resultados presentados en este apartado lo confirman, ya que el procedimiento de preparación de las muestras, que se ha empleado, es semejante.

4.3. DEPENDENCIA ENTRE LA RESISTENCIA ELECTRICA Y LA COMPOSICION.

Se ha seguido un análisis como el planteado por Z.U. Borisova /28/, y en éste se establece una correlación entre la anchura de la banda prohibida ϵ_σ , que puede determinar

se a partir de los valores de la conductividad eléctrica, a distintas temperaturas, y las energías de ionización de los enlaces posibles, en las composiciones en estudio. Al comparar las energías de ruptura de los diferentes enlaces con ϵ_{σ} , se puede deducir qué enlace, de ionizarse, da lugar al proceso de conducción en el material (aunque pudiera ocurrir, que sean varios los enlaces que intervengan en la conducción). El criterio de selección, se pone de manifiesto, en el análisis de los resultados obtenidos en nuestras experiencias, que indican un aumento de la resistencia eléctrica, al disminuir el contenido de As en la composición.

Por los estudios estructurales /43,44/ de las composiciones a analizar, se conoce el número de enlaces por cada pareja de átomos del material (tabla 4.4). En tales estructuras se ha supuesto, como coordinaciones básicas, 3 para el As y 2 para el Se y Te.

A partir de datos bibliográficos /28/ (tabla 4.5), y conociendo los valores de ϵ_{σ} para las dos composiciones, cercanos a 1.0 eV en ambos casos (ϵ_{σ} es el doble de la energía de activación ΔE), se puede inferir, que los enlaces As-Te son, fundamentalmente, los responsables de la conducción, ya que las energías de ionización de la tabla 4.5, así lo indican.

Enlace	número	número	Diferencia
	Se ₅₀ As ₂₀ Te ₃₀ (1)	Se ₃₀ As ₄₀ Te ₃₀ (2)	
As-As	6	24	+18
As-Se	30	36	+ 6
As-Te	18	36	+18
Se-Te(*)	21	12	- 9
Se-Se(*)	25	6	-19
Te-Te(*)	11	6	- 5

(*) Los números de enlaces correspondientes a los pares Se-Se y Se-Te, se han obtenido mediante la postulación de los números de enlaces del par Te-Te, de las dos composiciones.

Tabla 4.4

Número de enlaces en cada composición, y
diferencia entre ambos

Enlace	Longitud (Å)	Energía (kcal/mol)	Energía de ionización
As-As	2.49	91.3	1.2 eV
As-Se	2.49	23	1.7 eV
As-Te	2.52	77.5	0.9 eV
Se-Se	2.47	79.5	2.1 eV
Se-Te	2.49	64	< 2.1 eV
Te-Te	2.48	63.2	< 0.9 eV

Tabla 4.5

Energías de ionización de los enlaces

El número de enlaces As-Te aumenta, considerablemente, al pasar de la composición con un 20% de As, a la de un 40% de As, lo que implica un aumento de la conductividad eléctrica. Los enlaces As-As, también contribuyen al proceso de conducción, pero en menor medida que los enlaces As-Te. Los restantes enlaces tienen una contribución mucho menor, ya que sus energías de ionización, son notablemente superiores a las demás.

La argumentación expuesta, emplea el concepto de ionización o ruptura del enlace, que implica la promoción de un electrón, desde la banda de valencia a la de conducción. Los enlaces que contribuyen a la conducción, son aque-

llos cuya ionización, supone la superación de la denominada zanja de movilidad. Esta se ha determinado, como se ha indicado anteriormente, a partir de la relación de la conductividad eléctrica, con la temperatura (en el rango de temperatura estudiado, el material tiene un comportamiento típico de un semiconductor intrínseco).

Este modelo, nos permite explicar la correlación encontrada /28/, entre la conductividad eléctrica a 20°C, y el porcentaje atómico de As presente en la composición, para un mismo contenido de Te. En la fig. 4.14, aparecen representados en una escala semilogarítmica, los datos experimentales, correspondientes a un porcentaje de Te del 30%. La dispersión de los valores, es atribuible a que no todas las composiciones poseen un porcentaje de Te del 30%, presentando algunas composiciones una variación de incluso el 7%, lo que repercute de manera apreciable, en el valor de la conductividad.

A partir de la fig. 4.14, se deduce que la relación entre la conductividad eléctrica a 20°C, y el porcentaje de As, $P(As)$, es

$$\sigma_{20^{\circ}\text{C}} = C_1 \exp\left(\frac{P(As)}{C_2}\right) \quad (4.7)$$

Los valores calculados para las constantes C_1 y

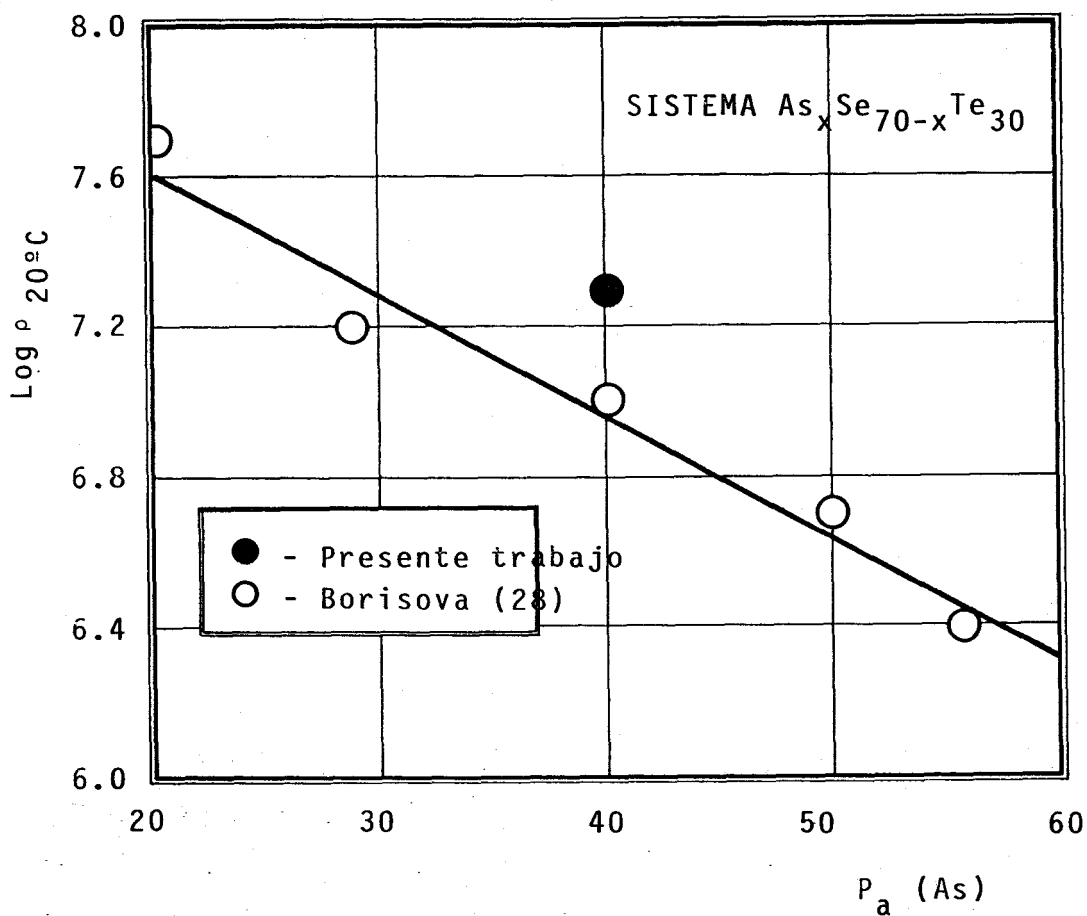


Fig. 4.14 Relación de la resistividad eléctrica de los vidrios vs. composición, para un sistema formado por muestras cuya composición tiene un porcentaje atómico de Te, de aproximadamente treinta por ciento.

C_2 son $5.20 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y 30%, y C_1 representa la conductividad eléctrica de la composición $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$. La confirmación de la expresión (4.7) se demuestra, por el acuerdo entre la conductividad de la composición $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$, que se deduce de la bibliografía /28/, con C_1 .

Al aumentar el contenido de As, en las composiciones de un 30% de Te, se incrementa el número de enlaces As-Te y As-As, que como hemos visto, da lugar a un aumento en la conductividad, fig. 4.14. Esta afirmación, se fundamenta en los valores de ϵ_σ , correspondientes a las diversas composiciones reseñadas, que están muy próximos a las energías de enlace, de los pares As-Te y As-As.

Contrariamente a lo que sucede con la conductividad eléctrica, la energía de activación para el proceso de conducción, disminuye cuando el contenido de As aumenta, lo que se explica por la deslocalización de los enlaces químicos en la secuencia S→Se→Te, que supone que la energía de ionización del enlace As-Se, sea superior a la del enlace As-Te. La deslocalización señalada es una consecuencia del incremento del grado de metalización de los enlaces químicos, cuando descendemos a través de una columna del sistema periódico (en este caso la correspondiente al grupo VI).

Otro tipo de discusión de los valores de la resis-

tencia eléctrica, en términos de los elementos constituyentes del material que se encuentra en la literatura /45,46/, utiliza las energías de enlace de los diferentes pares, entendiendo por energía de enlace, la necesaria para separar a distancia infinita, los dos átomos constituyentes. Los valores de las energías de enlace, se han extraído del "Handbook" de Física y Química (1979) de R. S. Weast, y aparecen en la tabla 4.5.

La elevada concentración de Te, trae consigo una disminución notable de la resistencia, alcanzándose valores relativamente bajos, a causa de la conocida tendencia del Te, a la formación de cadenas. De acuerdo con los datos de la tabla 4.5, el efecto de Se en la conducción es notable, ya que su energía de enlace con el Te, es similar a la del enlace Te-Te. Por tanto, el número de cadenas de Te, se verá seriamente disminuido por la introducción de Se, y el valor de la resistencia eléctrica, se eleva. Este efecto es más acusado, que el correspondiente a la introducción de As, ya que el enlace As-Te tiene una energía de enlace superior.

Es notoria la diferencia entre la energía del enlace As-Se, y la del resto de los enlaces, de lo que se desprende que la interacción entre el As y el Se es, desde el punto de vista de las energías de enlace, bastante desfavo-

nable. En otras fuentes de información, le dan un valor más elevado que lo acerca al resto, por lo que esta conclusión sobre las posibilidades de enlazar, hay que considerarla con cierta cautela.

Hay que señalar que, los planteamientos expuestos en este apartado tienen el carácter de estudio semicuantitativo. Las argumentaciones empleadas, constituyen una manera de justificar los valores de la resistencia eléctrica dc, obtenidos experimentalmente, en base al contenido de cada elemento en la muestra. Se han empleado dos criterios, uno fundado en las energías de ionización de los pares de elementos, y otro apoyado en las energías de enlace de los mismos.

4.4. METODO DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y SU APLICACION A LA COMPOSICION $As_{40}Se_{30}Te_{30}$.

Basándose en el método propuesto por L.B. Valdes /47,48/, para la medida de la resistividad eléctrica, se ha ideado y desarrollado una variante, que permite la medida de la conductividad eléctrica de los vidrios calcogenuros. En esencia, consiste en cuatro electrodos móviles, dispuestos de manera asimétrica (fig. 4.15), por dos de ellos se

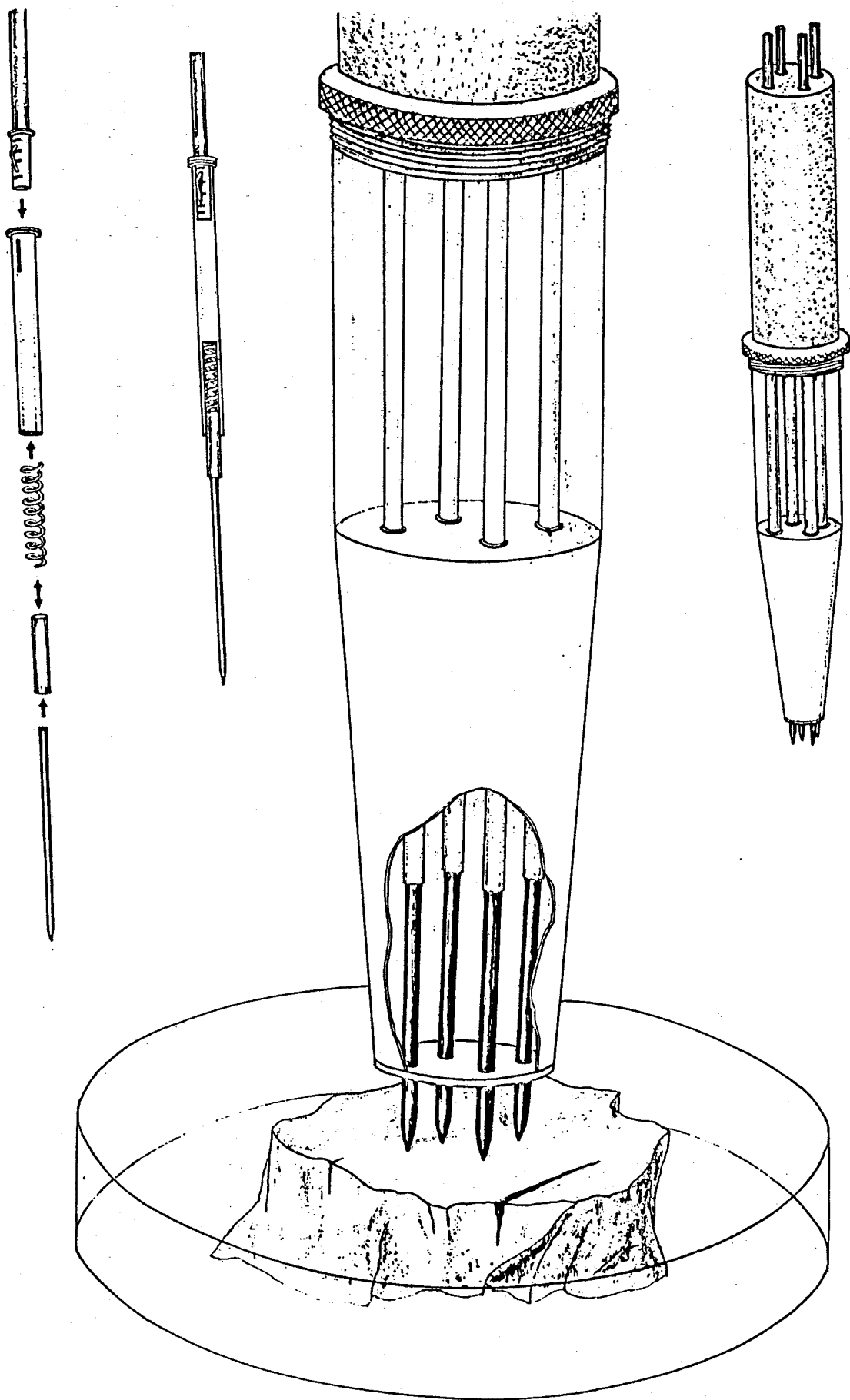


Fig. 4.15 Sistema de sujeción de los electrodos, empleado para la medida de la conductividad eléctrica. En la figura se muestra, detalladamente, como están constituidos los electrodos móviles que, aseguran un correcto contacto eléctrico, con la superficie de la muestra.

hace pasar una corriente eléctrica, y mediante los otros dos, se determina la diferencia de potencial generada por los anteriores, en los puntos de aplicación de los otros electrodos. El sistema electródico, se acopla al tubo cilíndrico del dispositivo de las dos puntas electródicas (apartado 3.6), permitiendo, igualmente, una correcta regulación de la presión de contacto electródica, que posibilita una mejora en la calidad de las medidas.

Para encontrar la expresión del potencial creado por un electrodo, que transporta una corriente I hacia el interior de un material de resistividad ρ , puede utilizarse la ecuación de Laplace, que en coordenadas esféricas es:

$$\nabla^2 V = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} = 0 \quad (4.8)$$

Por consideraciones de simetría la ecuación (4.8) se transforma en

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.9)$$

Para resolver la ecuación, supondremos condiciones de contorno, que presuponen un volumen semi-infinito, y tomaremos el origen de potencial en el infinito. Integrando en

r se llega a:

$$r^2 \frac{\partial V}{\partial r} = C_1 = \text{constante} \quad (4.10)$$

La constante se puede evaluar, una vez que se conozca el campo eléctrico E' en la superficie de la punta electródica, de geometría semiesférica (r_0 es el valor del radio de la semiesfera)

De la ley de Ohm, se deduce que

$$J_\rho = E = - \frac{\partial V}{\partial r} \quad (4.11)$$

donde J es la densidad de corriente. Así mismo, se puede evaluar la densidad de corriente J' , en la superficie electródica $J' = I/2\pi r_0^2$. Por consiguiente

$$C_1 = r_0^2 \frac{\partial V}{\partial r} = - r_0^2 J'_\rho = - \frac{\rho I}{2\pi} \quad (4.12)$$

lo que implica

$$r^2 \frac{\partial V}{\partial r} = - \frac{\rho I}{2\pi} \quad (4.13)$$

La integración de la ecuación (4.13) da lugar a

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} + C_2 \quad (4.14)$$

donde C_2 es una constante cuyo valor es cero, ya que $V=0$ cuando r tiende a ∞ .

Considerando el sistema electródico, con el que hemos medido la conductividad eléctrica, se introduce la numeración siguiente: los electrodos que transportan la corriente serán el 1 y el 4, mientras que el 2 y el 3, son los que determinan la diferencia de potencial creada por el paso de corriente. Además, si se introduce la magnitud r_{ij} , que representa la distancia entre el electrodo i y el j , la expresión de la diferencia de potencial entre los electrodos 2 y 3 es

$$V_{23} = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_{21}} + \frac{1}{r_{34}} - \frac{1}{r_{31}} - \frac{1}{r_{24}} \right) \quad (4.15)$$

de la que se desprende, una expresión para la resistividad eléctrica tal como

$$\rho = \frac{V_{23}}{I} \frac{2\pi}{F_g} = \frac{V_{23}}{V_F} \frac{2\pi R}{V_g} \quad (4.16)$$

siendo V_F la tensión aplicada, R la resistencia eléctrica, y F_g el denominado factor geométrico, cuyo valor es

$$F_g = \frac{1}{r_{21}} + \frac{1}{r_{34}} - \frac{1}{r_{31}} - \frac{1}{r_{24}}$$

El procedimiento que se sigue para la determinación de la resistividad eléctrica, consiste en hacer pasar a través de la muestra diferentes corrientes eléctricas, midiendo sus correspondientes tensiones interelectrodo. Los resultados experimentales de la composición vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, aparecen en la tabla 4.6.

V_F (V)	V_{23} (mV)
4	0.26
6	1.12
10	4.70
13	8.06
16	12.02
18	14.19
20	16.16
21	16.30
22	18.09
23	18.80
$T_{\text{experimental}} = 21^\circ\text{C}$	

Tabla 4.6

Valores experimentales, para la determinación de la conductividad eléctrica

En la tabla 4.6 aparece la tensión aplicada a la muestra, a través de los electrodos 1 y 4, junto con la tensión entre los electrodos 2 y 3.

En la fig. 4.16 se representan, en la escala lineal-lineal, los valores anteriormente tabulados. En la misma se presenta por un lado, V_F frente a I , y por otro, V_{23} frente a I ; de la primera de tales gráficas, se deduce la resistencia eléctrica, y de la segunda $(\rho F_g)/(2\pi)$. Se obtiene un valor de la resistencia eléctrica de $2165 \text{ M}\Omega$ y de $(\rho F_g)/(2\pi)$ de $2.25 \times 10^6 \Omega$. Teniendo en cuenta, que las distancias interelectródicas son:

$$\begin{aligned} r_{21} &= 2.5 \text{ mm} & r_{31} &= 2.3 \text{ mm} \\ r_{24} &= 2.5 \text{ mm} & r_{34} &= 2.8 \text{ mm} \end{aligned}$$

se obtiene que el factor geométrico, para la disposición electródica empleada, es de 0.08 mm^{-1} . La resistividad resulta ser $1.8 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$, y por consiguiente, la conductividad eléctrica es $5.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Este valor está muy cercano al que habíamos obtenido (apartado 4.2), y la pequeña discrepancia, es atribuible a errores experimentales, y al hecho de suponer que la muestra empleada en la configuración sandwich, es totalmente cilíndrica, lo que no es del todo exacto, ya que existen pequeñas irregularidades.

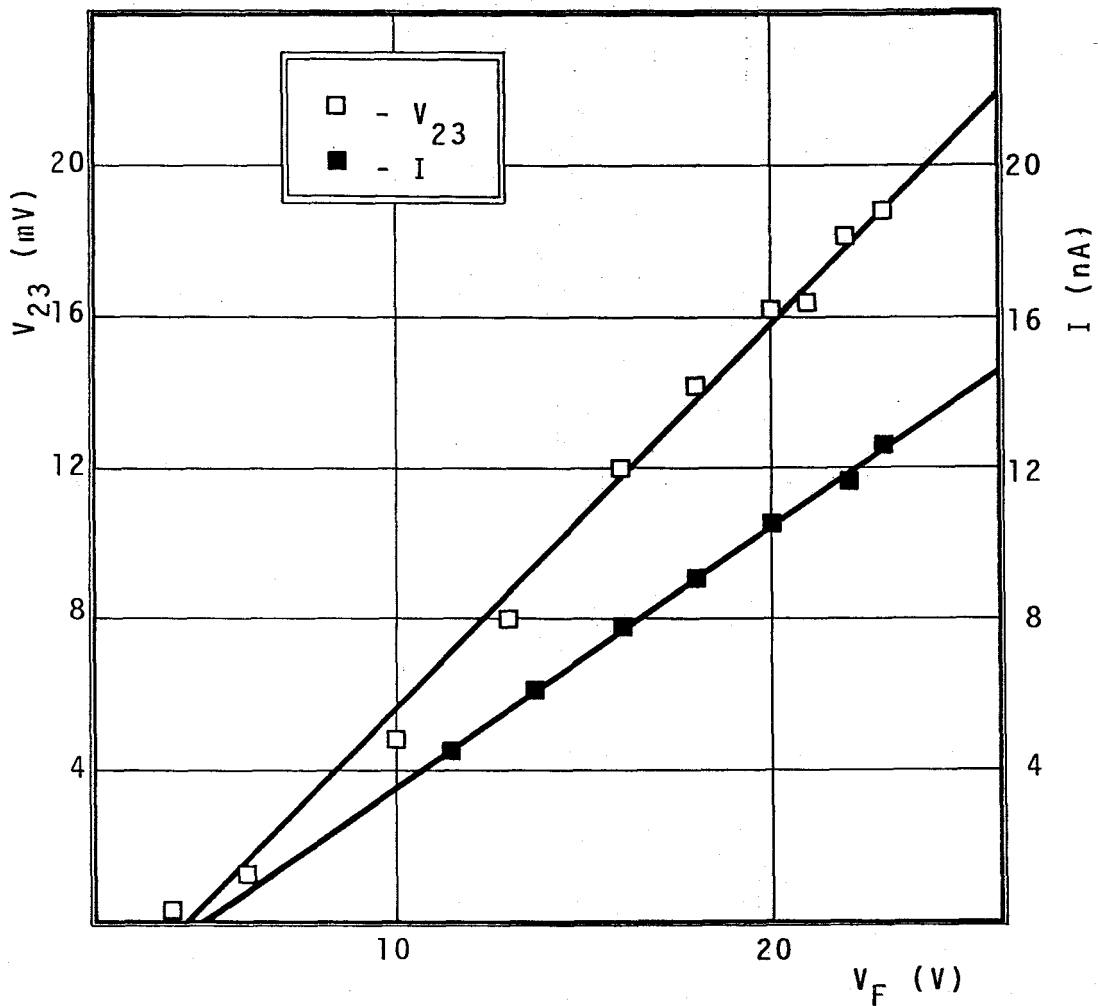


Fig. 4.16 Representación, en escala lineal-lineal, de la tensión entre los electrodos 2 y 3, frente a la tensión aplicada, junto a la intensidad frente a la misma.

Por todo ello, cabe pensar que el método empleado en la determinación de ρ , es adecuado. Además, a modo de confirmación, podemos señalar que Kolomiets et al. /38/ han obtenido un valor muy cercano al nuestro, para la composición $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$. Igualmente, Z.U. Borisova presenta valores concordantes para composiciones del sistema vítreo As-Se-Te. Lo adecuado del método, también se ha comprobado en la composición vítrea $\text{Cu}_{15}\text{As}_{35}\text{Se}_{50}$, que hemos estudiado en nuestro Departamento /49/. Como en el caso anterior, se ha llegado a valores de la conductividad próximos a los encontrados por otros autores /50/.

4.5. CARACTERÍSTICAS INTENSIDAD DE CORRIENTE-TIEMPO

Cuando se aplica un pulso a la muestra, la intensidad de corriente se eleva, desde un valor inicial $I(V,0;T)$, hasta alcanzar un valor final estacionario $I(V,\infty;T)$, característico de la misma. La dependencia temporal de la corriente, es similar a la encontrada en la bibliografía, para el caso de una película delgada /51/. El pico capacitivo inicial es muy rápido, y la dependencia temporal de la intensidad de corriente es del tipo

$$I(V,t;T) = I(V,0;T) + \Delta I_{JH}(V,t;T) \quad (4.17)$$

y

$$\Delta I_{JH}(V,t;T) = \Delta I_{JH}(V,\infty;T)F(t) = \Delta I_{JH}(V,\infty;T)(1-\exp(-t/\tau_{th}^C))$$

(4.18)

donde τ_{th}^C es una constante de tiempo, que regula la evolución temporal del proceso térmico que tiene lugar. Se han descrito resultados similares, para otras composiciones vítreas /49,52/, aunque no se ha dado información sobre el proceso térmico, que lo identifique de forma clara. El valor de $\Delta I_{JH}(V,t;T)$, corresponde al calentamiento interno que sufre la muestra, como resultado del paso de corriente. El incremento de temperatura en la región de conducción, deducido a partir del incremento de la intensidad de corriente, es el esperado para este tipo de material /51/. Por consiguiente, parece razonable interpretar $\Delta I_{JH}(V,t;T)$, como la componente de la intensidad de corriente, debida al calentamiento Joule, en el instante de tiempo t .

De los diferentes análisis de regresión, se deduce que los valores experimentales se ajustan, correctamente, a este modelo funcional. En la fig. 4.17, se representa $I(V,\infty;T)-(I(V,t;T))$ frente a t , para diferentes valores de V y T . De ella se desprende que, dentro de las limitaciones experimentales, la constante de tiempo térmica τ_{th}^C , no depende de manera apreciable, ni de la temperatura, ni de la tensión

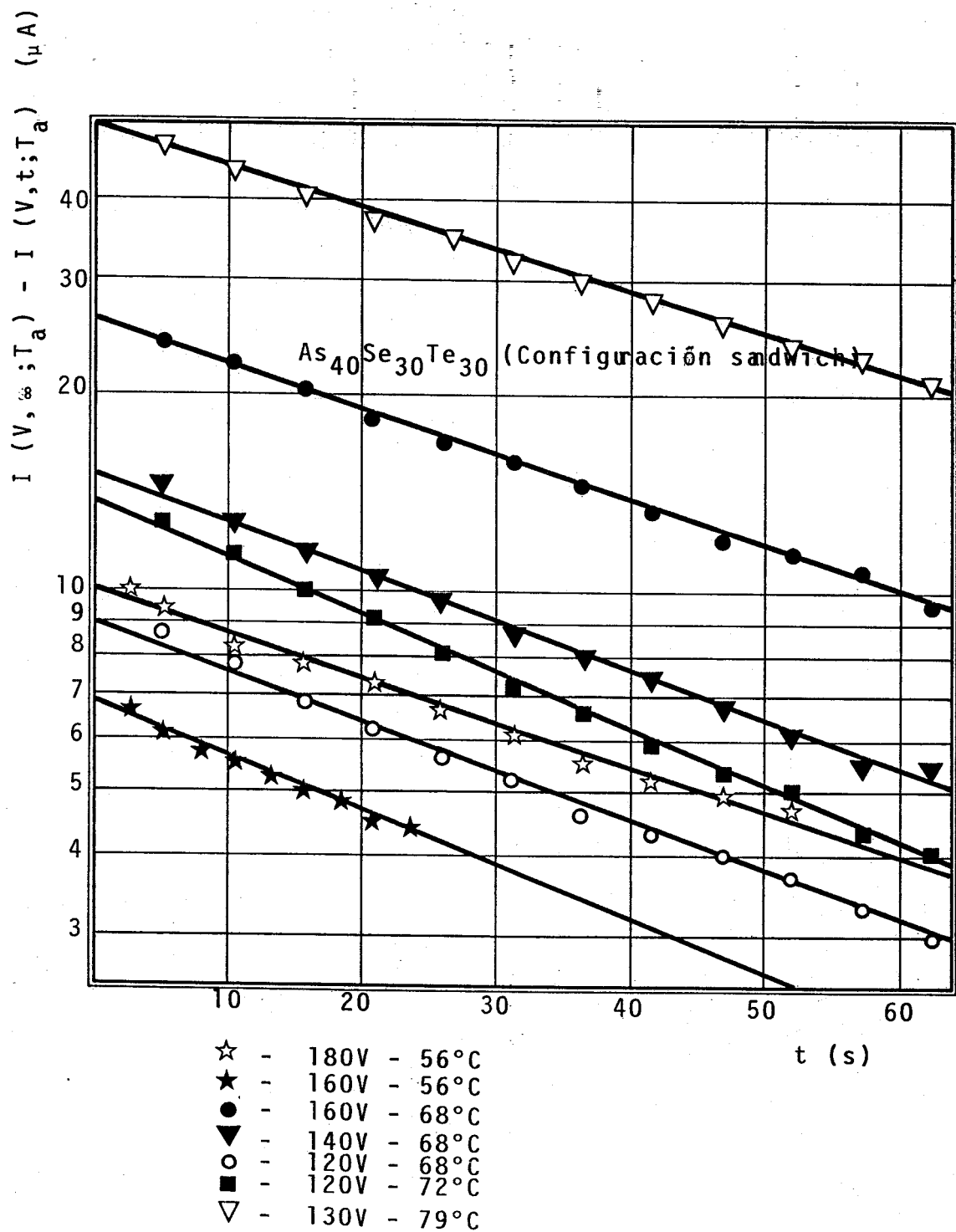


Fig. 4.17 $I(V, \infty; T_a) - I(V, t; T_a)$ frente a t .

aplicada.

En la fig. 4.18 se representa, en escala semilogarítmica, $[I(V, \infty; T) - I(V, t; T)] / (\Delta I_{JH}(V, \infty; T))$ frente a t , empleando los mismos valores experimentales, que se han utilizado en la fig. 4.17, pero normalizados mediante $\Delta I_{JH}(V, \infty; T)$, para resaltar la constancia de τ_{th}^C (todos los puntos se ajustan a una sola recta).

En la tabla 4.7 se presenta el voltaje aplicado a la muestra, la temperatura a la que se realiza la experiencia, la constante de tiempo térmica, el incremento de la intensidad debido al calentamiento Joule, la intensidad en el estado estacionario y el coeficiente de correlación, del correspondiente análisis de regresión. A modo de ilustración, algunos de los registros obtenidos para el estudio de la dependencia temporal de la corriente, aparecen en la fig. 4.19. Dado que la determinación de la intensidad en el instante $t=0$, a partir de los registros es muy difícil, el valor de $I(V, 0; T)$ se obtiene extrapolando el modelo funcional, al instante inicial $t=0$.

Los valores de los coeficientes de correlación, bastante altos, son indicativos de la precisión del ajuste de los puntos experimentales, a la dependencia funcional propuesta. Los resultados experimentales indicados, correspon-

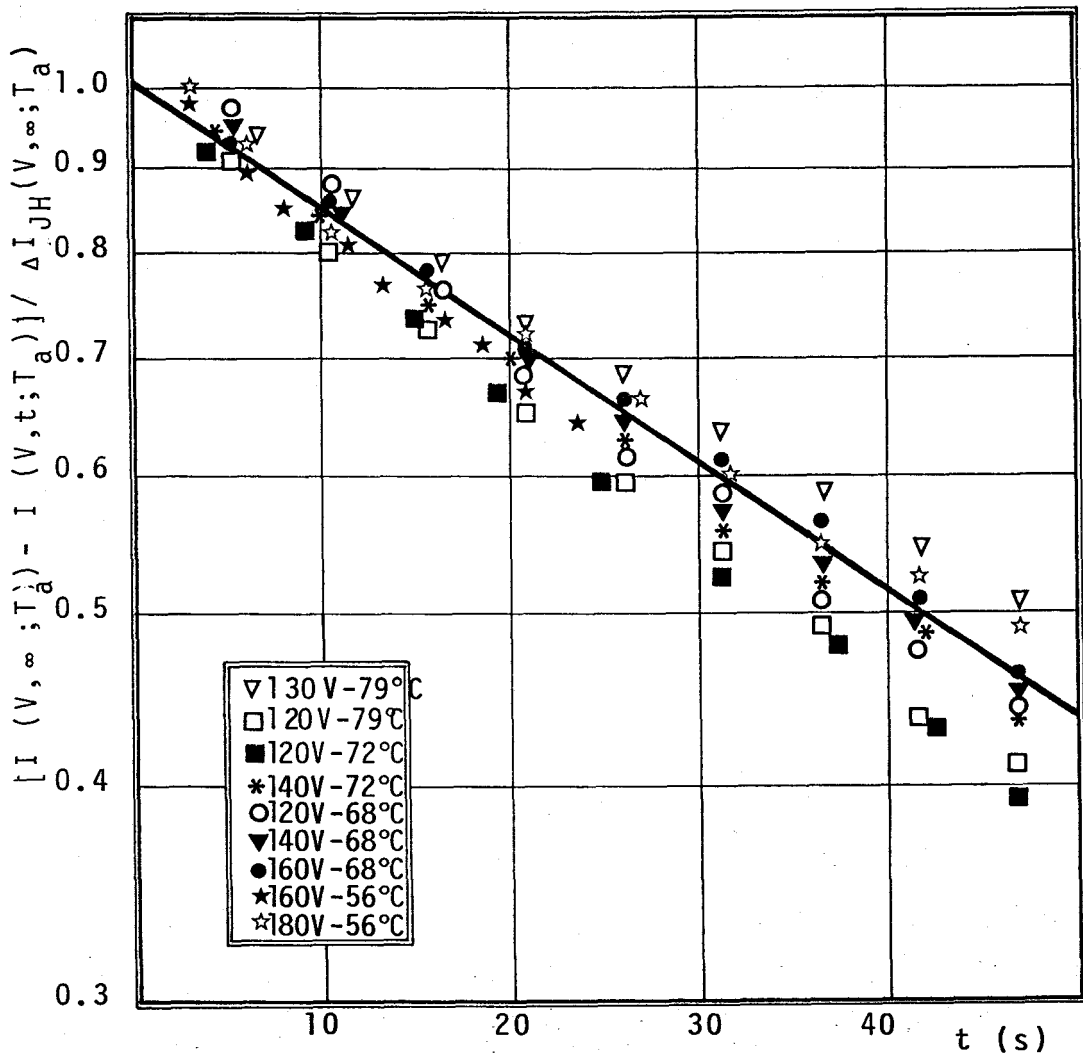


Fig. 4.18 Representación semilogarítmica de $[I(V,\infty;T_a) - I(V,t;T_a)] / \Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)$, frente al tiempo, para diferentes voltajes y temperaturas. Los valores representados corresponden a la muestra $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración tipo sandwich.

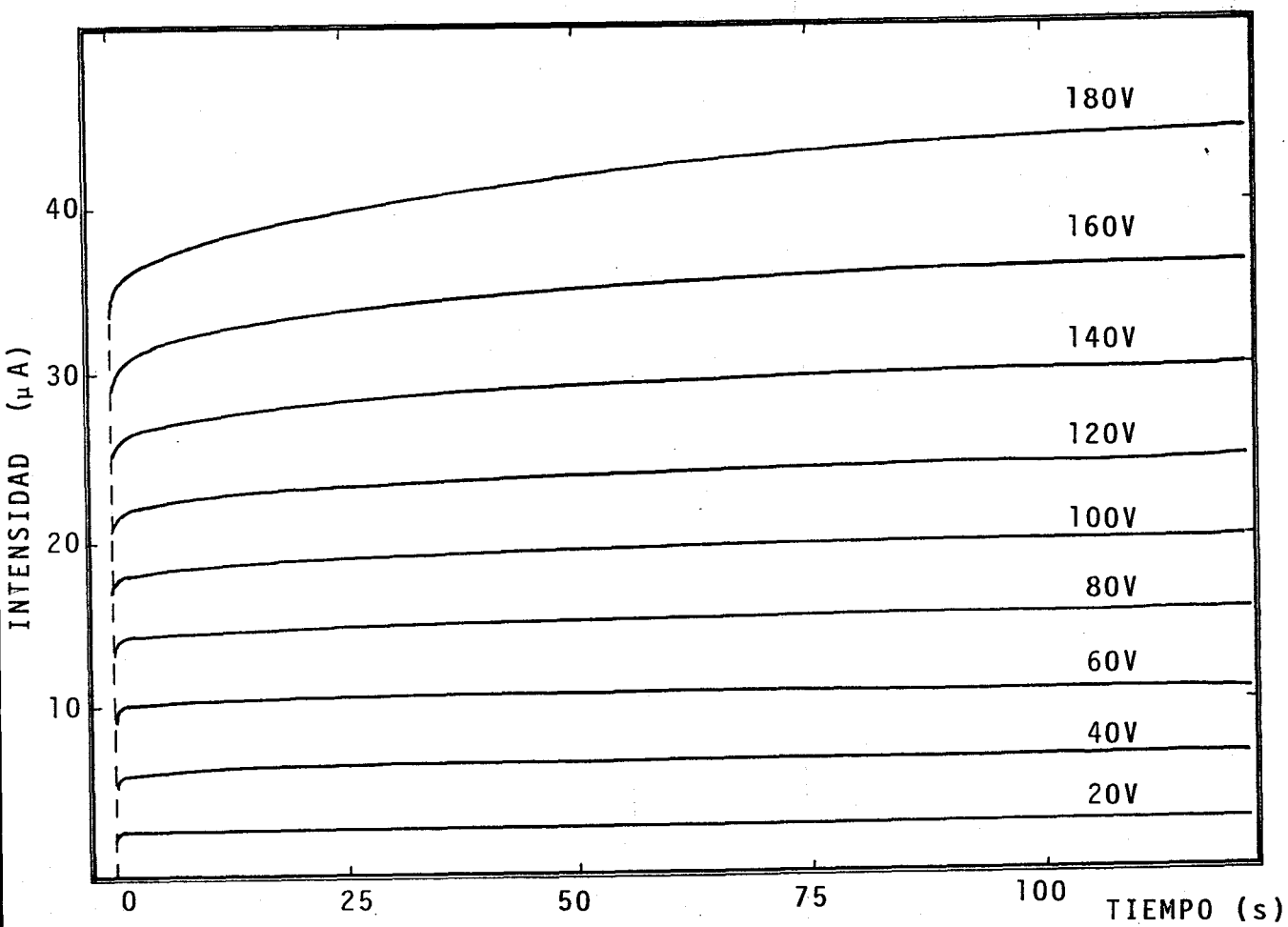


Fig. 4.19 Registro típico de la intensidad de corriente a lo largo de tiempo, cuando se aplica un voltaje constante. En este caso no tiene lugar el efecto de conmutación, ya que las tensiones aplicadas son menores que la tensión umbral.

den a la composición vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, con la configuración electródica tipo sandwich.

V(V)	T(°C)	τ_{th}^C (s)	$\Delta I_{JH}(V,\infty;T)(\mu A)$	$I(V,\infty;T)(\mu A)$	r
160	56	52	6.80	37.84	0.9948
180	56	65	10.01	46.25	0.9952
120	68	58	9.03	59.77	0.9972
140	68	59	15.03	75.84	0.9976
160	68	63	25.90	97.00	0.9994
120	72	51	13.70	80.50	0.9989
140	72	57	25.80	107.23	0.9993
110	79	50	23.72	110.28	0.9979
130	79	70	50.60	160.90	0.9992

Tabla 4.7

Parámetros físicos correspondientes, a la dependencia temporal de la intensidad de corriente

En la fig. 4.20, se muestran las diferentes constantes de tiempo térmica τ_{th}^C frente a la tensión aplicada, para distintas temperaturas. Se observa, de nuevo, que τ_{th}^C es poco dependiente de V y T, estando distribuidos todos los puntos, entorno al valor medio de 60 s (la desviación estándar es de 4 s del orden de un 6.5%). El número de va-

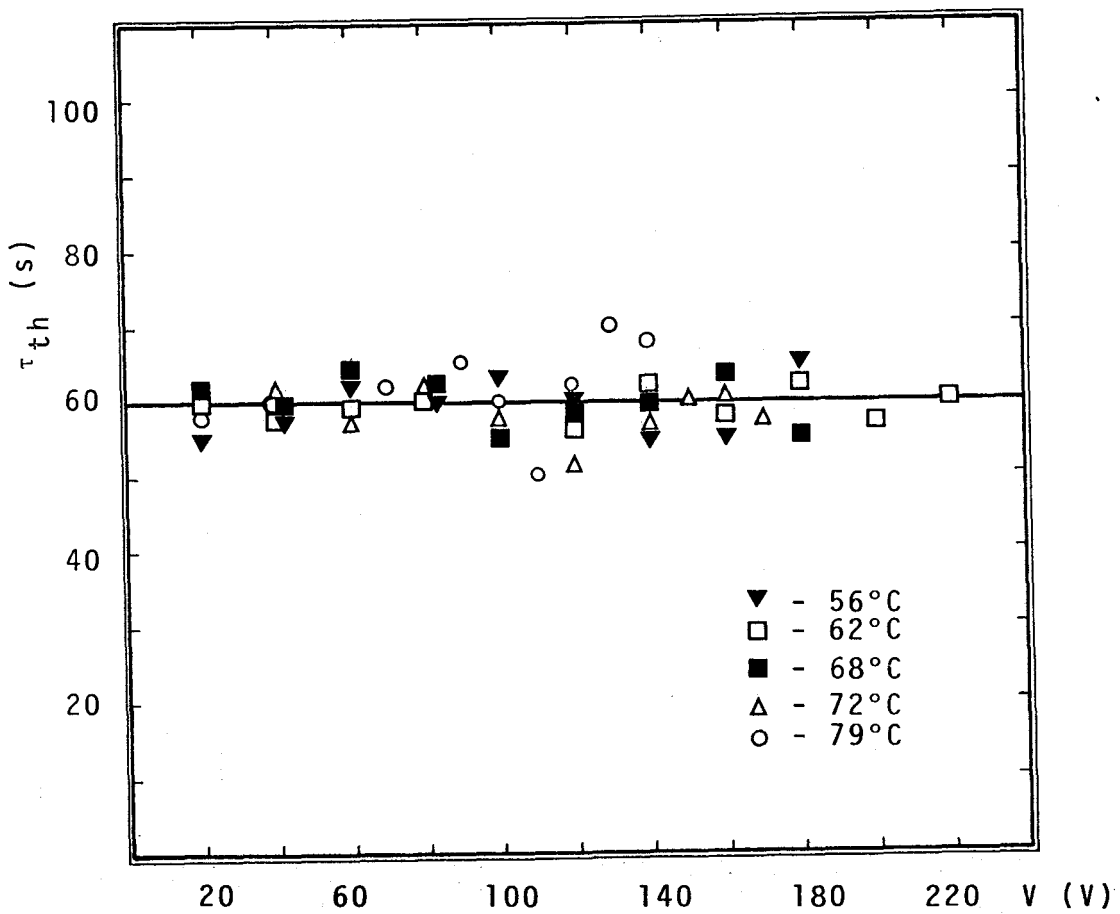


Fig. 4.20 Constante de tiempo térmica, τ_{th} , frente al voltaje aplicado, a diferentes temperaturas, para la muestra vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración tipo sandwich.

lores de τ_{th}^C obtenidos es de 46, lo que nos permite asegurar con ciertas garantías, la cuasi-independencia de τ_{th}^C con V y T .

A continuación intentamos justificar, desde un punto de vista teórico, lo encontrado de forma empírica. Para ello, partimos de la ecuación de balance térmico (también denominada ecuación de conducción), que no es otra cosa, que una expresión de la conservación de la energía. Dentro del sólido, se supone que es despreciable la transferencia de calor por convección y radiación; además, el calentamiento de la muestra lo suponemos uniforme. Esta ecuación tiene la forma:

$$V^2 G(T) = C \frac{dT}{dt} + K(T - T_a) \quad (4.19)$$

donde $G(T)$ representa la conductancia eléctrica del material, C la capacidad calorífica, K el factor de transmisión del calor y T_a la temperatura ambiente. La expresión de la conductancia eléctrica que se propone, es de la forma

$$G(T) = G_a \exp\left[\left(\frac{\Delta E}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (4.20)$$

con $G_a = G(T_a)$ y ΔE la energía de activación, para el proceso

de conducción eléctrica, mientras que k_B es la constante de Boltzmann. A partir de las relaciones (4.17) y (4.18), se puede encontrar la expresión de la temperatura de la muestra, en función del tiempo, sin más que tomar la relación $I=VG(T)$, válidas si la conductancia eléctrica es casi-independiente de la tensión (presenta el comportamiento óhmico, para valores moderados del campo eléctrico). Con estas hipótesis, se llega a

$$\begin{aligned} I(V,t;T_a) &= I(V,0;T_a) + \Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)(1 - \exp(-t/\tau_{th}^c)) = \\ &= VG(T) = I(V,0;T_a) \exp\left[\left(\frac{\Delta E}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T}\right)\right] \end{aligned} \quad (4.21)$$

donde se ha tenido en cuenta, que $I(V,0;T_a) = VG_a$. Es inmediato, de la ecuación (4.21),

$$\left(\frac{\Delta E}{k_B}\right)\left(\frac{T - T_a}{TT_a}\right) = \ln\left[1 + \frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{I(V,0;T_a)} (1 - \exp(-t/\tau_{th}^c))\right] \quad (4.22)$$

Dado que la elevación de la temperatura, en este tipo de procesos de calentamiento, no va a ser considerable (algunos grados por encima de la temperatura ambiente), se puede realizar la aproximación $(T - T_a)/(TT_a^2) \simeq (T - T_a)/T_a^2$. Por consiguiente, la temperatura de la muestra, se puede expresar

como función del tiempo, mediante la relación

$$T(t) = T_a + \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \ln \left[1 + \frac{\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a)}{I(V, 0; T_a)} (1 - \exp(-t/\tau_{th}^c)) \right] \quad (4.23)$$

Teniendo presente que, $\frac{\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a)}{I(V, 0; T_a)} (1 - \exp(-t/\tau_{th}^c))$, es una cantidad pequeña, ya que $(\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a)/I(V, 0; T_a))$, es en la mayoría de los casos analizados, del orden de 0.2, se puede hacer uso de la aproximación $\ln(1+x) \approx x$ (el error para $x \approx 0.2$ es el 10%, por exceso). Así, la ecuación (4.23) toma la forma:

$$T(t) = T_a + \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \left[\frac{\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a)}{I(V, 0; T_a)} (1 - \exp(-t/\tau_{th}^c)) \right] \quad (4.24)$$

Al derivar, con respecto al tiempo, la expresión (4.24), resulta

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \left[\frac{\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a)}{I(V, 0; T_a)} \frac{\exp(-t/\tau_{th}^c)}{\tau_{th}^c} \right] \quad (4.25)$$

La potencia generada en la muestra, por efecto Joule $V^2 G(T)$, tiene, en el caso que nos ocupa, la forma

$V[I(V,0;T_a)+\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)(1-\exp(-t/\tau_{th}^c))]$ y, al introducir esta expresión, junto con las de la temperatura y su derivada temporal, expresadas en las ecuaciones (4.24) y (4.25), en la ecuación (4.19), se obtiene

$$\begin{aligned}
 & V[I(V,0;T_a)+\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)(1-\exp(-t/\tau_{th}^c))] = \\
 & = C \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \left[\frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{I(V,0;T_a)} \frac{\exp(-t/\tau_{th}^c)}{\tau_{th}^c} \right] + \\
 & + K \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \left[\frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{I(V,0;T_a)} (1-\exp(-t/\tau_{th}^c)) \right] \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta el desarrollo en serie de $\exp(-t/\tau_{th}^c)$, la ecuación (4.26) se transforma en

$$\begin{aligned}
 & V[I(V,0;T_a)+\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)(\frac{t}{\tau_{th}^c}+\dots)] = \\
 & = C \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \left[\frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{I(V,0;T_a)} \frac{1}{\tau_{th}^c} (1 - \frac{t}{\tau_{th}^c} + \dots) \right] + \\
 & + K \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \left[\frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{I(V,0;T_a)} (\frac{t}{\tau_{th}^c} + \dots) \right] \quad (4.27)
 \end{aligned}$$

Al igualar los términos no dependientes del tiempo, en la ecuación

$$VI(V,0;T_a) = C \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \left[\frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{I(V,0;T_a)} \frac{1}{\tau_{th}^c} \right] \quad (4.28)$$

identificando los términos dependientes del tiempo, resulta

$$\begin{aligned} V \frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{\tau_{th}^c} &= -C \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \left[\frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{I(V,0;T_a)} \frac{1}{(\tau_{th}^c)^2} \right] + \\ &+ K \frac{k_B T_a^a}{\Delta E} \left[\frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{I(V,0;T_a)} \frac{1}{\tau_{th}^c} \right] \end{aligned} \quad (4.29)$$

Al combinar las ecuaciones (4.28) y (4.29), se obtiene una expresión para la constante de tiempo térmica τ_{th}^c

$$\tau_{th}^c = \frac{C}{K} \left(1 + \frac{\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)}{I(V,0;T_a)} \right) \quad (4.30)$$

De la ecuación se desprende que τ_{th}^c depende de V y T_a , a través del cociente $(\Delta I_{JH}(V,\infty;T_a)/I(V,0;T_a))$. Como

las diferencias entre los distintos valores de este cociente, no son importantes, se explica que no sea apreciable, la dependencia de la constante de tiempo térmica, con la tensión y la temperatura. De todos modos, hay que resaltar que la ecuación (4.30) no es una expresión exacta, ya que es el resultado de introducir en la ecuación diferencial (4.19), una relación entre la temperatura y el tiempo, determinada empíricamente.

De la expresión (4.30) y, determinando los valores de la capacidad calorífica C y del factor de transmisión del calor K , es posible encontrar el valor de la constante de tiempo térmica. En lo que sigue, se supone que la temperatura es la misma, tanto en los electrodos como en la muestra. La capacidad calorífica del conjunto, electrodos y muestra, se determina mediante la suma de las capacidades caloríficas de los electrodos y de la muestra. Los calores específicos del material vítreo [53] y del cobre, son parecidos (del orden de $400 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Las densidades del vidrio y del cobre son $5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ y $9 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, respectivamente. Por otro lado, los volúmenes del material vítreo y de los electrodos, en el presente caso, son $5.4 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ y $3.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3$, de donde se desprende, que las masas del vidrio y de los electrodos son de $2.7 \times 10^{-5} \text{ kg}$ y de $3.2 \times 10^{-4} \text{ kg}$, respectivamente. De los datos anteriores, se deduce que la capacidad calorífica para

el material vítreo es de $1.08 \times 10^{-2} \text{ J K}^{-1}$, y para los electrodos de $1.28 \times 10^{-1} \text{ J K}^{-1}$, lo que implica que la capacidad calorífica del conjunto, objeto de estudio, sea $1.39 \times 10^{-1} \text{ J K}^{-1}$.

La transmisión del calor, teniendo en cuenta las características del tipo de dispositivo montado para analizar las propiedades eléctricas de estos materiales, se realiza, a través, fundamentalmente, de las dos placas electrónicas. Una de ellas está en contacto con el aire, mientras que la otra, cubierta de un aislante (esmalte sintético), contacta con el recipiente del calorímetro (buen conductor del calor). el factor de transmisión para la base superior, es el producto de la superficie de la base por el coeficiente de transmisión por convección libre en aire, cuyo valor es de, aproximadamente, $50 \text{ w/m}^2\text{K}$ /54/. Como el área de la base es de $1.13 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, resulta un factor de transmisión del calor, de la base superior, de $5.67 \times 10^{-4} \text{ w K}^{-1}$. En la base inferior, la transmisión del calor se ve dificultada por el aislante, cuyo espesor es del orden de 0.5 mm. Si se admite, que debido a la soldadura con estaño, en la placa circular electrónica, la superficie de contacto con el recipiente del calorímetro, se reduce a, aproximadamente, la cuarta parte, es decir, $2.83 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, y tomando en consideración que la conductividad térmica del aislante, es de 0.3 w/mK /54/, resulta una conductancia térmica para la capa aislante (fac-

tor de transmisión del calor para esa base), de $1.70 \times 10^{-3} \text{ w K}^{-1}$.

Por tanto, el factor de transmisión del calor del conjunto es $2.27 \times 10^{-3} \text{ w K}^{-1}$. El cociente C/K , de acuerdo con los resultados anteriores, tiene un valor de 61.3 s, y dado que el cociente $(\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a) / (I(V, 0; T_a)))$ es, en la mayoría de los casos analizados, de aproximadamente 0.2, se llega a un valor para la constante de tiempo térmica τ_{th}^C , de 73.6 s.

La diferencia porcentual con el valor encontrado empíricamente, es decir, a partir de las medidas de la intensidad, en diversos instantes de tiempo, es del 23%. Esta discrepancia no ha de considerarse excesiva, ya que la evaluación de los volúmenes es muy aproximada, por ser el dispositivo algo irregular, en cuanto a sus formas geométricas, debido a las limitaciones tecnológicas, que impiden una mejora en la fabricación del mismo.

Así mismo, es muy difícil de evaluar la superficie de contacto del dispositivo, con el recipiente del calorímetro, ya que la soldadura introduce una gran irregularidad en la base inferior. Por consiguiente, la diferencia no excesiva, entre los valores de τ_{th}^C determinados, por un lado, empíricamente, y por otro, a partir de la expresión aproximada (4.30), ha de entenderse como una confirmación de los argumentos utilizados en la deducción de la ecuación (4.30).

Hemos de señalar que la ecuación (4.30) es original, en el sentido de que no existe ninguna equivalente en la bibliografía. Algunos autores /51/ indican, sin dar una demostración, una expresión para τ_{th}^C tal como $(C_V Ad)/K$, siendo C_V la capacidad calorífica por unidad de volumen, A y d la superficie de la base y la altura, respectivamente (supuesta la geometría del dispositivo cilíndrica), y K la mencionada conductancia térmica o factor de transmisión del calor del dispositivo.

La expresión de τ_{th}^C se puede transformar en $\tau_{th}^C = C/K$, y ésta, a su vez, se puede obtener de la encontrada, sin más que considerar, que la fracción

$$(\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a) / (I(V, 0; T_a)))$$

es muy pequeña frente a 1.

Los autores que han dado la expresión de τ_{th}^C señalada, han trabajado películas delgadas y a diferencia de nuestro caso, existe un sustrato (sumidero del calor) capaz de absorber gran parte del calor acumulado en la película. Esto hace, que hasta valores muy cercanos a la tensión umbral, no sean relevantes las elevaciones de la intensidad, consecuencia del calentamiento Joule; por tanto, la expresión (4.30) también da lugar a la τ_{th}^C característica de las láminas delgadas. El buen acuerdo con la expresión (4.30), es otra evidencia que

confirma la validez de la expresión τ_{th}^c .

4.6. DEPENDENCIA ENTRE EL INCREMENTO DE LA INTENSIDAD Y EL VOLTAJE APLICADO.

Como hemos visto en el apartado anterior, la elevación de la corriente eléctrica, $\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a)$, que tiene lugar durante la aplicación de un pulso de tensión V , es una consecuencia del calentamiento por efecto Joule. En este apartado se va a presentar un nuevo análisis, del papel asignado al calentamiento Joule, en las muestras en estudio. Hemos de encontrar la dependencia de $\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a)$, con la tensión V y la temperatura ambiente T_a . Para ello, partimos de la relación entre la conductancia eléctrica, G y la temperatura (apartado 4.2).

$$G(T) = G(T_a) \exp \left[\left(\frac{E}{k_B} \right) \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.31)$$

y de la ecuación de balance térmico, en el equilibrio:

$$VI(V, \infty; T_a) = K\Delta T \quad (4.32)$$

donde K es el factor de transmisión del calor, en el dispositivo construido. A partir de (4.31) se puede deducir la ex-

presión del incremento de la intensidad, en función de la temperatura de la muestra (se supone, de nuevo, que la muestra experimenta un calentamiento uniforme)

$$\Delta I_{JH}(V, T; T_a) = I(V, T_a; T_a) \exp \left| \left(\frac{E}{k_B} \right) \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T} \right) - 1 \right| \quad (4.33)$$

En esta ocasión, las variables que aparecen en los paréntesis, son la tensión, la temperatura de la muestra, en el instante t , y la temperatura ambiente T_a . Despejando de la ecuación (4.33) T , e introduciendo este resultado en (4.32) se llega a

$$K \left(\frac{x_a}{x_a - \ln \alpha} - 1 \right) = \frac{V^2 G(T_a)}{T_a} \alpha \quad (4.34)$$

siendo

$$\alpha = 1 + \frac{\Delta G(T_e; T_a)}{G(T_a)} = 1 + \frac{\Delta I_{JH}}{VG(T_a)} \quad (4.35)$$

y

$$x_a = \frac{\Delta E}{k_B T_a} \quad (4.36)$$

Para pasar de la ecuación (4.34), en la que se expresa la relación entre el incremento de la conductancia eléctrica

ΔG , y el voltaje aplicado V , a una ecuación que establezca la dependencia entre $\Delta I_{JH}(V, T_e; T_a)$ y V , que es uno de los objetivos de este apartado, hay que utilizar la relación

$$\Delta I_{JH}(V, T_e; T_a) = V \Delta G(T_e; T_a) \quad (4.37)$$

Es evidente, que $\Delta I_{JH}(V, T_e; T_a)$, corresponde al estado estacionario, es decir, asociado a la temperatura de equilibrio T_e . La ecuación (4.34) es del tipo trascendente, y por consiguiente no es posible despejar ΔI_{JH} . A continuación veremos que, en determinadas condiciones, esta ecuación se puede aproximar a una, que establezca, de forma explícita, la relación buscada entre ΔI_{JH} y V .

La ecuación (4.34) se puede escribir

$$F_2(V, \Delta I_{JH}) = K F_1(V, \Delta I_{JH}) \quad (4.33a)$$

por tanto, al representar F_2 frente a F_1 se puede obtener el valor de K .

En el caso de bajos voltajes aplicados, pero en los que comienza a ser significativa la elevación de la intensidad de la corriente, como consecuencia del calentamiento Joule, el incremento de la conductancia eléctrica, se puede



expresar como:

$$\Delta G = \left(\frac{dG}{dT} \right)_{T=T_a} \Delta T = G(T_a) \frac{\Delta T}{T_1} \quad (4.38)$$

$T_1 = \frac{T_a}{x_a}$ (del orden de 16 K, en la mayoría de los vidrios calcógenos /55/. Despejando ΔT en (4.38), y utilizando la ecuación (4.32) resulta:

$$\frac{\Delta I_{JH}}{V} \frac{G(T_a) \frac{V^2}{KT_1}}{1 - G(T_a) \frac{V^2}{KT_1}} G(T_a) = \frac{\beta}{1-\beta} G(T_a) \quad (4.39)$$

Ahora bien, si β es pequeño, la ecuación (4.39) se puede transformar, así:

$$\Delta I_{JH}(V, T_e; T_a) \simeq \frac{G^2(T_a)}{KT_1} V^3 \quad (4.40)$$

Al representar en escala log-log, ΔI_{JH} frente a V , debe encontrarse una pendiente de valor 3, y de la ordenada en el origen se puede obtener K . Por tanto es un método eficaz y cómodo, para la evaluación del factor de transmisión del calor.

El planteamiento expuesto, es válido para cualquier material, cuya dependencia de la conductancia eléctrica con la temperatura, sea del tipo indicado en la ecuación (4.31). O sea, en todos los semiconductores cuyo comportamiento eléctrico, se pueda clasificar de intrínseco. En definitiva, las ecuaciones (4.34) y (4.40), constituyen una prueba para averiguar si un efecto térmico (es decir, el calentamiento Joule), y no de naturaleza electrónica, es el responsable, de una posible elevación de la intensidad eléctrica, durante la aplicación de un pulso de voltaje.

Si se considera significativa la dependencia de la conductancia eléctrica, con el campo aplicado, las ecuaciones (3.34) y (3.40) se transforman en

$$K \left(\frac{x_a}{x_a - 1} \ln \alpha - 1 \right) = \frac{V^2 G(T_a)}{T_a} \propto \exp\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (4.41)$$

y

$$\Delta I_{JH} = \frac{G^2(T_a)}{KT_1} V^3 \exp\left(\frac{2V}{V_0}\right) \quad (4.42)$$

En la deducción de las ecuaciones (4.41) y (4.42), se ha empleado la dependencia expresada en la ecuación (apartados 4.1 y 4.2)

$$G(V, T; T_a) = G(T, T_a) F(V) = G(T; T_a) \exp\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (4.43)$$

que, como ya hemos referido, se ha encontrado en los materiales objeto de nuestro estudio.

En primera aproximación dado que el cociente V/V_0 , en los casos analizados es pequeño, se puede desconsiderar la dependencia exponencial, que introduce la ecuación (4.43). Por consiguiente, los resultados experimentales han de ajustarse a los modelos funcionales, indicados en las ecuaciones (4.34) y (4.40). Al llevar a cabo la aproximación señalada, se están despreciando los efectos electrónicos, contenidos en la ecuación (4.43).

Las medidas del incremento de la intensidad, a causa del efecto Joule, se han realizado con la composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, y empleando la configuración electródica tipo sandwich y, a diferentes temperaturas. En la tabla 4.8, se muestran los resultados experimentales, correspondientes a la temperatura de $72^{\circ}C$ (el control de la temperatura se llevó a cabo con el DSC), para la que la resistencia óhmica era de $4.0 M\Omega$.

Los valores experimentales se han ajustado al modelo funcional, propuesto en la ecuación (4.34a), algunos de los resultados conseguidos en el análisis de regresión, se indican en la tabla 4.9.

V (V)	ΔI_{JH} (μA)
40	1.17
60	2.44
80	3.54
100	7.04
120	11.56
140	23.88
150	36.67
160	51.41
170	83.54

Tabla 4.8

Relación entre el voltaje aplicado, y el incremento de la intensidad de corriente por efecto Joule, para la temperatura de 72°C.

En la Fig. 4.21 se representan los valores de las funciones $F_1(V, \Delta I_{JH})$ y $F_2(V, \Delta I_{JH})$, anteriormente definidas. Concretamente, se han representado los correspondientes a las temperaturas de 72°C y 61°C (hemos representado sólo dos, por razones de claridad en la representación). Es evidente que, el ajuste de los valores experimentales, a la dependencia funcional obtenida, es correcto, demostrando la validez de la relación (4.34a). De alguna manera, ésto nos confirma la validez del modelo.

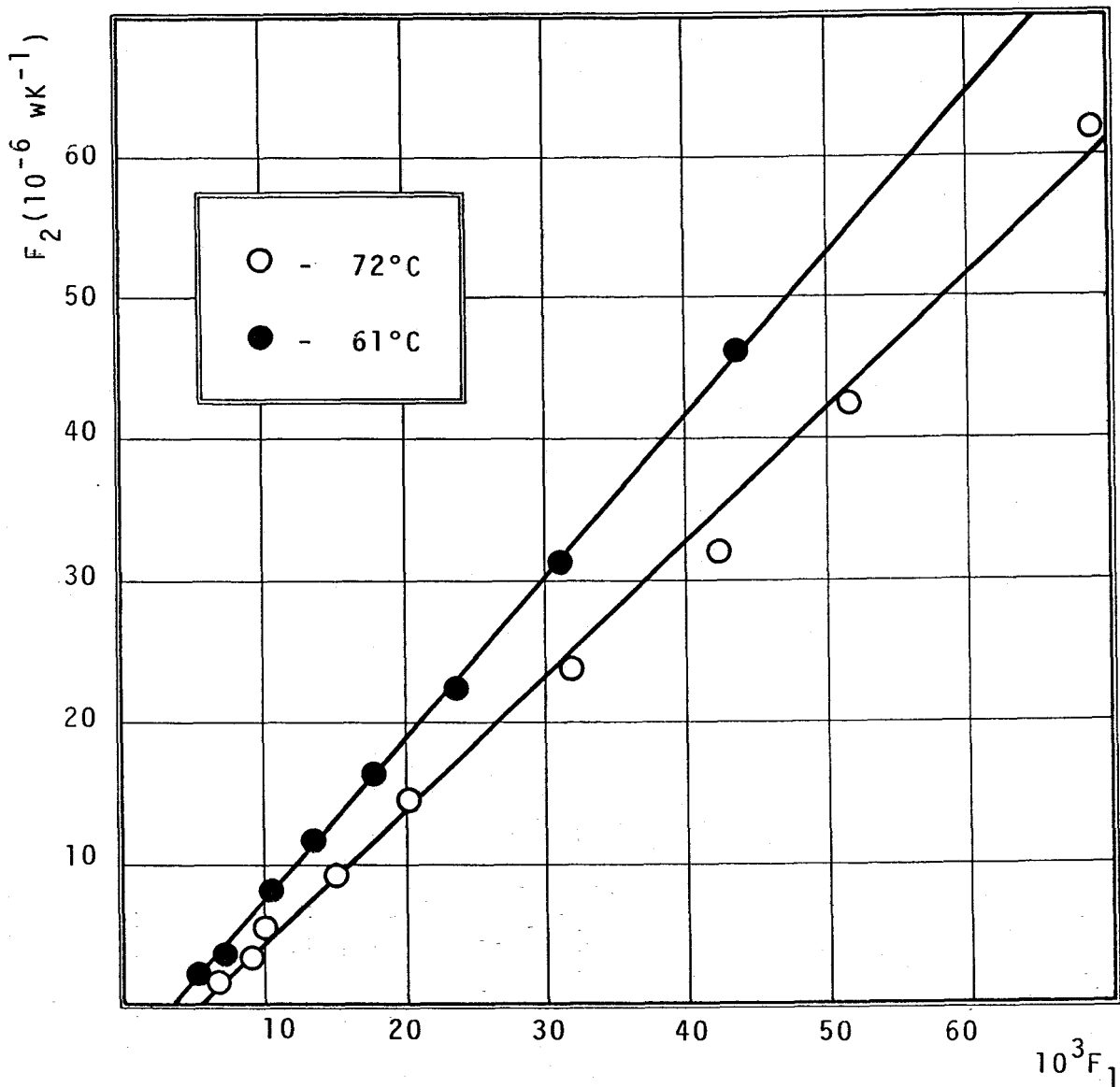


Fig. 4.21 Representación en escala lineal-lineal, de la función $I_2(V, \Delta I_{JH})$ frente a la función $F_1(V, \Delta I_{JH})$, para la muestra $As_{40}Se_{30}Te_{30}$ con configuración electrónica tipo sandwich.

T_a (°C)	R_a (M Ω)	K (mW $^{-1}$)	r
45	14.0	1.03	0.9986
55	9.1	0.82	0.9992
61	6.5	1.15	0.9999
61	6.5	1.35	0.9949
68	4.4	1.10	0.9991
72	4.0	0.94	0.9974
79	2.3	1.14	0.9974

Tabla 4.9

Valores de la resistencia óhmica R_a , factor de transmisión del calor K , y del coeficiente de correlación r , correspondientes a un conjunto representativo de temperaturas.

El factor de transmisión K , resulta ser independiente de la temperatura, en el intervalo en estudio (Fig. 4.22). El valor medio del factor de transmisión es de 1.03 mW $^{-1}$, y la desviación estándar del conjunto de valores es de 0.11 mW $^{-1}$ (lo que representa un 11% del valor medio).

La discrepancia entre el valor de K , obtenido en el apartado 4.5, y el señalado en este apartado, responde, básicamente, a pequeñas diferencias geométricas entre los

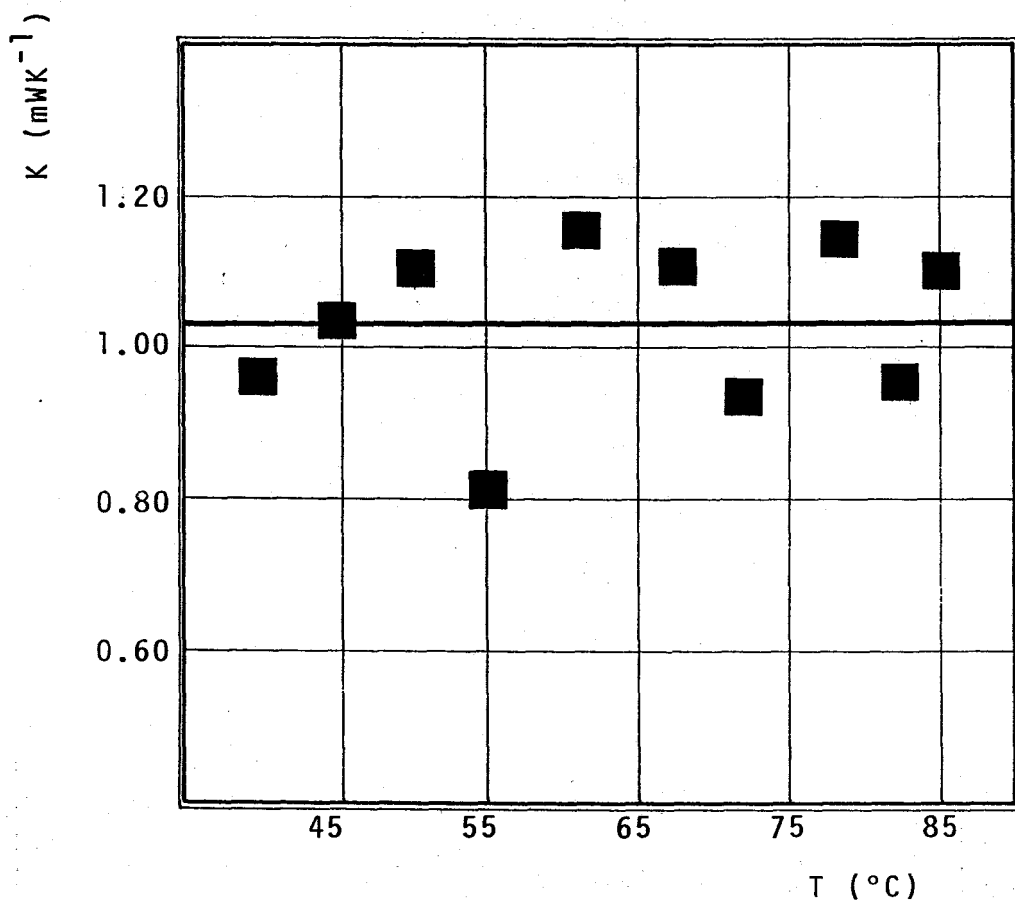


Fig. 4.22 Representación del factor de trasmisión del calor frente a la temperatura. El valor promedio de todos los valores presentes es de $1.03 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-1}$, con una desviación standar de $0.11 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-1}$ (11%).

diferentes dispositivos fabricados, y a la inevitablemente inexacta evaluación, de las dimensiones de los dispositivos fabricados. Esto hace, que las diferencias entre los valores de K , no sean excesivamente grandes (del orden de 2).

En definitiva, se puede afirmar que el valor del factor de transmisión del calor, obtenido mediante la determinación de las áreas de las zonas de evacuación del calor, del espesor de la capa aislante, de los valores del coeficiente de transmisión del calor por convección no forzada al aire, y de la conductividad térmica del aislante; además del que resulta del análisis de las características corriente-voltaje, en el estado estacionario, y de la utilización de la ecuación de Newton, para la disipación del calor en dicho estado (ecuación (4.32)), son cercanos. Las discrepancias quedan plenamente justificadas, por las razones anteriormente expuestas. Finalmente, queda demostrada la coherencia de las argumentaciones utilizadas en el apartado anterior, ratificando, además, que la causa generadora de la elevación de la intensidad observada, no es otra que el calentamiento Joule.

Además, al margen de otras consideraciones físicas, se puede indicar que es válido el método utilizado en la construcción de los dispositivos, ya que en otro caso, los resultados experimentales no podrían reproducirse.

4.7. EVOLUCION POST-ESTIMULACION ELECTRICA DE LA MUESTRA

En este apartado, se analiza la evolución temporal de la temperatura, después de que la muestra ha sido estimulada eléctricamente. Primeramente, daremos al problema un enfoque teórico, y después, veremos si los valores experimentales, satisfacen el modelo postulado.

Este es un problema de conducción transitoria y, en estos casos, se considera que la temperatura del sólido varía con el tiempo, pero en un instante cualquiera, la temperatura no es función de la posición. Es decir, la temperatura en todos los puntos del interior de la muestra, varía de modo uniforme con el tiempo. Si suponemos que la energía transferida desde el cuerpo, se elimina por convección en un fluido, entonces, suponer que la temperatura varía uniformemente en el cuerpo, implica admitir, que debe satisfacerse la condición, de que la resistencia en la conducción es mucho menor, que la resistencia de convección en la superficie.

Si un cuerpo tiene una resistencia térmica interna despreciable, los gradientes de temperatura dentro del cuerpo, serán menores que los que aparecen en el fluido que le rodea. Así, del balance de energía aplicado al cuerpo, se deduce que la disminución de la energía interna, debe ser igual a la transferencia de calor, por unidad de tiempo,

desde la superficie por convección, de manera que

$$-C \frac{dT(t)}{dt} = K[T(t) - T_a] \quad (4.44)$$

siendo C la capacidad calorífica, y K el factor de transmisión del calor.

La ecuación diferencial (4.44) tiene una única variable independiente, el tiempo. La solución correspondiente a la temperatura instantánea, $T(t)$, determina la temperatura, en los puntos del interior de la muestra, incluyendo su superficie, ya que hemos supuesto una resistencia térmica interna despreciable.

Esta ecuación (4.44), se puede simplificar introduciendo la variable $\Delta T(t) = T(t) - T_a$. Para resolverla, debemos especificar la temperatura del cuerpo, en un instante dado. Si suponemos que se conoce la temperatura del sistema en un instante inicial, T_0 , podemos establecer como condición inicial para (4.44), $\Delta T_0 = T_0 - T_a$ ($t=0$). La solución de la ecuación con la condición inicial indicada es:

$$\frac{\Delta T(t)}{\Delta T_0} = e^{-\frac{K}{C} t} \quad (4.45)$$

Cada dispositivo de medida, tendrá su propia cons-

tante de tiempo térmica, que caracterizará el proceso de enfriamiento. Esta constante τ_{th}^e puede definirse como el tiempo necesario, para que el incremento de temperatura descienda, hasta alcanzar el valor de $\frac{1}{e}\Delta T_0$. Su valor es $\tau_{th}^e = \frac{C}{K}$.

Como se ha determinado la expresión de la resistencia eléctrica, en función de la temperatura (apartado 4.2), es posible encontrar la temperatura del material, a partir de la resistencia y ello nos permite determinar experimentalmente, la variación de la temperatura con el tiempo, registrando la resistencia de la muestra. En la tabla 4.10 aparecen los valores de T, para diferentes instantes de tiempo.

T(°C)	t(s)
33.80	83
33.60	92
33.40	100
33.20	108
33.00	117
32.80	125
32.60	150
32.40	167
32.20	183
32.00	208

Tabla 4.10

Evolución temporal de la temperatura de la muestra.

En la fig. 4.23 se aprecia el buen acuerdo ($r=0.997$), entre los datos experimentales, y la relación (4.45). En el eje de abscisas se representa el tiempo en escala lineal, y en el eje de ordenadas, en escala logarítmica, ΔT .

Del análisis de regresión se desprende, un valor ΔT_0 de 5.1°C , y un valor de τ_{th}^e , a partir de la pendiente, de 130 s. Hay que señalar que estos resultados corresponden a la muestra $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, con la configuración electródica de doble contacto puntual (la temperatura a la que se ha llevado a cabo la experiencia es de 31°C , a la que le corresponde una resistencia eléctrica de $31\text{ M}\Omega$). Este valor, lógicamente, difiere del obtenido para τ_{th}^c , ya que ésta se obtuvo con la disposición sandwich.

En la configuración de doble contacto puntual, sobre una misma superficie, la zona afectada por el calentamiento Joule no queda delimitada por una clara frontera, como sucede en la otra configuración electródica, por lo que un análisis, como el realizado en esta última configuración, resulta de gran complejidad.

Realizando una estimación aproximada, se aprecia que el factor de transmisión del calor debe ser menor, aunque también lo es la capacidad calorífica, puesto que el volumen

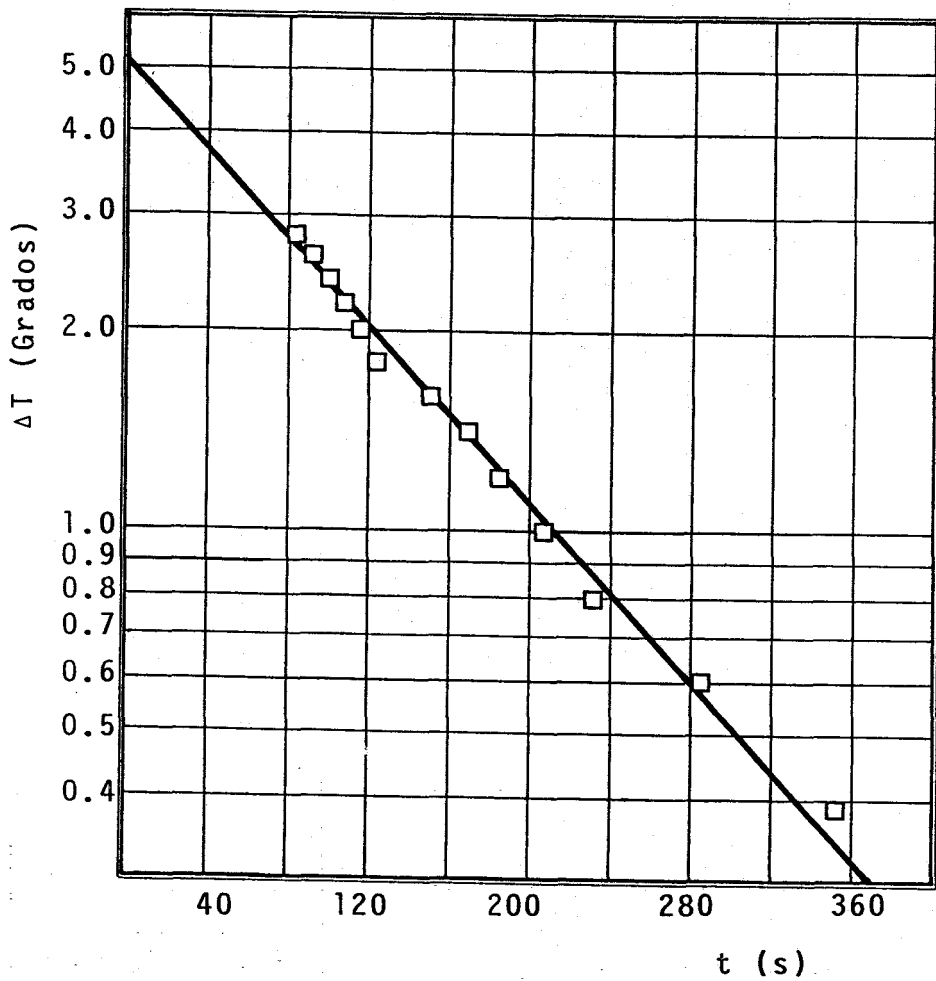


Fig. 4.23 Representación en escala semilogarítmica del incremento de temperatura, $\Delta T = T - T_a$, versus tiempo, t , durante el proceso de enfriamiento del material, después de la estimulación eléctrica.

que se ve afectado por el calentamiento es menor, así la constante de tiempo térmica, resulta ser del mismo orden de magnitud (concretamente de la configuración sandwich tiene un valor doble al que tiene la de doble contacto puntual).

Finalmente, es importante significar que, cuando los calentamientos no sean lo suficientemente importantes, como para que $(\Delta I_{JH}(V, \infty; T_a)) / (I(V, 0; T_a))$, sea apreciable frente a 1, resulta que la constante de tiempo térmica τ_{th}^c , coincide con la correspondiente al enfriamiento τ_{th}^e , y sólo cuando la fracción señalada sea relevante, se cumplirá la desigualdad $\tau_{th}^c > \tau_{th}^e$. Es decir, en este caso, el estado estacionario se alcanza, antes en el proceso de enfriamiento, que en el de calentamiento.

4.8. CARACTERISTICAS VOLTAJE APLICADO-TIEMPO DE RETARDO A DISTINTAS TEMPERATURAS

A partir de la ecuación (2.59), y teniendo en cuenta que la excitación eléctrica se efectúa aplicando pulsos cuadrados a las muestras, cuya conductividad eléctrica sigue la relación (4.4), resulta la expresión:

$$C_v \frac{dT}{dt} = \sigma_0 E^2 \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (4.46)$$

El intervalo de tiempo t_D , necesario para que se alcance la temperatura crítica T_m (apartado 2.3), viene dado por

$$\int_{T_a}^{T_m} \exp(\Delta E/k_B T) dT = \frac{\sigma_0 V^2}{L^2 C_v} t_D \quad (4.47)$$

Por ser $\Delta E \gg k_B T$ y, puesto que, $T_m > T_0$, la integración se puede realizar aproximadamente, obteniéndose

$$t_D = \frac{C_v k_B T_a^2 L^2}{\Delta E \sigma(T_a) V^2} = \frac{C_v k_B T_a^2 \text{SLR}(T_a)}{\Delta E V^2} \quad (4.48)$$

Esta expresión (4.48), que indica el tipo de relación existente entre el voltaje aplicado y el tiempo de retardo t_D , ha sido obtenida ignorando en la ecuación de balance térmico, el término de conducción térmica.

La relación a la que se ajustan los valores experimentales, determinados interrumpiendo el proceso, cuando está a punto de concluir (apartado 3.7) tiene la forma

$$t_D = \frac{A(T)}{(V - V_{th})^2} \quad (4.49)$$

En las figs. 4.24-4.31, se muestran los resultados conseguidos con la configuración sandwich y, la composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, a diferentes temperaturas. En la bibliografía no hemos encontrado nada relativo a los tiempos de retardo, y a la influencia sobre éstos, de la temperatura, a pesar de que los análisis de la variación con la temperatura, de las variables físicas de interés, han resultado claramente reveladores, de la naturaleza del fenómeno.

Los resultados experimentales aparecen en las tablas 4.11-4.18. En ellas, se muestran los tiempos de retardo, asociados a cada una de las tensiones aplicadas, a distintas temperaturas. Así mismo, se presentan los resultados del análisis de regresión, es decir, la pendiente, ordenada en el origen y coeficiente de correlación, para las distintas temperaturas.

En las figs. 4.24-4.32 el eje de abscisas, representan el recíproco de la raíz cuadrada del tiempo de retardo, y el eje de ordenadas, la tensión aplicada; por tanto, la pendiente representa la raíz cuadrada del parámetro $A(T)$ de la expresión (4.49), y la ordenada en el origen, la tensión umbral V_{th} , que es la tensión asociada a un tiempo de retardo infinito.

Con la configuración electródica de doble contacto

T _{experiencia} = 30°C	
V (V)	t _D (s)
610	61.4
120	52.5
630	47.8
640	41.6
650	38.0
660	33.8
670	32.2
680	28.6
690	26.0
700	23.4

$$\sqrt{A_t(T)} = 1171.8 \text{ V s}^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{th}(T) = 459.8 \text{ V}$$

$$r = 0.998$$

Tabla 4.11

T _{experiencia} = 48°C	
V (V)	t _D (s)
410	59.3
420	51.0
430	43.2
440	38.0
450	33.8
560	28.1
470	25.0
480	22.4
490	19.8
500	17.2
510	15.1
520	14.0
530	12.0
540	10.9

$$\sqrt{A_t(T)} = 747.7 \text{ V s}^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{th}(T) = 318.0 \text{ V}$$

$$r = 0.997$$

Tabla 4.12

T _{experiencia} = 55°C	
V(V)	t _D (s)
350	59.8
360	46.3
370	41.1
380	34.3
390	29.6
400	25.0
410	21.8
420	19.2
430	16.6
440	14.0

$$\sqrt{A_t(T)} = 675.2 \text{ V s}^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{th}(T) = 264.0 \text{ V}$$

$$r = 0.997$$

Tabla 4.13

T _{experiencia} = 61°C	
V(V)	t _D (s)
290	59.3
300	51.0
310	40.6
320	33.8
330	28.1
340	23.4
350	19.8
360	16.6
370	13.5
380	11.4
390	9.4
400	7.8

$$\sqrt{A_t(T)} = 479.4 \text{ V s}^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{th}(T) = 236.5 \text{ V}$$

$$r = 0.990$$

Tabla 4.14

T _{experiencia} = 68°C	
V(V)	t _D (s)
250	64.0
260	52.0
270	40.6
280	31.7
290	26.0
300	20.8
310	17.2
320	14.0
330	11.4
340	9.4
350	7.8
460	6.2

$$\sqrt{A_t(T)} = 400.5 \text{ V s}^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{th}(T) = 208.1 \text{ V}$$

$$r = 0.991$$

Tabla 4.15

T _{experiencia} = 73°C	
V(V)	t _D (s)
230	55.6
240	43.2
250	32.8
260	26.0
270	20.3
280	16.1
290	13.0
300	10.9
310	8.8
320	7.3
330	6.2

$$\sqrt{A_t(T)} = 369.4 \text{ V s}^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{th}(T) = 152.3 \text{ V}$$

$$r = 0.997$$

Tabla 4.16

T _{experiencia} = 81°C	
V(V)	t _D (s)
180	75.9
190	49.4
200	36.9
210	27.0
220	20.8
230	15.6
240	12.0
250	9.4
260	7.3
270	6.2
280	4.7

$$\sqrt{A_t(T)} = 291.2 \text{ V s}^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{th}(T) = 152.3 \text{ V}$$

$$r = 0.993$$

Tabla 4.17

T _{experiencia} = 90°C	
V(V)	t _D (s)
160	35.1
165	28.6
170	23.4
175	19.5
180	15.9
185	13.3
190	10.9
195	8.8
200	7.8
205	6.5

$$\sqrt{A_t(T)} = 199.2 \text{ V s}^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{th}(T) = 128.7 \text{ V}$$

$$r = 0.996$$

Tabla 1.18

Tablas 4.11-4.18: Valores de los tiempos de retardo, asociados a las distintas tensiones, para las temperaturas estudiadas, y resultados de los análisis de regresión.

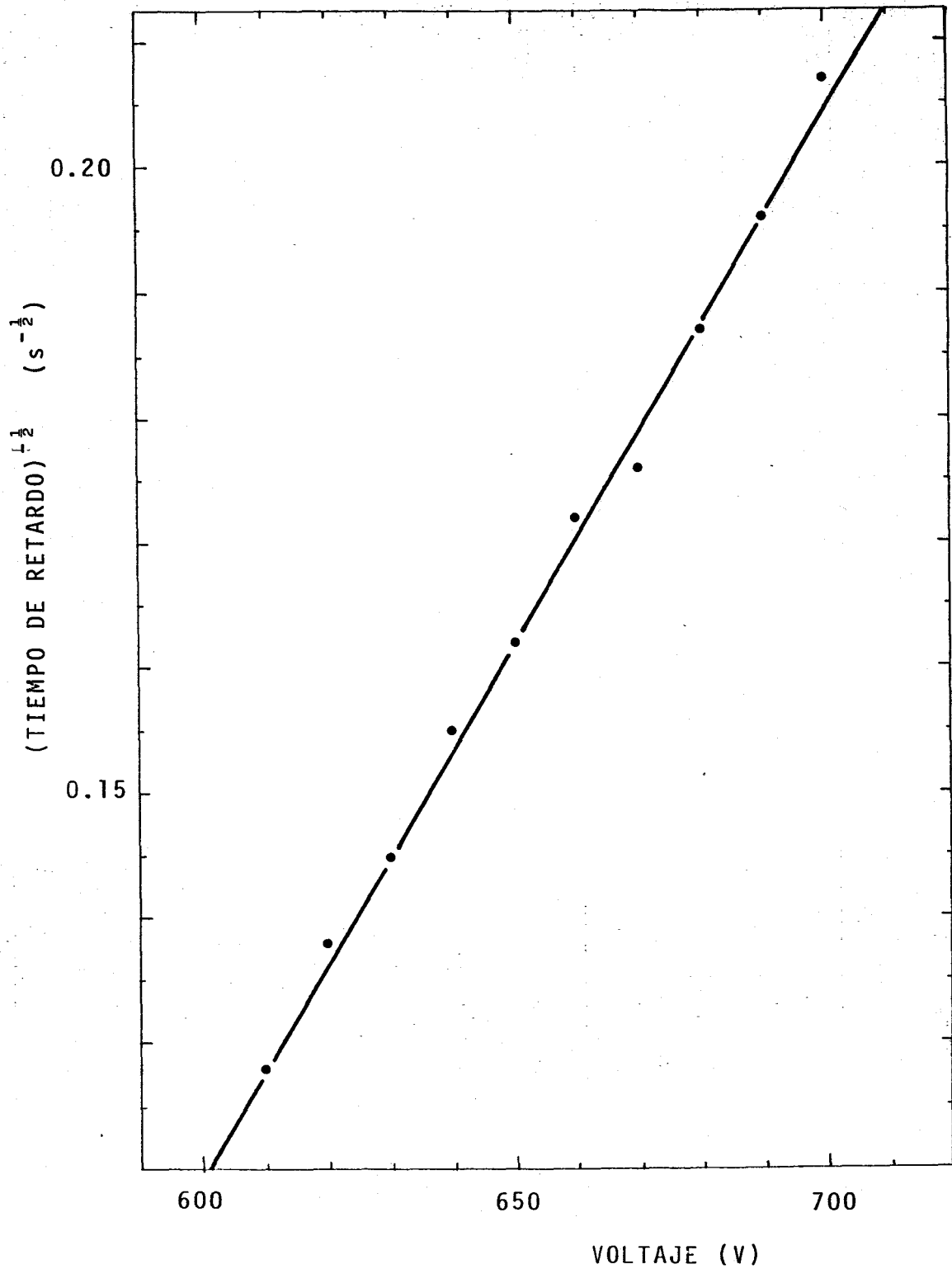


Fig. 4.24 Variación del tiempo de retardo con la amplitud del pulso aplicado, observada en la muestra vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ con configuración sandwich a la temperatura de 30°C .

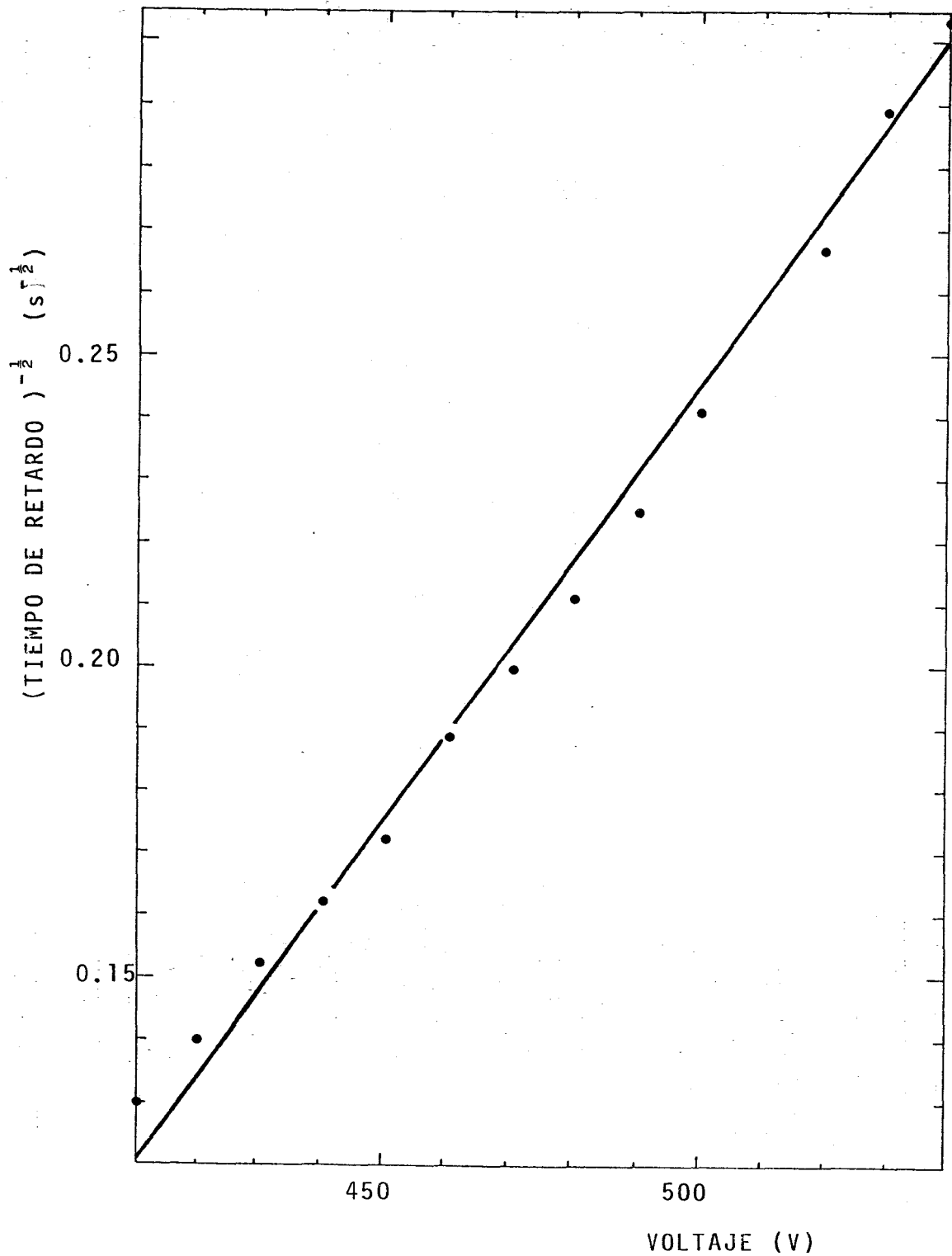


Fig. 4.25 Variación del tiempo de retardo con la amplitud del pulso aplicado, observada en la muestra vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$ con configuración sandwich a la temperatura de $48^{\circ}C$.

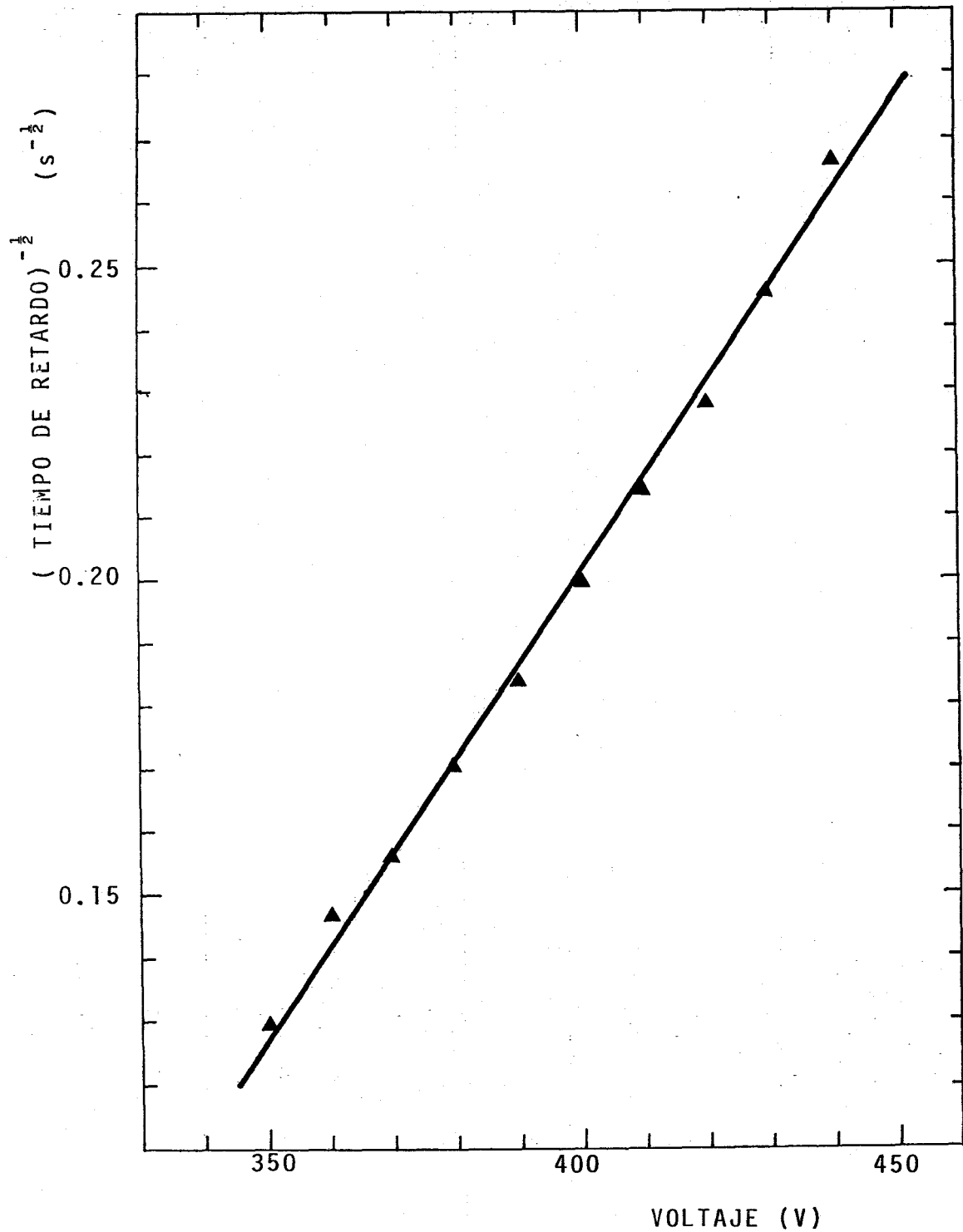


Fig. 4.26 Variación del tiempo de retardo con la amplitud del pulso aplicado, observada en la muestra vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ con configuración tipo sandwich y a la temperatura de 55°C .

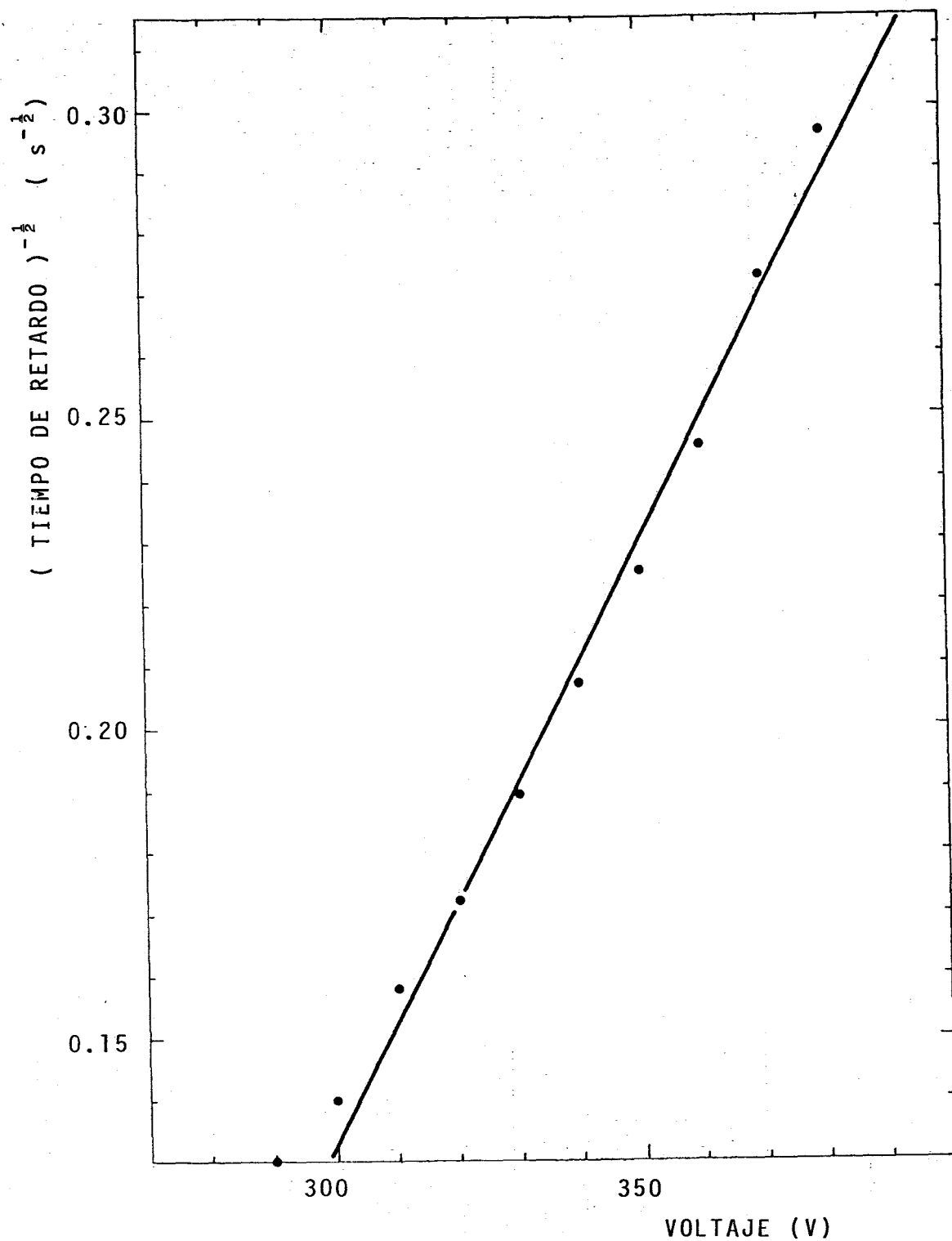


Fig. 4.27 Variación del tiempo de retardo con la amplitud del pulso aplicado, observada en la muestra vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ con configuración sandwich y a la temperatura de 61°C .

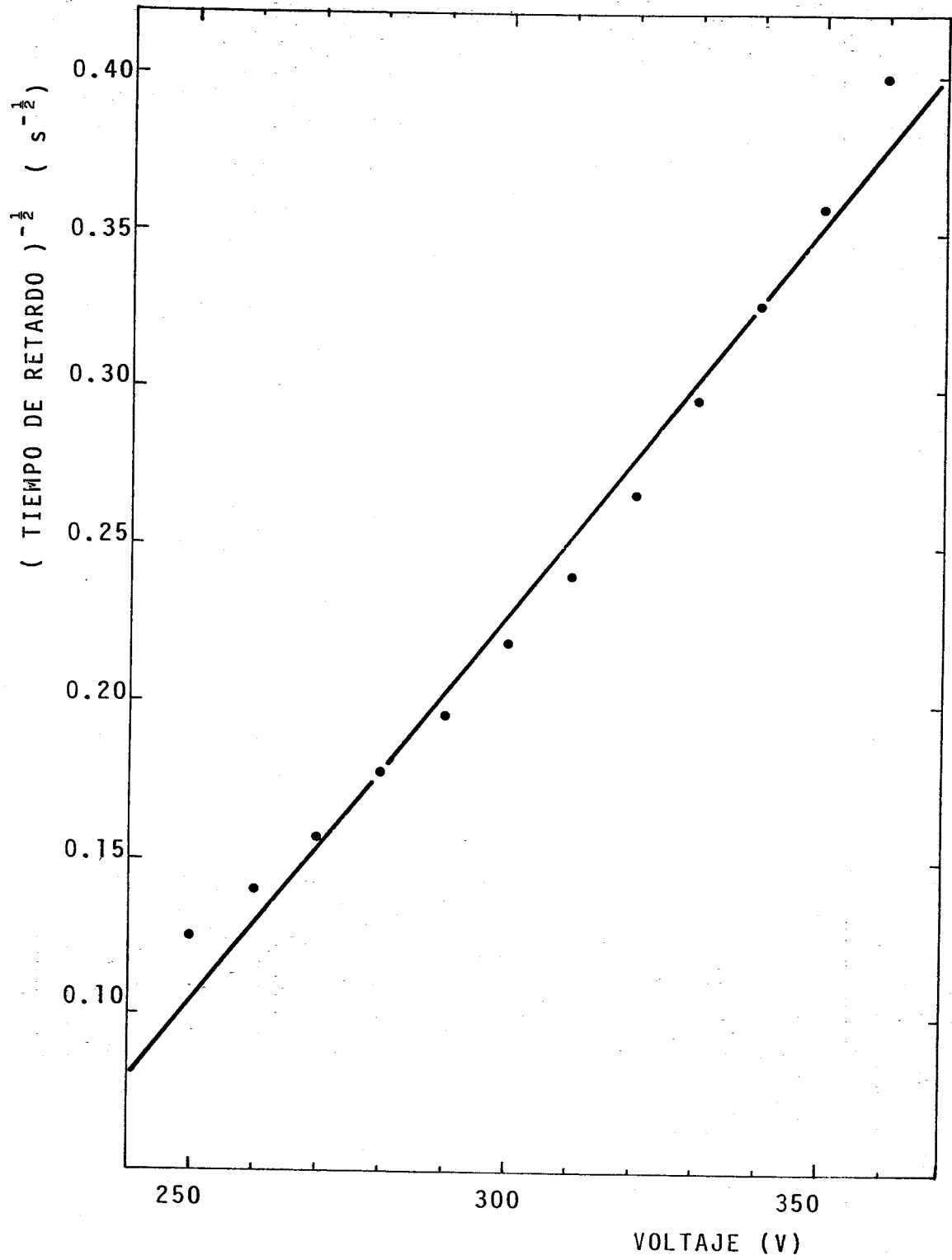


Fig. 4.28 Variación del tiempo de retardo con la amplitud del pulso aplicado a 68°C (As₄₀Se₃₀Te₃₀).

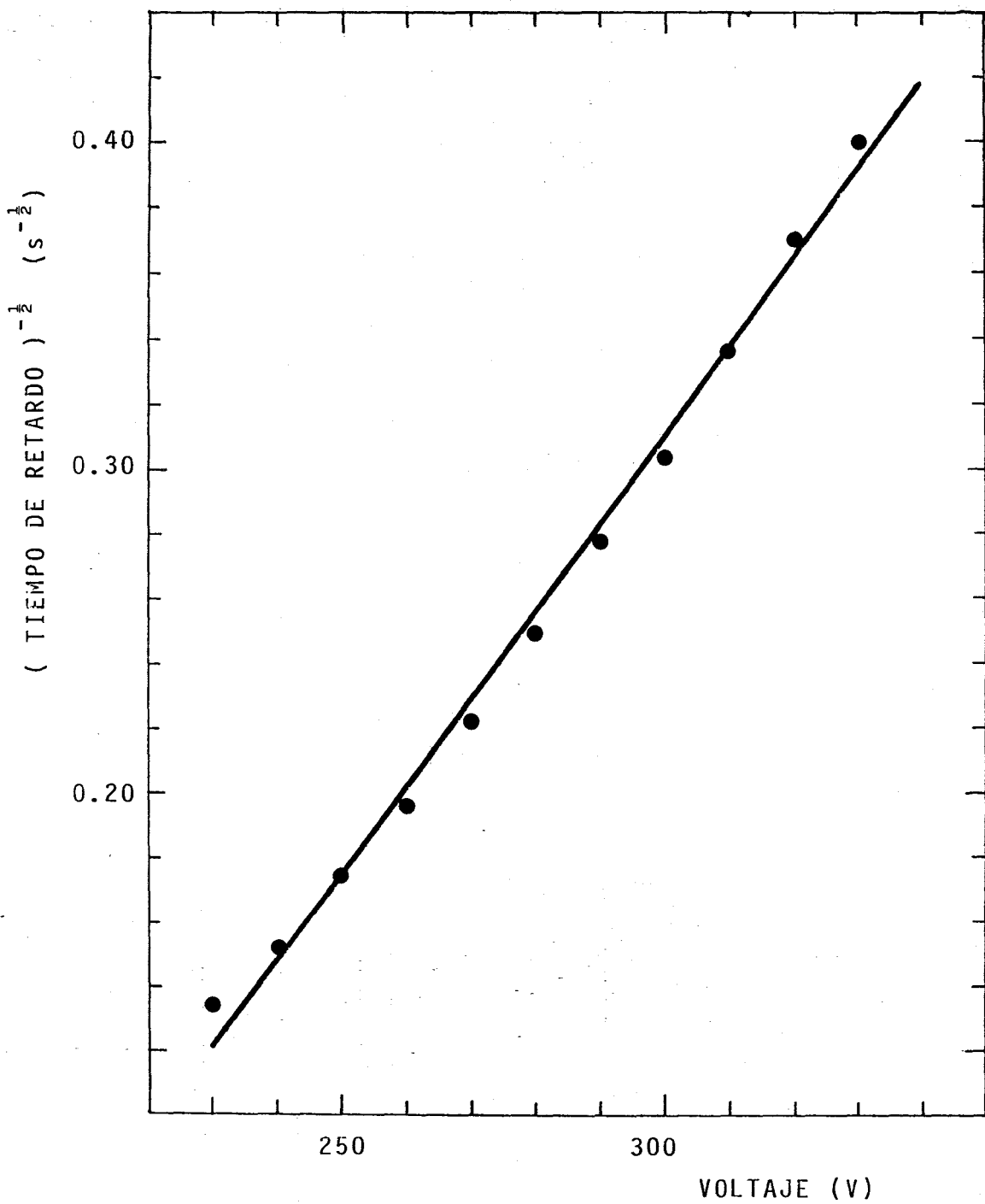


Fig. 4.29 Variación del tiempo de retardo con la amplitud del pulso aplicado, a la temperatura de 73°C.

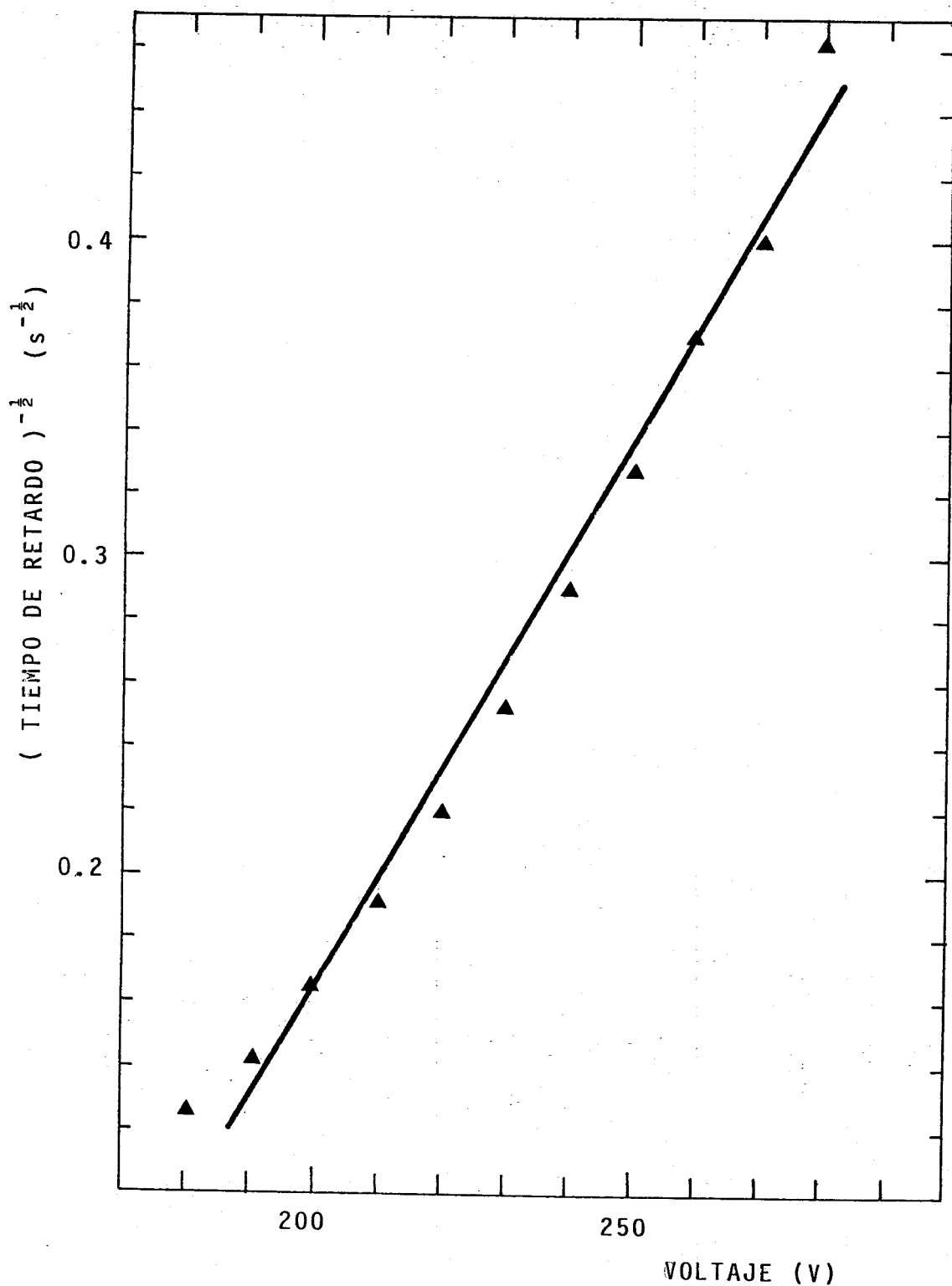


Fig. 4.30 Variación del tiempo de retardo con la amplitud del pulso aplicado a 81°C ($As_{40}Se_{30}Te_{30}$)

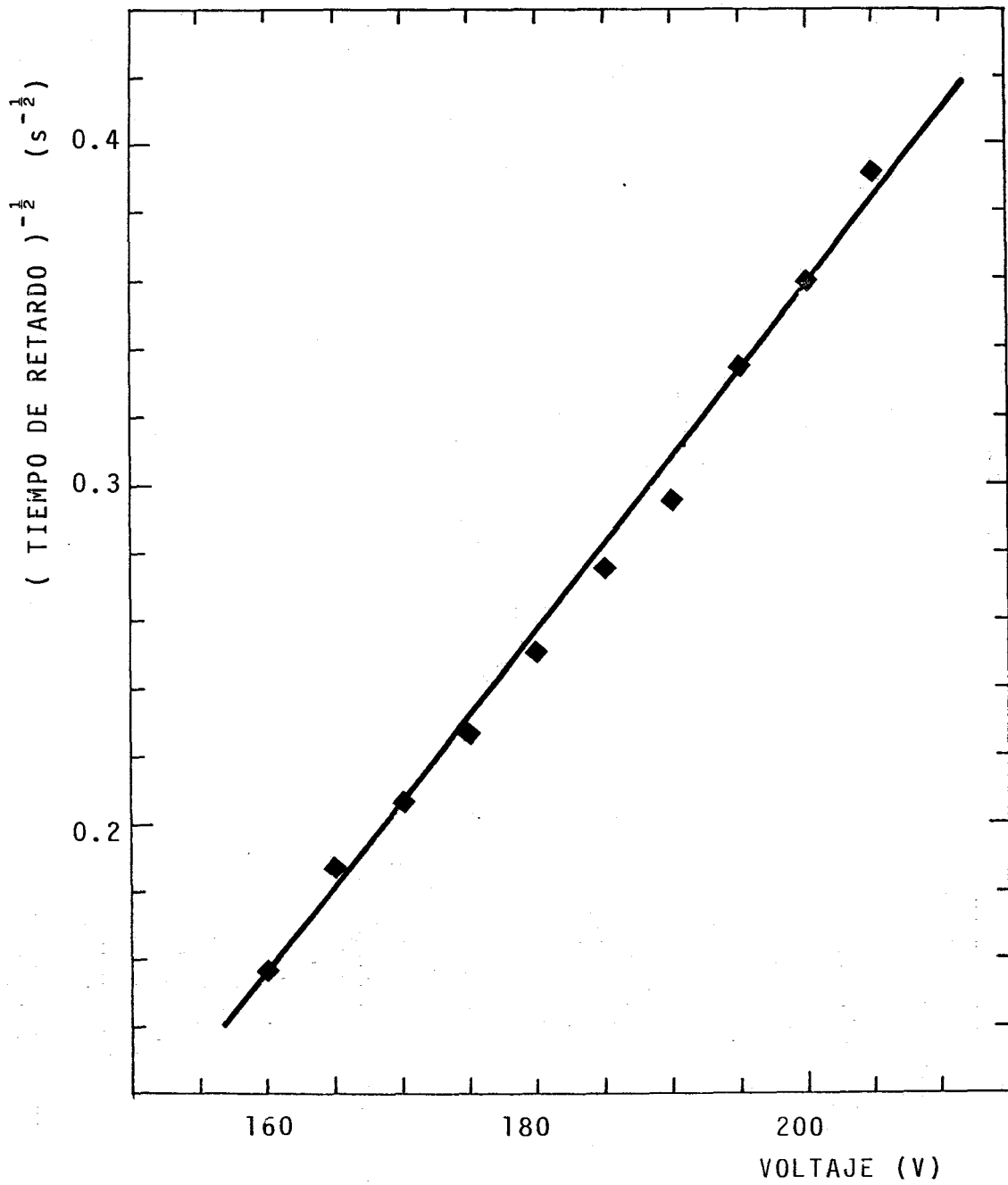


Fig. 4.31 Variación del tiempo de retardo con la amplitud del pulso aplicado a 90°C ($\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$)

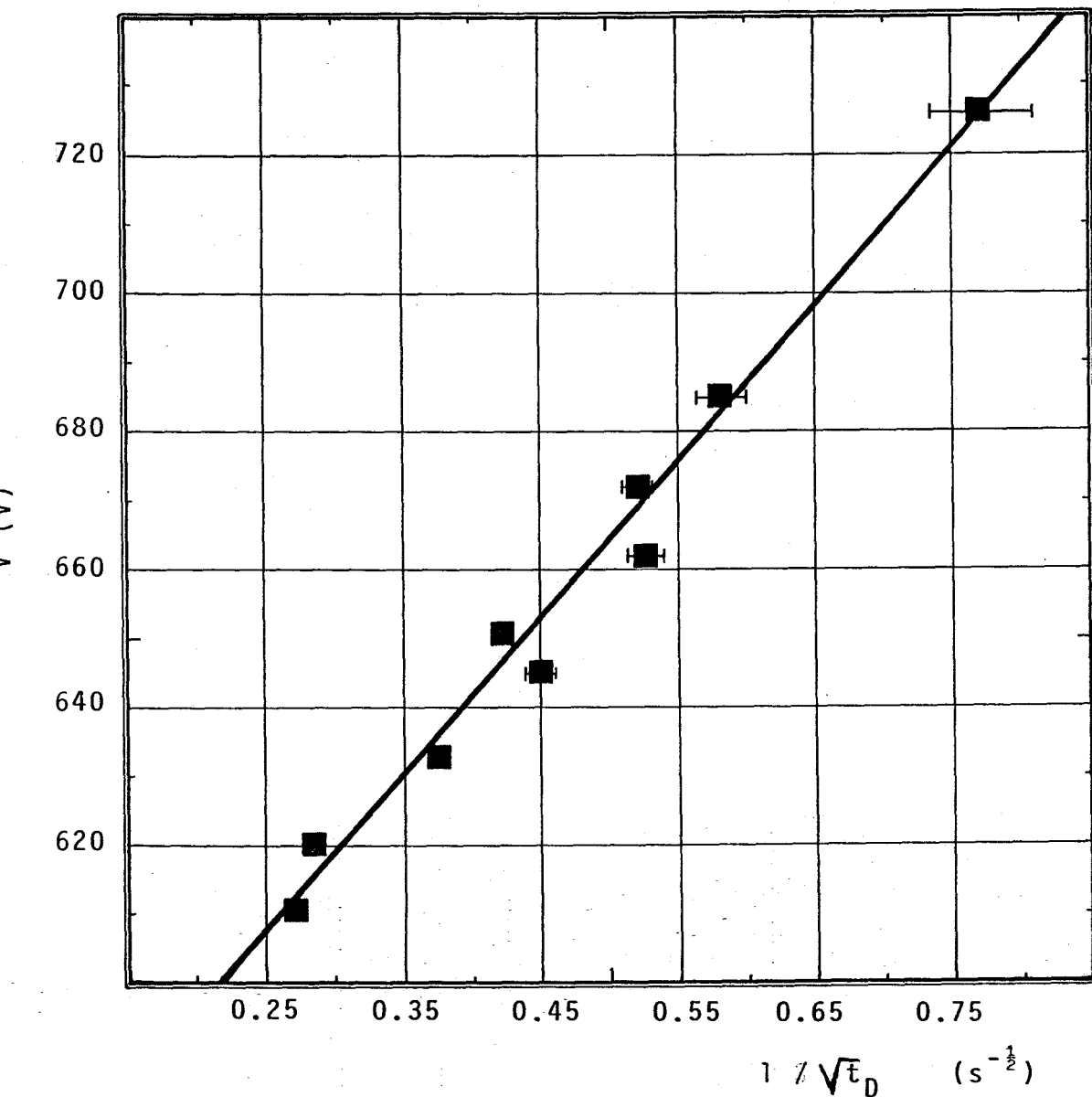


Fig. 4 32 Relación lineal entre el voltaje aplicado y el inverso de la raíz cuadrada del tiempo de retardo, para la composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración de doble contacto puntual.

puntual, y la composición $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, se han obtenido los siguientes valores de los tiempos de retardo.

V (V)	t_D (s)
726	1.7
685	3.0
672	3.7
662	3.6
650	5.7
645	4.9
633	7.1
620	12.3
610	13.7

Tabla 4.19

Valores de t_D y V, para la configuración de doble contacto puntual, y la composición. $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$. La temperatura de la experiencia fué de $58 \pm 1^\circ\text{C}$

En este caso, en la medida de t_D , no se ha interrumpido la excitación eléctrica, hasta que ha tenido lugar la transición OFF-ON. Los resultados experimentales se han ajustado, igualmente, a la relación (4.49), y éstos se han representado en la fig. 4.32. Del análisis de regresión de estos últimos resultados, se obtiene un coeficiente de correlación de 0.9907, y los valores de los parámetros $\sqrt{A_t}$ y V_{th} son

226.61 $Vs^{\frac{1}{2}}$ y 550 V.

En nuestro Departamento, en otras composiciones vítreas pertenecientes a los sistemas Ge-As-Te y Cu-As-Se /49, 52/, hemos encontrado resultados similares con la configuración de doble contacto puntual. Esto nos hace pensar que este comportamiento, tal vez, pudiera generalizarse a todos los vidrios calcógenos. Además, esto se ve corroborado, porque también se ha observado en el sistema vítreo Al-As-Te /45/.

La relación empírica (4.49), coincide con la expresión (4.48), cuando las tensiones aplicadas son muy superiores a la tensión umbral, lo que añade una evidencia suplementaria, de la validez del modelo térmico, establecido para explicar la relación (4.49). Además, en las dos disposiciones electródicas analizadas, se encuentran resultados con las mismas características, probándose que en ambas el calentamiento Joule juega un papel fundamental. Es decir, en las dos, los efectos térmicos parece ser que, son los responsables de la aparición del fenómeno.

El parámetro A_t (determinado mediante el ajuste de los puntos experimentales, a la dependencia funcional (4.49)) se ha representado frente a $T_a^2 R(T_a)$. De acuerdo con las ecuaciones (4.48) y (4.49), su comportamiento debe ser lineal, y la pendiente tiene la expresión $\frac{C_v k_B S L}{E}$. En la fig.

4.33 se muestran los resultados obtenidos, observándose que obedecen la relación esperada ($r=0.9930$). La pendiente tiene un valor de $0.63 \times 10^{-6} \text{ JK}^{-2}$, a partir de la cual, suponiendo que el valor de C_v es de $1 \text{ J/cm}^3\text{-K}$ /56/, se deduce un valor para la energía de activación de 0.48 eV, que coincide con los obtenidos por otros procedimientos anteriormente descritos, lo que constituye otra evidencia adicional, de nuestros planteamientos.

De la comparación de los resultados obtenidos, mediante los dos procedimientos de medida, es decir, con interrupción y sin ella, se desprende, que el método con interrupción, no introduce errores de importancia, ya que se hubiesen manifestado en un peor ajuste de los valores experimentales.

En la fig. 4.34, aparecen los resultados obtenidos con la configuración electródica tipo sandwich, y en el recuadro del vértice superior derecho, se muestran estos valores con los ejes de abscisas y ordenadas, representado V y t_D , respectivamente. La fig. 4.35 muestra un típico registro de I frente a t , a partir del cual se determinan los tiempos de retardo, asociados a cada voltaje aplicado. De la figura se desprende, que cuando se interrumpe el paso de corriente, evitando que se alcance el estado ON, la pendiente es prácticamente vertical, con lo que el tiempo suplementario, necesario para

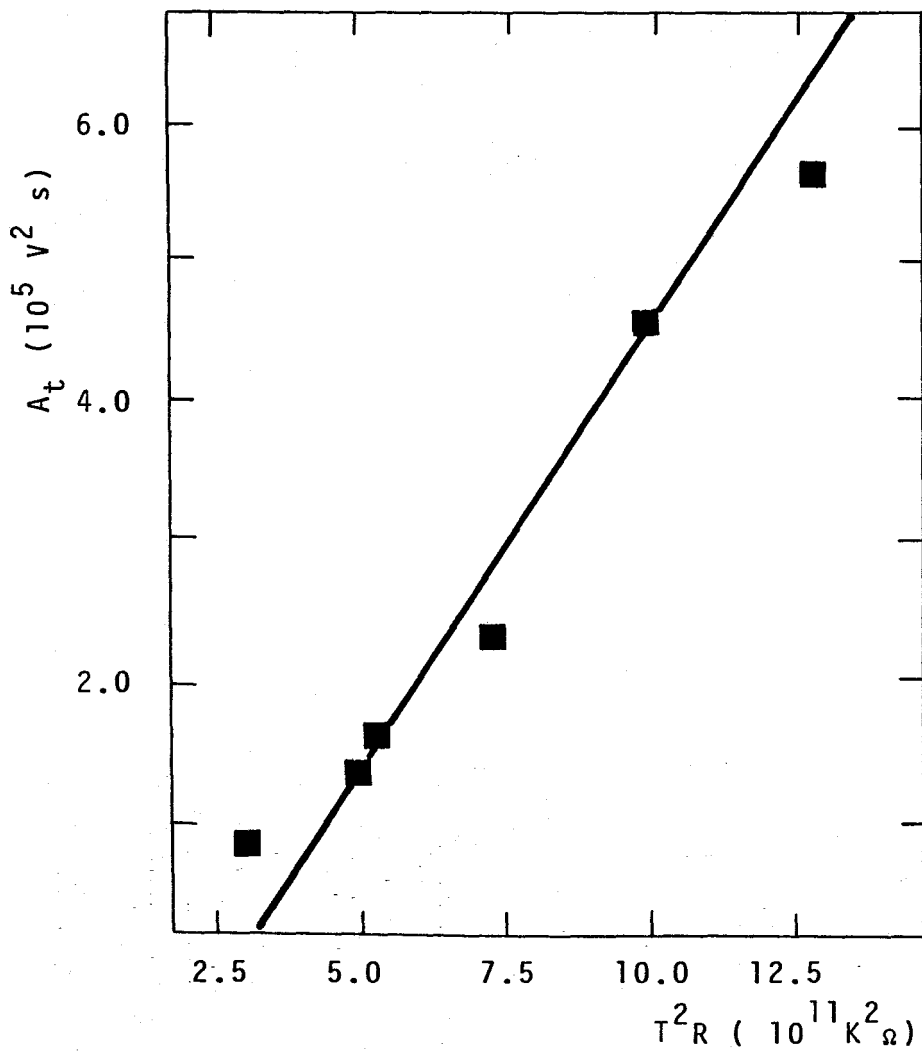


Fig. 4.33 Representación en escala lineal-lineal del parámetro A_t versus $T^2 R(T)$. El comportamiento que se observa en la figura, indica la validez del modelo propuesto para explicar el fenómeno de la conmutación.

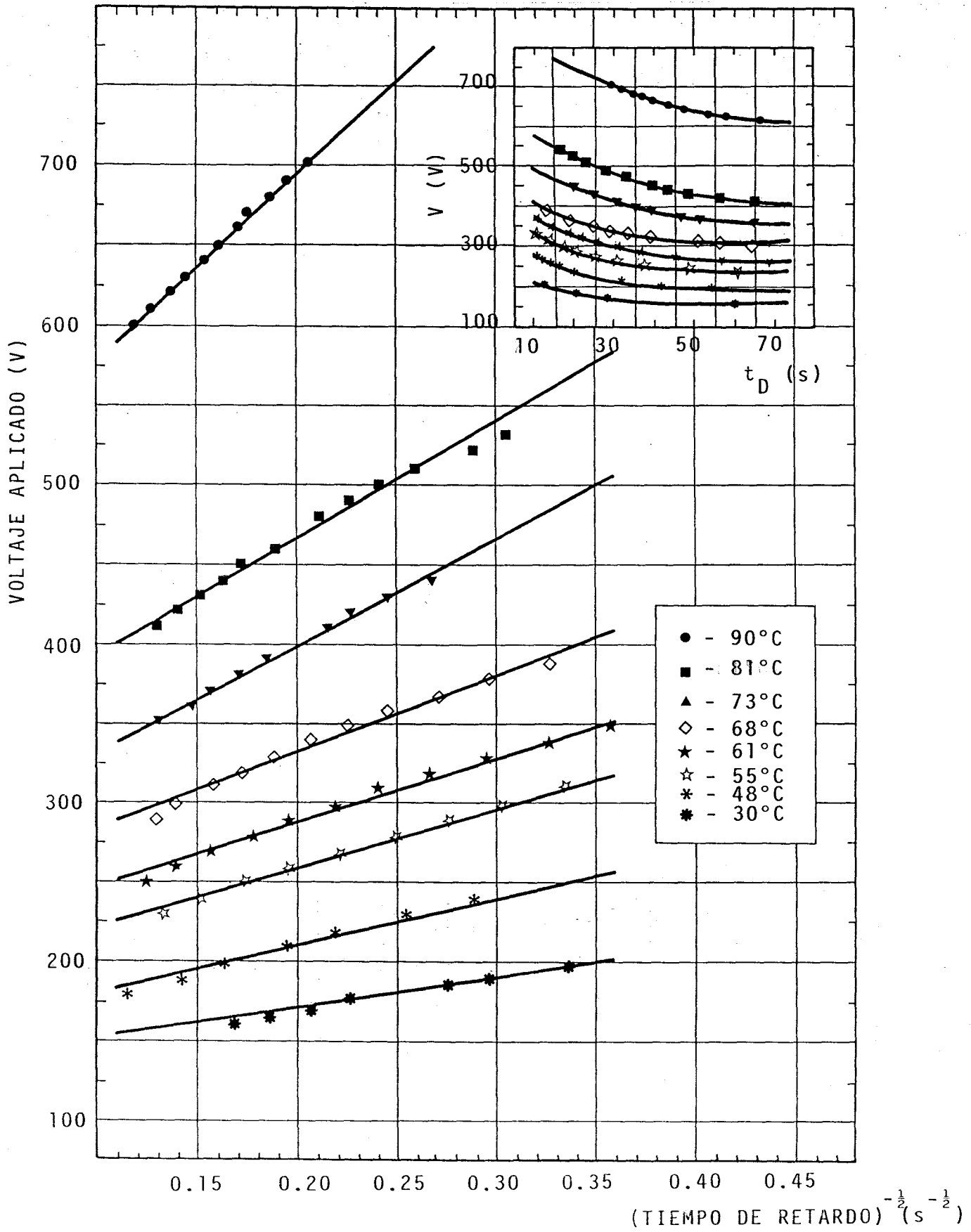


Fig. 4.34 V vs. $1/\sqrt{t_D}$; V vs. t_D

Voltajes correspondientes a cada una de las curvas:

1 - 200 V	6 - 270 V	11 - 320 V
2 - 220 V	7 - 280 V	12 - 330 V
3 - 240 V	8 - 290 V	13 - 340 V
4 - 250 V	9 - 300 V	14 - 350 V
5 - 260 V	10 - 310 V	15 - 360 V

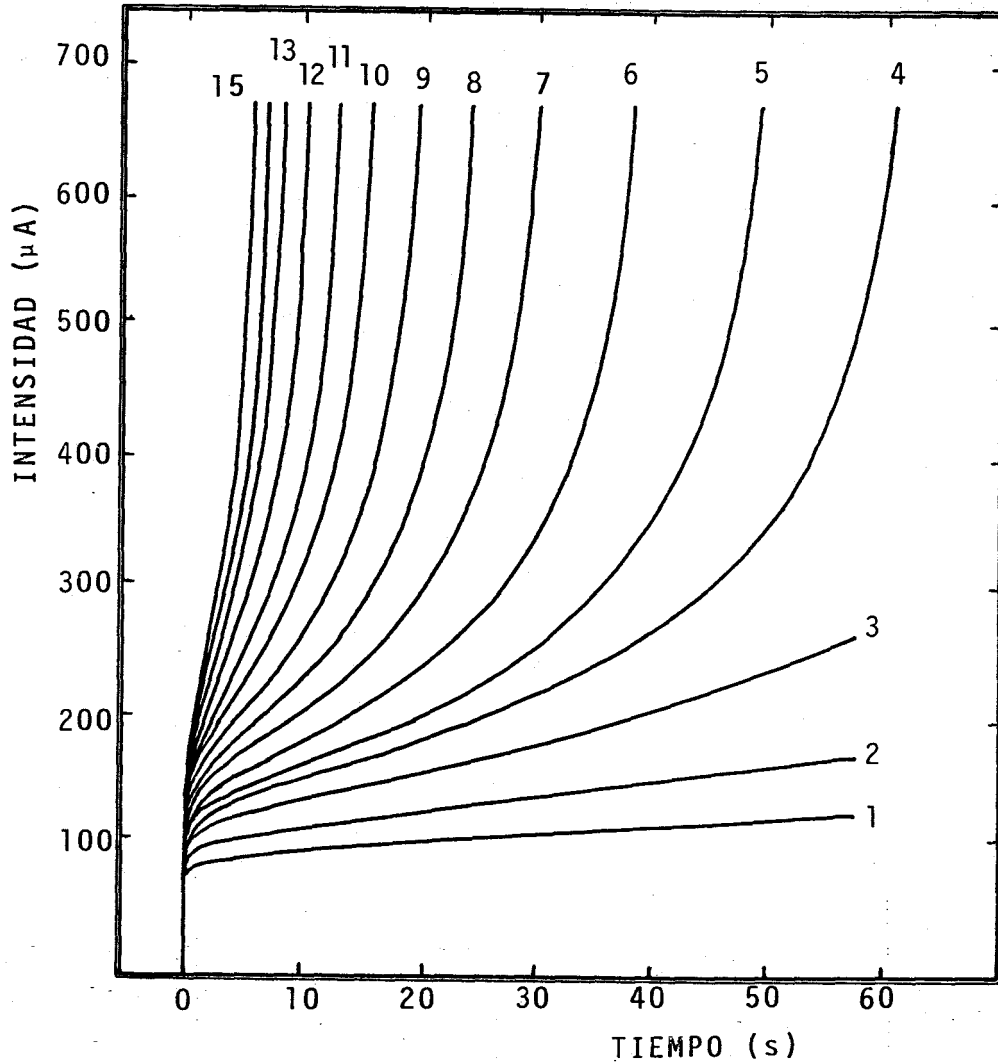


Fig. 4.35 Registro típico de I vs. t , para el caso en el que la tensión aplicada es superior a V_{th} . Este registro corresponde a la muestra $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración sandwich y a la temperatura de, aproximadamente, $67^{\circ}C$.

completar la transición es irrelevante, frente al transcurrido.

El tipo de dependencia entre t_D y V , encontrada en las muestras de gran espesor que han sido objeto de estudio, difiere de la que se reseña en la bibliografía /57,58/, para las muestras de pequeño espesor ($\sim 1 \mu\text{m}$), cuya dependencia es de la forma $t_D \propto \exp(-V)$. En éstas, el modelo que permite explicar el proceso, pudiera ser el denominado de doble-inyección, y su fundamento es de naturaleza, básicamente, electrónica. En la bibliografía /9/ se indica, que en el caso de muestras de gran espesor, también se puede encontrar una relación exponencial para t_D , pero que la transición a este tipo de relación, tiene lugar con campos muy elevados (del orden de $20\text{-}30 \text{ MVm}^{-1}$), que son muy superiores a los aplicados en el presente estudio ($\sim 1 \text{ MVm}^{-1}$).

4.9. VARIACION DEL VOLTAJE UMBRAL CON LA TEMPERATURA

Por las características de las muestras analizadas, y las configuraciones electrónicas empleadas, cabe pensar que el mecanismo que origina el proceso de conmutación, es de naturaleza fundamental térmica /59/. Tal como se señala en la bibliografía /60/, se puede proponer un modelo explica-

tivo del proceso, basado en el hecho de que la inestabilidad se produce, cuando el calor generado por unidad de área y de tiempo en el material, se eleva más rápidamente con la subida de la temperatura, que el calor expulsado al exterior por unidad de área y de tiempo. El calor cedido a la muestra, en la unidad de área y de tiempo es $(\sigma V^2)/L$, donde σ es la conductividad eléctrica, V el voltaje y L el espesor; mientras que el calor disipado por la muestra, en la unidad de área y de tiempo, viene dado por $K(T-T_a)/L$, siendo T_a la temperatura ambiente, T la temperatura en el centro de la muestra, y K un parámetro que depende de la conductividad térmica del material y de los electrodos.

Por consiguiente, el voltaje V , con el que tiene lugar la inestabilidad, viene expresado por

$$V^2 \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) > K \quad (4.50)$$

que implica

$$V \approx \left(K / \frac{d\sigma}{dT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.51)$$

Si T_s es la temperatura en el centro del material, cuando sucede la conmutación, el incremento de temperatura correspondiente es $\Delta T = T_s - T_a$, que se puede obtener de la ecua-

ción

$$\Delta T = \frac{\sigma V^2}{K} = \sigma / \frac{d\sigma}{dT} = \frac{k_B T^2}{\Delta E} \quad (4.52)$$

siempre que la conductividad eléctrica sea de la forma, $\sigma_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$, siendo k_B la constante de Boltzmann, y ΔE la energía de activación asociada al proceso de conducción eléctrica. El valor de ΔT , es independiente de L , y bastante bajo ($\sim 10-20^\circ\text{C}$).

De (4.51) se obtiene una expresión para el voltaje umbral, del tipo

$$V_{th} \propto T \exp\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \quad (4.53)$$

Por tanto, al representar V_{th}/T versus $1/T$ en escala semilogarítmica, si el mecanismo responsable del fenómeno es, en esencia, térmico, debe aparecer un comportamiento lineal, obteniéndose, entre otros parámetros, la energía de activación ΔE .

Otra vía para la deducción de la relación (4.53), consiste en resolver la ecuación de balance térmico, con ciertas hipótesis aproximativas, considerando que la conductividad eléctrica, depende de la temperatura, según la relación anteriormente empleada. Partiremos de la ecuación (2.54),

y supondremos que la conductividad térmica, es independiente de la temperatura (en la mayoría de los casos, varía mucho menos que la conductividad eléctrica). La introducción de la expresión de la conductividad eléctrica, en la ecuación (2.54), da lugar a

$$V_{oc}^2 = 8 \int_{T_a}^{T_m} \frac{K}{\sigma_0} \exp(\Delta E/k_B T) dT \approx 8 \frac{K}{\sigma_0} \frac{k_B T_a^2}{\Delta E} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T_a}\right) \quad (4.54)$$

Por tanto,

$$V_{oc} \approx \left(\frac{8Kk_B}{\sigma_0 \Delta E}\right)^{\frac{1}{2}} T_a \exp\left(\frac{\Delta E}{2k_B T_a}\right) \quad (4.55)$$

Para la obtención de esta expresión, se ha tenido en cuenta que la integral que aparece en la expresión (4.54), es bastante independiente del valor de T_m , por lo que se puede sustituir T_m por ∞ sin cometer un error apreciable [61]. Además,

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\exp(x)}{x^2}\right) = \exp(x) \left(\frac{1}{x^2} - \frac{2}{x^3}\right) \quad (4.56)$$

que da lugar a:

$$\int \frac{\exp(x)}{x^2} dx \approx \frac{\exp(x)}{x^2} \quad (4.57)$$

siendo pequeño el error que se introduce, cuando x es grande. Para hacer uso de la aproximación, se hace el cambio $x = \frac{E}{k_B T}$. El error cometido será pequeño, puesto que en nuestro caso particular, x tiene valores elevados.

Los dos planteamientos expuestos, tienen una base común, ambos consideran, que son el efecto de calentamiento Joule del material y su escasa capacidad disipadora, los causantes de la inestabilidad térmica, que propicia el cambio de estado (origen del proceso de conmutación).

Las configuraciones electrónicas que se han empleado, en el análisis de la dependencia entre los parámetros tensión umbral y temperatura, han sido dos, una de doble contacto puntual sobre una misma superficie, y otra tipo sandwich. Así, se ha realizado un estudio, más completo, que permite la diferenciación de los efectos que se producen en el volumen del material, de los que se originan en las zonas próximas a la región de contacto electrónico. Primeramente, trataremos el caso del doble contacto puntual, con el que se han conseguido los resultados experimentales que se muestran en la tabla 4.20.

V_{th} (V)	T (°C)
916	54
770	60
750	60
725	67
610	73
520	80
512	81
430	90

Tabla 4.20

Valores de la tensión umbral V_{th} , a distintas temperaturas, empleando configuración de doble contacto puntual.

Los valores de la tensión umbral indicados en la tabla 4.20, se han obtenido mediante la extrapolación al valor $t_D = \infty$, en la relación entre el tiempo de retardo y la tensión aplicada (apartado 4.8). Este procedimiento para determinar V_{th} constituye, por su exactitud y rigurosidad, un avance con respecto a los métodos habituales, que aparecen en la bibliografía /62/, que suelen estar basados, en la búsqueda de la primera de las tensiones, que en un tiempo previamente establecido, da lugar a la aparición del proceso, o en aplicar tensiones crecientes, con una dependencia temporal

prefijada, para así, encontrar la tensión, que origina la transición desde el estado OFF al ON.

En la fig. 4.36 se muestra, en escala semilogarítmica, el cociente V_{th}/T versus $1/T$, observándose el acuerdo existente entre los resultados experimentales y la relación correspondiente al modelo térmico (4.53) ($r=0.9933$). Los valores de la pendiente y la ordenada en el origen, que se encuentran al aplicar el análisis de regresión son 2.746 K y -7.38, de lo que se deduce, que la energía de activación para el proceso de conducción ΔE vale 0.47 eV, y la conductividad térmica K vale 0.05 mwK^{-1} . Para este último parámetro, se ha tenido en cuenta que de (4.53) se desprende que la ordenada en el origen es $\frac{1}{2} \ln\left(\frac{8Kk_B}{\sigma_0 \Delta E}\right)$, así como, que los valores de σ_0 y ΔE ya se han calculado.

A continuación trataremos los resultados experimentales, encontrados en la configuración sandwich, y que aparecen en la tabla 4.21.

Se ha utilizado el mismo método, para encontrar el voltaje umbral, que el que empleamos, en el caso de la configuración de doble contacto puntual. La representación gráfica de los resultados experimentales, se muestra en la fig. 4.37; y en la fig. 4.38 se muestra $\ln(V_{th}/T)$ frente al recíproco de la temperatura. El buen acuerdo del ajuste, se

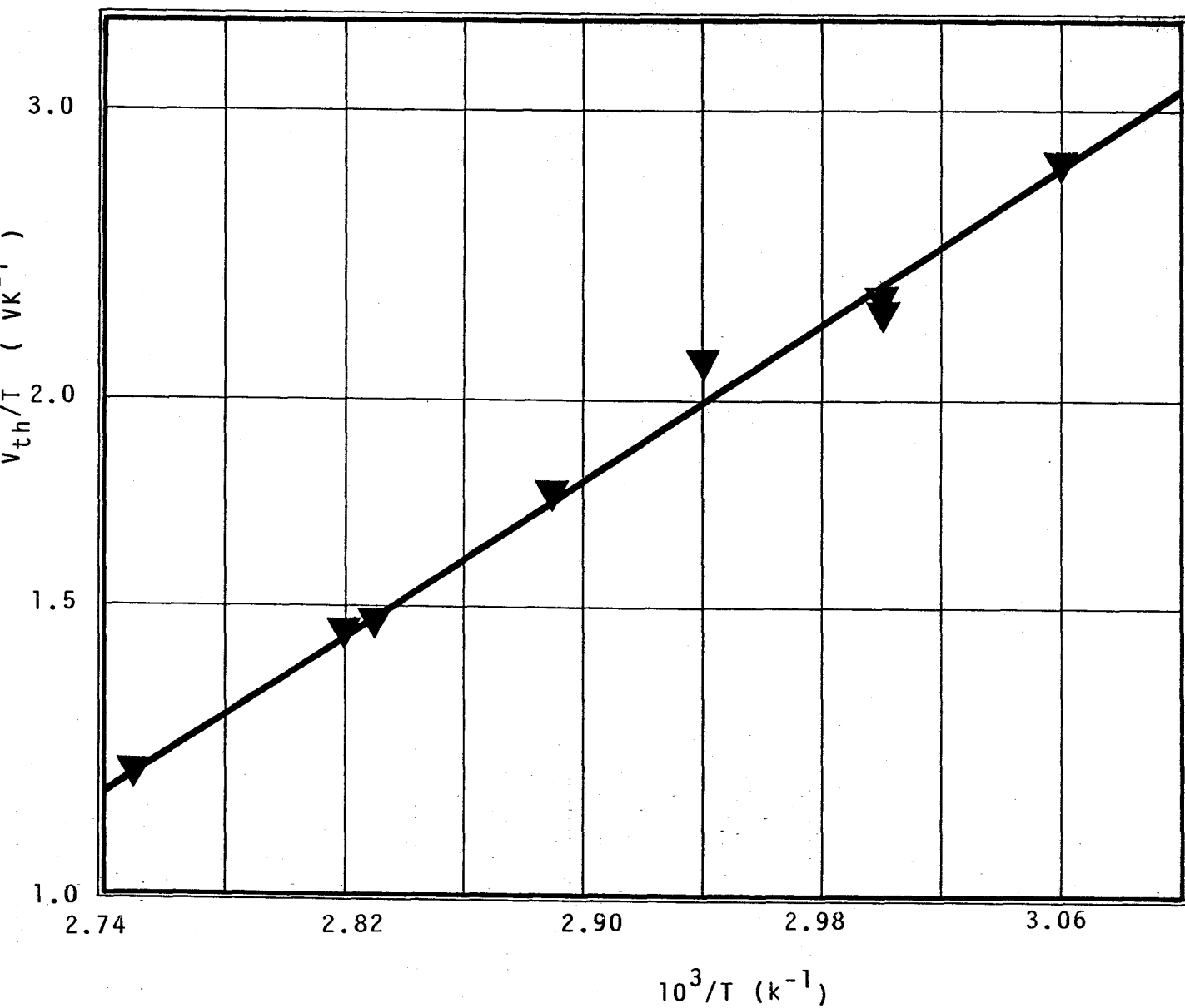


Fig. 4.36 Representación en escala semilogarítmica de V_{th}/T vs. T^{-1} para la aleación $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración electrónica de doble contacto puntual.

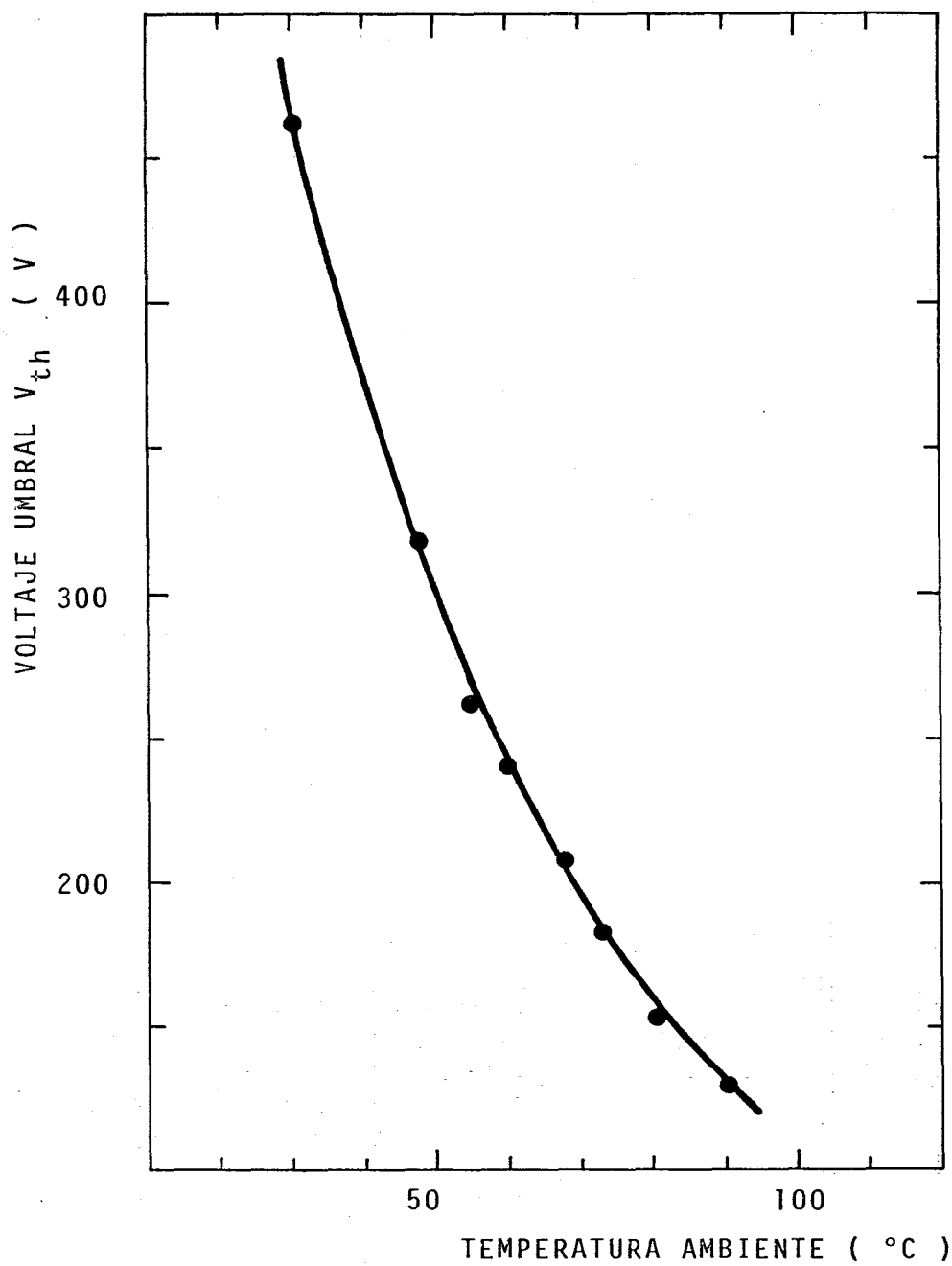


Fig. 4.37 Voltaje umbral d.c. vs. temperatura ambiente para la composición vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración electrodica tipo sandwich.

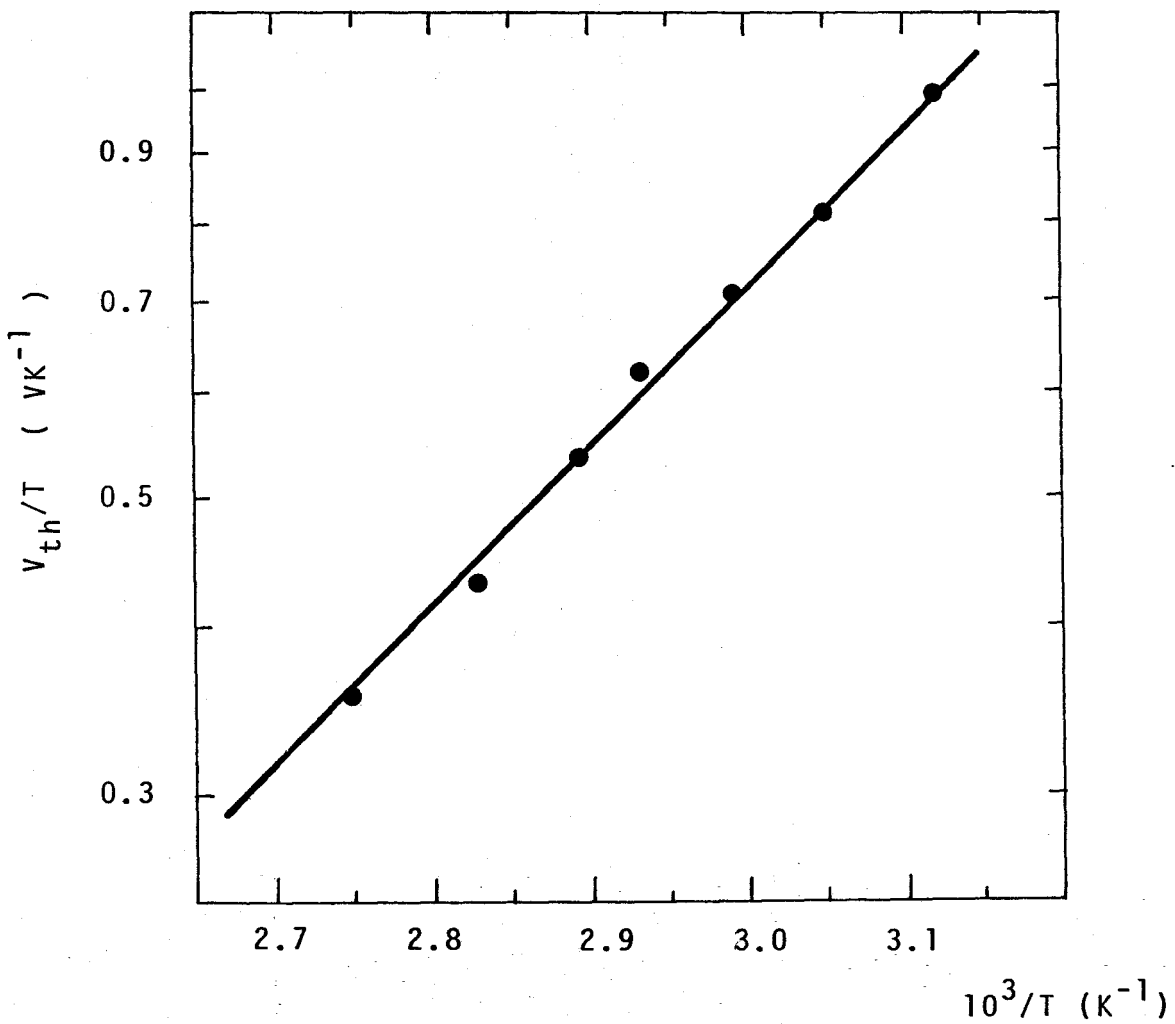


Fig. 4.38 Variación de $\ln(V_{th}/T)$ con el recíproco de la temperatura, para la composición vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$ con configuración sandwich.

manifiesta en el coeficiente de correlación, cuyo valor es 0.9979. Este es superior al anterior, ya que en este caso hemos empleado el calorímetro (DCS), como sistema de control de temperatura (capítulo 3), que, lógicamente, implica una mejor regulación de la misma. Del análisis de regresión y, teniendo presente las mismas consideraciones, que en el otro tipo de disposición, se llega a una energía de activación de 0.46 eV y una conductancia térmica de 0.01 mwk^{-1} .

V_{th} (V)	T (°C)
460	30.0
318	48.0
264	55.0
236	61.0
208	68.0
185	73.0
152	80.5

Tabla 4.21

V_{th} vs. T, con la configuración tipo sandwich.

Además de la dependencia entre V_{th} y T señalada, se ha encontrado otra experimental, de forma:

$$V_{th} = C_1 \exp(C_2(T_g - T)) \quad (4.58)$$

donde C_1 y C_2 , son dos constantes y T_g la temperatura de transición vítrea. Esta relación es válida, tanto para los valores correspondientes a la configuración sandwich, como para la de doble contacto puntual. En las figs. 4.39 y 4.40, se muestran en escala semilogarítmica, ambos conjuntos de valores (los coeficientes de correlación son 0.9918 y 0.9991).

Resultados similares, en muestras en forma másica, se encuentran en la bibliografía /63/, y de ellos se desprende, que el marco de aplicación de la relación, lo constituye todo el sistema vítreo. Al pasar a otro sistema, la única variación es la de la constante C_1 . La relación (4.58) ofrece la estimable ventaja, de proporcionar un valor bastante fiable de la tensión umbral, a una determinada temperatura, sin más que conocer la temperatura de transición vítrea, y el valor de C_1 , del sistema vítreo de que se trate. Esto es de gran interés cuando se desea fabricar dispositivos electrónicos, basados en estos materiales, ya que se trata, de una previsión muy orientativa en esta tecnología.

Vamos a justificar la invariancia de la constante C_2 , al pasar de un sistema a otro. Para ello, utilizaremos la relación (4.53). En primera aproximación, es posible igualar las relaciones (4.53) y (4.58), dentro de nuestro intervalo de temperaturas, resultando:

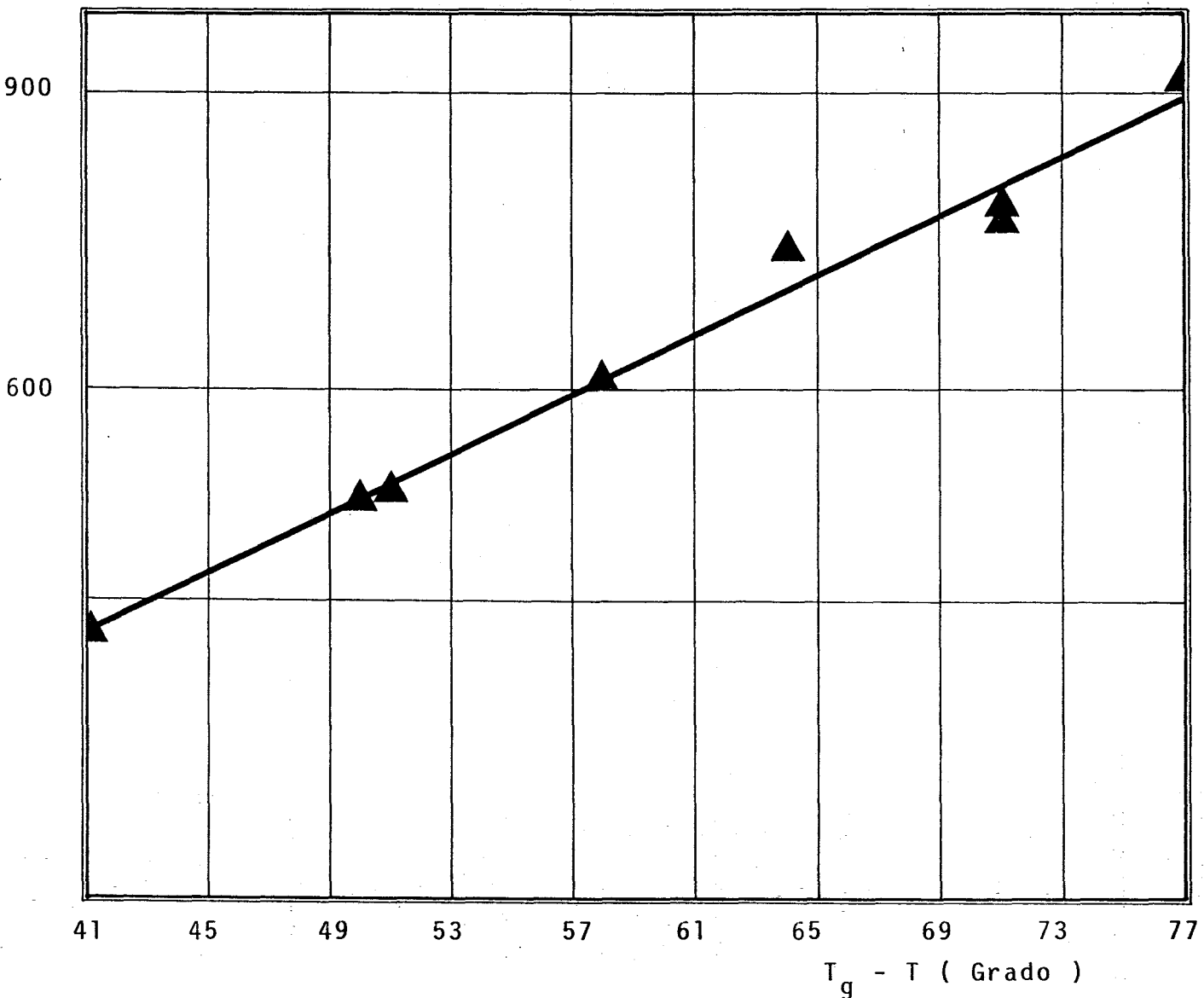


Fig. 4.39 Voltaje umbral d.c. frente a la diferencia entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura ambiente, para la composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración electrónica de doble contacto puntual.

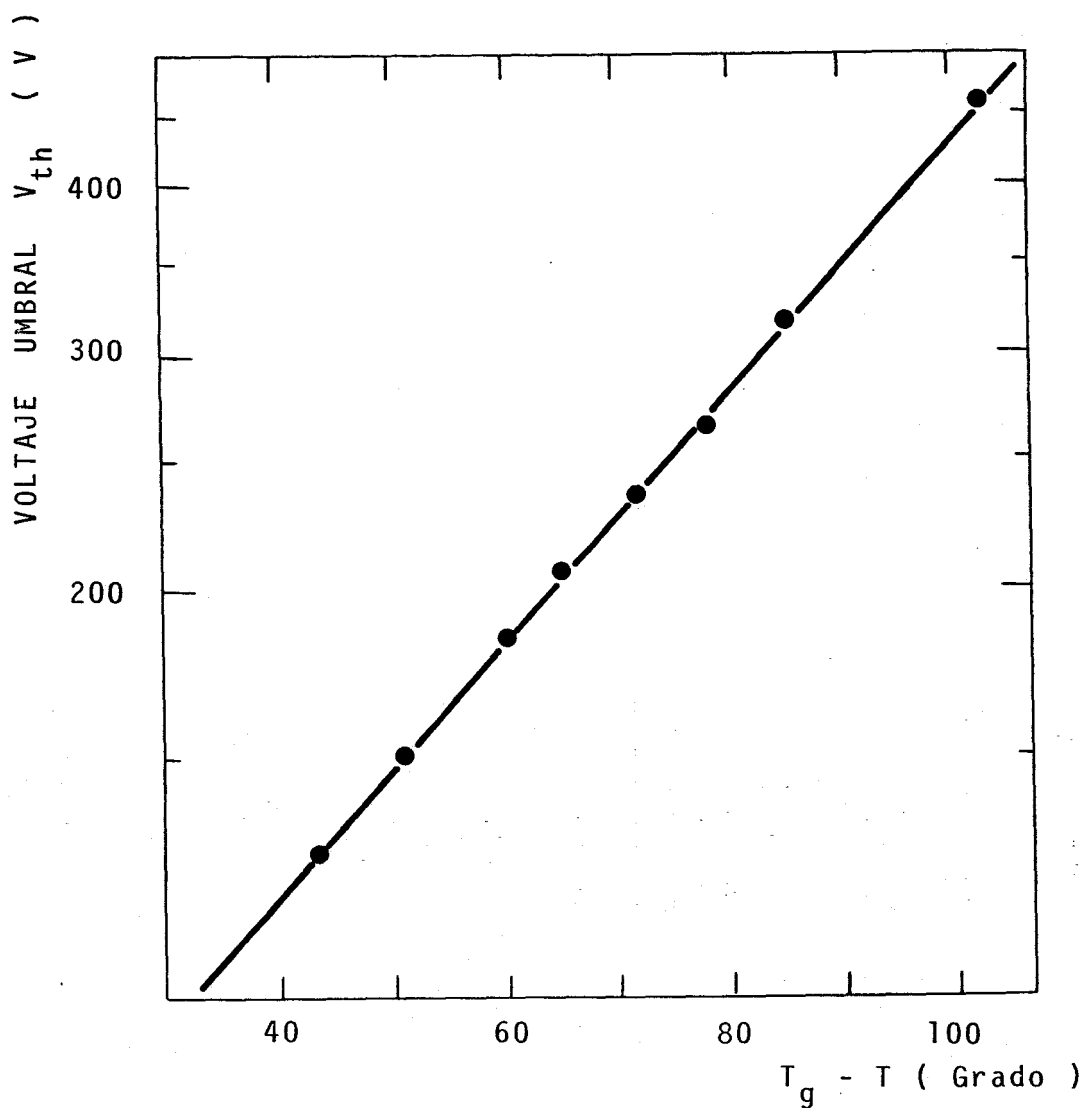


Fig. 4.40 Voltaje umbral d.c. versus diferencia entre la temperatura de transición vítre_a y la temperatura ambiente para la composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración sandwich.

$$C_3 T \exp\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) = C_1 \exp[C_2(T_g - T)] \quad (4.59)$$

siendo $C_3 = \left(\frac{8Kk_B}{\sigma_0 \Delta E}\right)^{\frac{1}{2}}$. Al tomar logaritmos en ambos miembros, se obtiene

$$\ln C_3 + \ln T + \frac{\Delta E}{2k_B T} = \ln C_1 + C_2(T_g - T) \quad (4.60)$$

Se puede desarrollar, tanto $\ln T$ como $1/T$, en el entorno del valor medio del intervalo de temperatura T_a , hasta la primera potencia de T , lo que está justificado por ser muy reducido el intervalo de medida. Así se tiene,

$$\ln C_3 + \ln T_a + \frac{T - T_a}{T_a} + \frac{\Delta E}{2k_B} \left(\frac{2}{T_a} - \frac{T}{T_a^2}\right) = \ln C_1 + C_2 T_g - C_2 T \quad (4.61)$$

y, al igualar los términos en T , da lugar a

$$C_2 = \frac{\Delta E}{2k_B T_a^2} - \frac{1}{T_a} \quad (4.62)$$

Por consiguiente, C_2 sólo depende de la energía de activación, en un determinado intervalo de temperatura. Por tanto, dado que en la mayoría de los vidrios calcogenuros, en los que intervienen los elementos As y Te, es de, aproximadamente, 0.5 eV, y el valor medio del intervalo de tempera-

ra, es del orden de unos 60°C, (las temperaturas de transición vítrea, son sólo ligeramente superiores a los 100°C), resulta que el valor de C_2 , es de aproximadamente 0.023 K^{-1} .

A partir de (4.61), se llega también a la ecuación:

$$\ln C_3 + \ln T_a - 1 + \frac{\Delta E}{k_B T_a} = \ln C_1 + C_2 T_g \quad (4.63)$$

y despejando la constante C_1 , resulta

$$\begin{aligned} C_1 &= T_a C_3 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T_a} - C_2 T_g - 1\right) = \\ &= \frac{1}{2} T_a \ln\left(\frac{8Kk_B}{\sigma_0 E}\right) \exp\left[\frac{\Delta E}{k_B T_a} - T_g \left(\frac{\Delta E}{2k_B T_a^2} - \frac{1}{T_a}\right) - 1\right] \quad (4.64) \end{aligned}$$

A partir de esta ecuación, se puede explicar la variación de C_1 , al pasar de un sistema vítreo a otro, puesto que depende de una serie de parámetros tales como, σ_0 , ΔE , K y T_g , algunos de los cuales, presentan una acusada correlación con el tipo de sistema. En la bibliografía se reseñan las dos dependencias señaladas, aunque no se ha intentado correlacionarlas.

En la expresión (4.58) aparece, de una forma clara, la vinculación existente, entre un parámetro caracterizador del fenómeno de la conmutación, y el grado de estabilidad

estructural, representado en la temperatura de transición vítrea. A medida que el grado de cohesión de la estructura aumenta, es necesaria una tensión mayor, para propiciar la conmutación eléctrica.

4.10. ESTUDIO DE LA POTENCIA UMBRAL INICIAL

A partir de la ecuación (4.55), que como dijimos resulta del modelo para el proceso de conmutación tipo avalancha de origen térmico, se obtiene la relación

$$V_{th}^2 = \frac{8Kk_B T_a^2 R(T_a) S}{L \Delta E} \quad (4.65)$$

y, teniendo en cuenta que la más fuerte dependencia con la temperatura de V_{th} , a través de la resistencia óhmica, de la forma $\exp(\Delta E/k_B T)$, la ecuación (4.65) se puede expresar:

$$V_{th}^2 = \text{constante} \times R(T_a) \quad (4.66)$$

La relación (4.66) es válida para los valores de la resistencia y tensión umbral, de una muestra determinada, es decir, para unos valores concretos, del espesor L y el

área de la sección transversal S . También hay que señalar que se supone la conductividad térmica aproximadamente constante, en el rango de temperaturas en estudio.

Se define la potencia umbral inicial, P_{th} , como la asociada a la tensión umbral, V_{th} , en el instante inicial, o sea, cuando la temperatura de la muestra es T_a . Por consiguiente, $P_{th} = V_{th}^2 / R(T_a)$ y, de la ecuación (4.66), se desprende que tal potencia umbral inicial, es aproximadamente la misma, para todas las temperaturas, dentro del rango considerado.

En las tablas 4.3 y 4.21 se mostraron (apartados 4.2 y 4.9), los valores de la resistencia eléctrica y la tensión umbral, para cada una de las temperaturas, correspondientes a la composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración electrónica sandwich.

En la fig. 4.41 se representa gráficamente V_{th} frente a R , en escala log-log. Su observación, nos demuestra el buen ajuste de los resultados experimentales a la relación (4.66), y confirman esta ley de potencia eléctrica constante. El análisis de regresión, correspondiente a la configuración sandwich, da lugar a la relación siguiente:

$$\log V_{th} = 0.45 \log R - 0,71 \quad (4.57)$$

con un coeficiente de correlación de 0.996. La pendiente

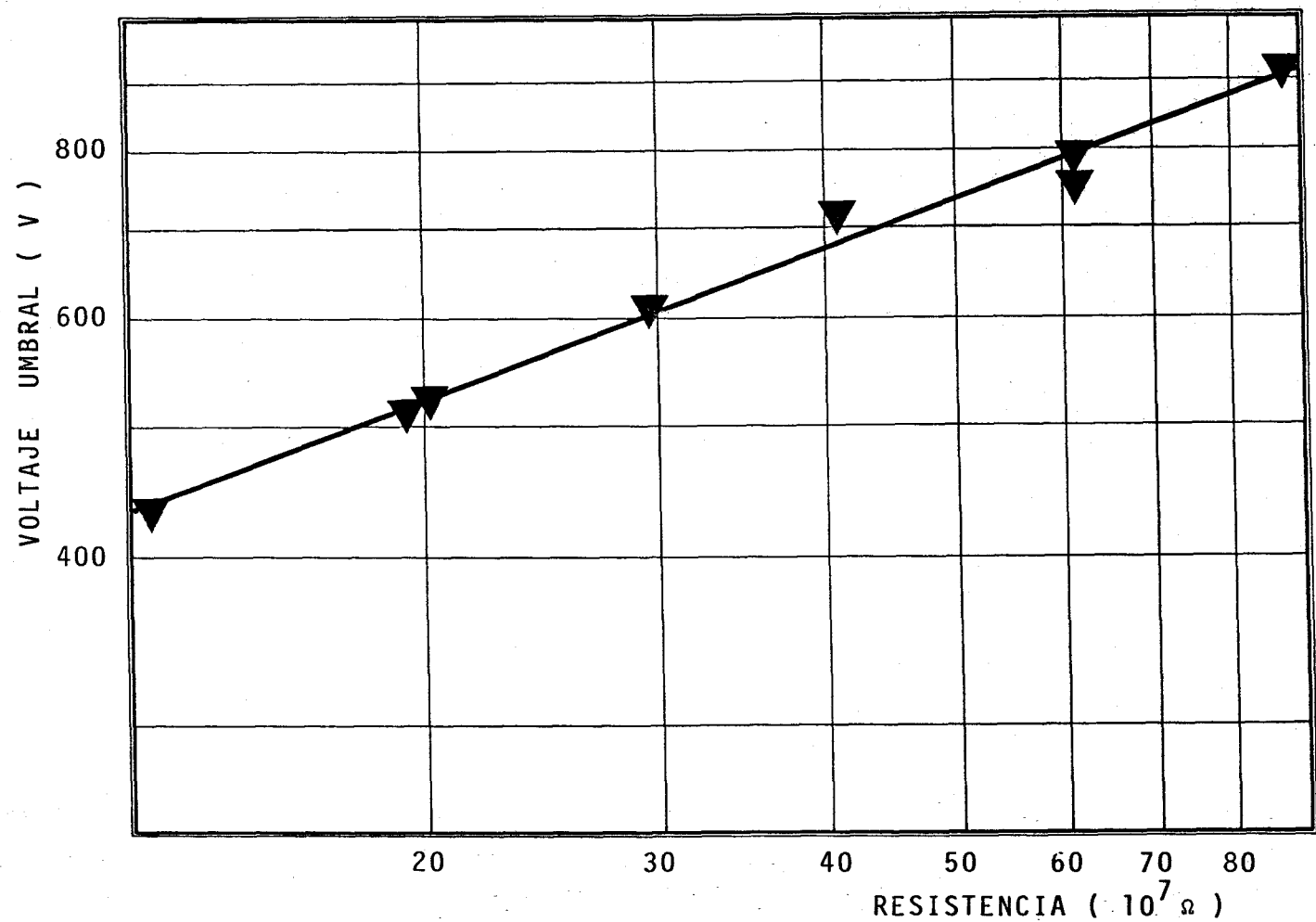


Fig. 4.41(a) Voltaje umbral frente a la resistencia eléctrica, en escala log-log, para la composición vítrea $As_{40}Se_{30}Te$ con la configuración de doble contacto puntual. El valor del coeficiente de correlación, correspondiente al ajuste de los puntos representados al modelo funcional propuesto, es de 0.9912.

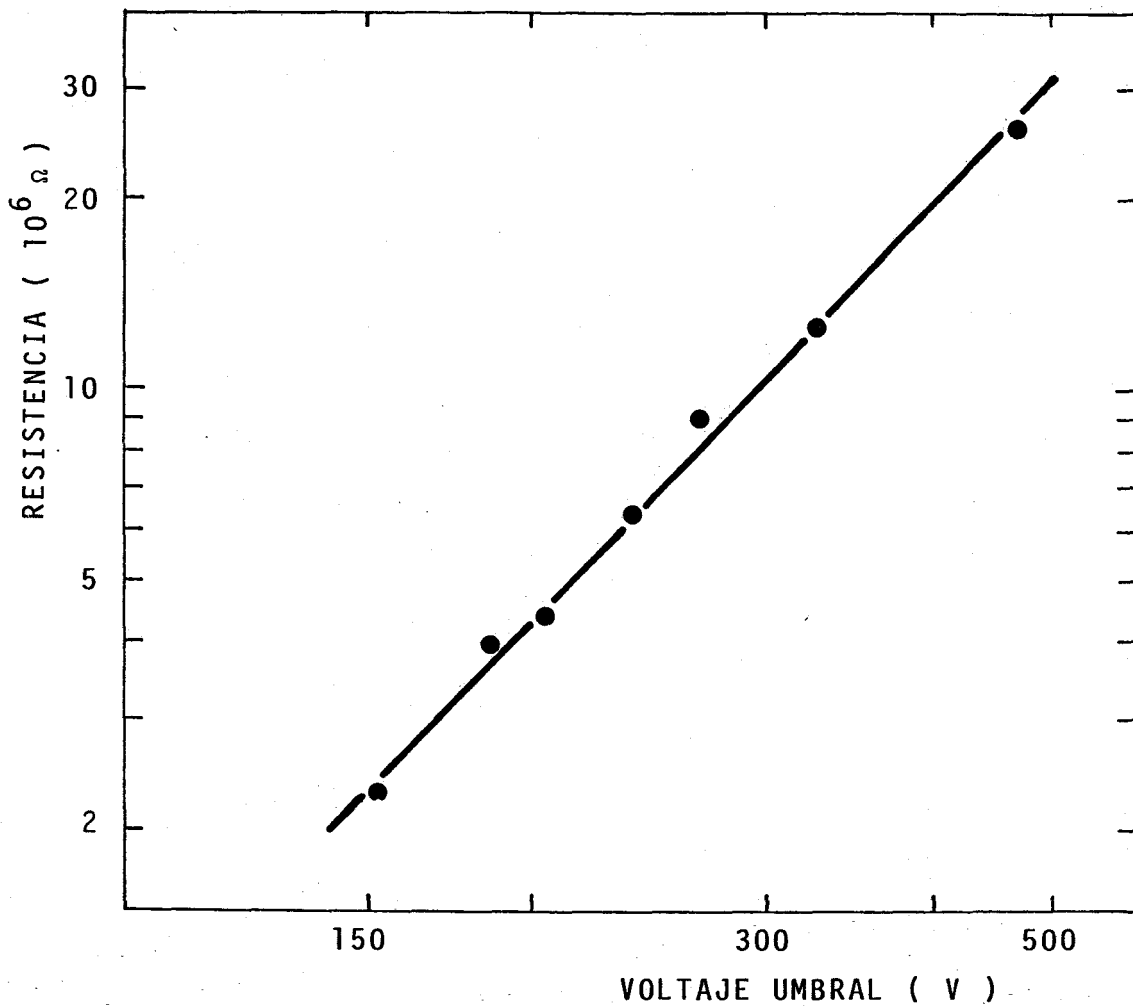


Fig. 4.41(b) Representación en escala log-log, de la tensión umbral frente a la resistencia eléctrica, en el estado OFF, para la configuración sandwich. En la figura se pone de manifiesto la constancia de la potencia eléctrica inicial.

difiere en un 10%, de la que se puede deducir teóricamente. Esta discrepancia puede explicarse, en parte, por los errores experimentales. La razón fundamental, que explica este desajuste, se encuentra en la diferencia entre las temperaturas de la muestra, cuando se lleva a cabo la medición de la resistencia eléctrica, y cuando se realiza la medida de V_{th} ; ya que el calentamiento de la muestra durante la primera medida, crea una pequeña elevación de la temperatura, que debe repercutir fuertemente, por la importante dependencia de estos parámetros, con la temperatura.

La potencia umbral inicial media, que hemos obtenido, es de 8.7 ± 0.9 mw. Este valor está próximo a otros encontrados en la literatura /64/, para dispositivos y composiciones similares, en configuración sandwich (en el caso citado, el electrodo superior tiene una superficie menor a la del electrodo inferior). Para explicar el hecho, volvemos a la ecuación (4.65); la potencia umbral inicial verifica que

$$P_{th} \propto \frac{KS}{L\Delta E} \quad (4.68)$$

Por tanto, depende de la conductividad térmica, la energía de activación y las dimensiones de la muestra. Teniendo en cuenta, que como ha señalado Thomas et al. /65/, las conductividades térmicas de los vidrios calcogenuros, basados en el

teluro, son independientes de la composición y, que la energía de activación es aproximadamente la misma, resulta que para muestras con configuración sandwich, y valores de S/L parecidos las potencias deben ser próximas.

La relación (4.68) explica, igualmente, otros resultados que aparecen en la bibliografía /45/, y que no están suficientemente aclarados, como por ejemplo la constancia de la potencia, en todo el sistema vítreo Al-As-Te, con configuración de doble contacto puntual, sobre una misma superficie, puesto que las diferentes composiciones del sistema poseen, aproximadamente, un mismo cociente $K/\Delta E$. Así mismo, justifica que en un estudio de características semejantes /52/, realizado en nuestro Departamento, sobre la composición vítrea $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, se hayan encontrado resultados similares (la potencia inicial en el sistema Al-As-Te, es de aproximadamente 8 mW, mientras en la composición $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$ es de 7.8 mW), lo que es lógico, de acuerdo con lo señalado sobre las conductividades térmicas. Las composiciones que son objeto de este estudio, cuando empleamos la configuración de doble contacto puntual, con la misma distancia interelectródica (aproximadamente 1.5 mm), también presentan un valor de la potencia umbral inicial semejante (del orden de 10 mW), que confirma estos resultados. Como complemento de los resultados experimentales indicados, podemos señalar que en otros estu-

dios realizados en nuestro Departamento, con la misma composición $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$ /66/, pero con configuración electródica de tipo plano-puntual, se han encontrado valores para la potencia umbral inicial muy semejantes, confirmando lo que se desprende, de las experiencias con las demás configuraciones electródicas.

En definitiva, parece razonable pensar que los vidrios calcogenuros, conteniendo telurio, presentan un único valor del parámetro P_{th} , al ser estimulados, con una misma configuración electródica.

4.11. ESTUDIO DEL FENOMENO DE MEMORIA

Cuando se aplica una tensión superior a la umbral, como hemos indicado, tiene lugar la transición al estado ON. Si se mantiene a la muestra en este estado de conducción, durante un período de tiempo, en determinados casos /67/, se alcanza un estado denominado de memoria, que consiste en el mantenimiento en el estado ON, de forma permanente. Este es el caso de la composición vítrea $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, al ser estimulada mediante la configuración electródica de doble contacto puntual, cuyas características analizaremos a continuación.

En el instante en que tiene lugar la conmutación,

al estado ON, se observa que se forma entre los electrodos un camino fluido (denominado en la bibliografía, camino correspondiente a la conmutación al estado ON), creado por calentamiento Joule. Cuando la corriente se mantiene, después del transitorio asociado a la conmutación al estado ON, se observa un nuevo y, estrecho, camino filamentario. Este parte del electrodo positivo y finaliza en el electrodo negativo, a través de una región fundida. Durante el proceso de crecimiento del filamento, el voltaje interelectródico decrece gradualmente, como se indica en la fig. 4.42. Al alcanzar el filamento el electrodo negativo, cesa el aumento del voltaje, manteniéndose pequeño.

Al llegar a esta situación, se ha completado el proceso de memoria. Una vez terminado este proceso, las características corriente-voltaje están muy cercanas al comportamiento óhmico (fig. 4.43), es decir, se ha "grabado" el estado conductor.

La intensidad de corriente y el voltaje en el estado de memoria, se designan mediante I_{LO} y V_{LO} , respectivamente. En la fig. 4.44 se muestra una microfotografía, obtenida por microscopía electrónica de barrido, SEM (HITACHI, modelo HHS-2R), de uno de los filamentos, característicos del estado de memoria, creado sobre la superficie de una muestra

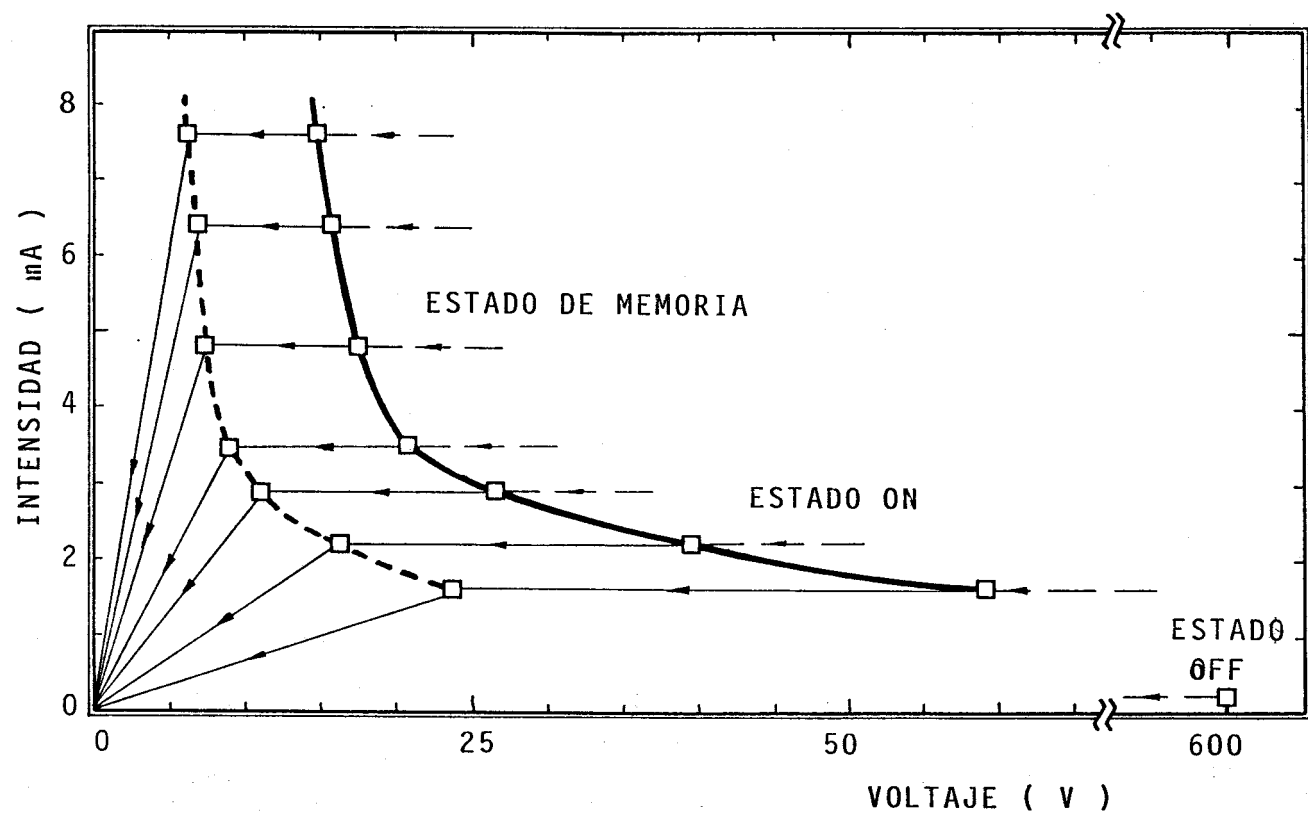


fig. 4.42 Características intensidad de corriente - voltaje del semiconductor vítreo $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración de doble contacto puntual.

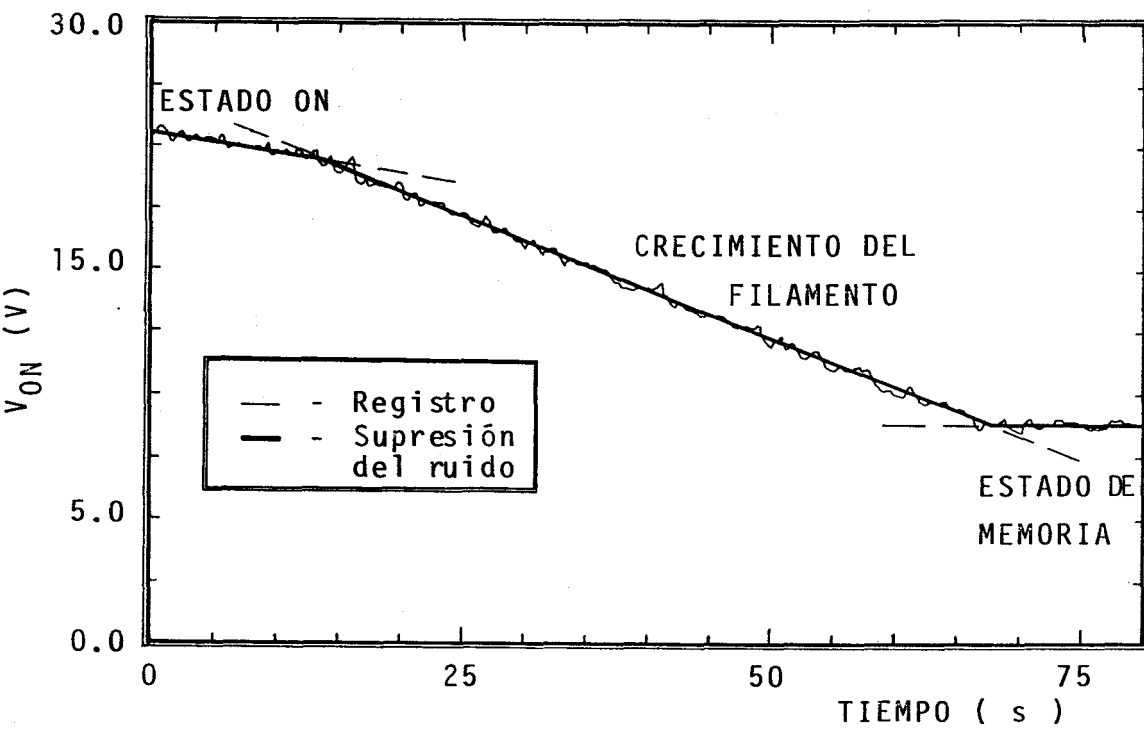


Fig. 4 43. Características voltaje - tiempo, correspondiente a la muestra de composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$ con configuración electródica de doble contacto puntual, sobre una misma superficie.



Fig. 4.44 Micrografía obtenida con microscopía electrónica de barrido, de un filamento de memoria incompleto. El aumento de la micrografía es de 180.

de composición $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$. En este caso concreto, el proceso de memorización se ha logrado con una intensidad de 3.5 mA. En la fig. 4.44, también se observan las trazas del camino fundido correspondiente a la conmutación, que es bastante más ancho, que el filamento de memoria.

El empleo del microscopio electrónico de barrido ha resultado ser de una gran utilidad, ya que permite una gran profundidad de campo que hace posible fotografiar, con nitidez, todas las zonas irregulares de la superficie de las muestras, y que aparecen como consecuencia de la conmutación. Las condiciones en las que se ha trabajado, con el SEM, fueron de 125 KV y 100 μA , y las imágenes se han obtenido mediante electrones retrodispersados, en lugar de los secundarios. En este trabajo, también se han realizado microfotografías, con un microscopio óptico metalográfico (OLYMPUS, modelo MG), pero contrariamente a lo que sucede con el microscopio electrónico de barrido, la obtención de fotografías nítidas ha resultado difícil de lograr.

La conductancia eléctrica del filamento, aumenta a medida que aumenta la intensidad de memorización, como se desprende en la fig. 4.43. Por otro lado, las observaciones microscópicas de los filamentos formados, en distintas condiciones, revelan que la anchura del filamento aumenta, cuando se eleva la intensidad de grabación. De acuerdo con la biblio

grafía /68,69/, se propone que la sección transversal del filamento, es aproximadamente semicircular, de lo que se desprende que la conductividad eléctrica del filamento, se puede estimar por la relación

$$\sigma = 2(L_{L0}/V_{L0}) L \pi^{-1} (D/2)^{-2} \quad (4.69)$$

donde L y D son la longitud y la anchura del filamento, respectivamente. En la fig. 4.45 se representan las conductividades de los filamentos, formados en las superficies de las muestras de $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, frente a las intensidades con las que se han generado tales filamentos. Se han calculado las conductividades eléctricas empleando esta relación, en cada una de las grabaciones. De la figura se deduce que la conductividad eléctrica del filamento, no depende de la intensidad de memorización, siendo el valor de la conductividad eléctrica en este caso, del orden de $26 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

La temperatura, a la que se han llevado a cabo las experiencias destinadas a medir la conductividad eléctrica de los filamentos, fue de $58 \pm 1^\circ\text{C}$. Hemos elegido esta temperatura, para hacer posible la conmutación con tensiones intermedias (del orden de 600 V), ya que al realizar las experiencias con una menor distancia interelectródica, es posible que con tensiones próximas al kilovoltio, tenga lugar la apa-

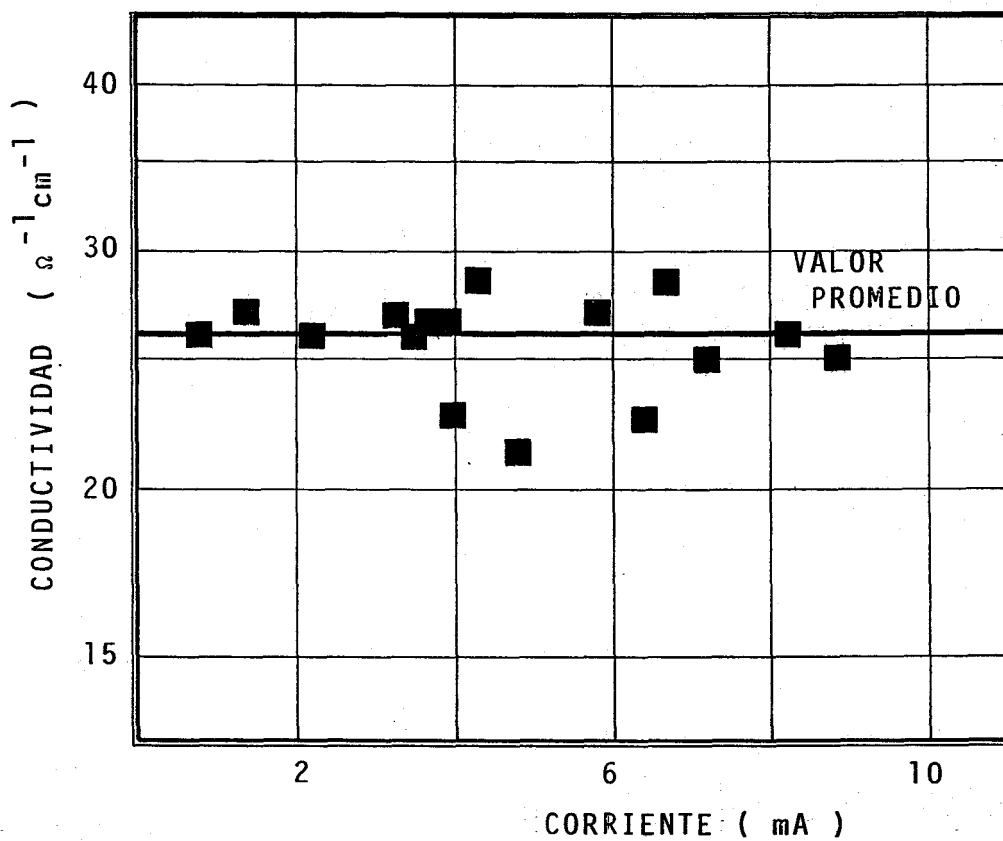


Fig. 4.45 Conductividad eléctrica del filamento asociado al estado de memoria, frente a la intensidad de corriente del proceso de memorización. La configuración electrónica empleada es la de doble contacto puntual.

rición de un arco eléctrico /70/.

Si se compara el valor de la resistividad eléctrica del filamento, $3.9 \times 10^{-4} \Omega\text{-m}$, con la resistividad de un material semiconductor típico, como el silicio cristalino, a la temperatura de formación del filamento, que es de $45 \Omega\text{-m}$ (este valor se ha deducido, utilizando la expresión característica de la conductividad en la semiconducción intrínseca, y la anchura de la banda prohibida, 1.17 eV a 0°C), y así mismo, con la de un material conductor típico, como el wolframio, de valor $6.4 \times 10^{-8} \Omega\text{-m}$; parece razonable pensar, que la naturaleza eléctrica del filamento de memoria, encontrado en la composición $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, está más cercana a la de un conductor, que a la de un semiconductor.

En la fig. 4.44, se observan singularidades en la zona de contacto con la superficie de la muestra, del electrodo anódico. Un detalle de dicha zona, se muestra en la fig. 4.46. En ella aparece una formación típicamente dendrítica, en forma arborescente. De la bibliografía /71/, se deduce, que cuando cristaliza una región rica en telurio, lo hace de manera dendrítica; por tanto, lo observado en la región anódica, bien pudiera ser un crecimiento cristalino dendrítico, favorecida por la gran concentración de telurio, superior a la de la matriz vítrea. La aparición de la cristalización



Fig. 4.46 Detalle de la zona de contacto del electrodo anódico, donde se aprecia una formación típicamente dendrítica (X500).

dendrítica, también ha sido señalada por otros autores /68/. Nosotros también la hemos encontrado, en las superficies de muestras del sistema vítreo Ge-As-Te.

4.12. PROCESO DE CRECIMIENTO DEL FILAMENTO CONDUCTOR

Definiremos por tiempo de crecimiento t_w , para el proceso de memoria; como el tiempo que transcurre desde que tiene lugar la conmutación, hasta la finalización del descenso del voltaje en la muestra, durante el crecimiento del filamento.

Para determinarlo, hemos grabado la intensidad de corriente y la tensión, en un registrador X-t. Se ha observado que el tiempo de espera, t_w , decrece cuando aumenta la intensidad de memorización I_{L0} .

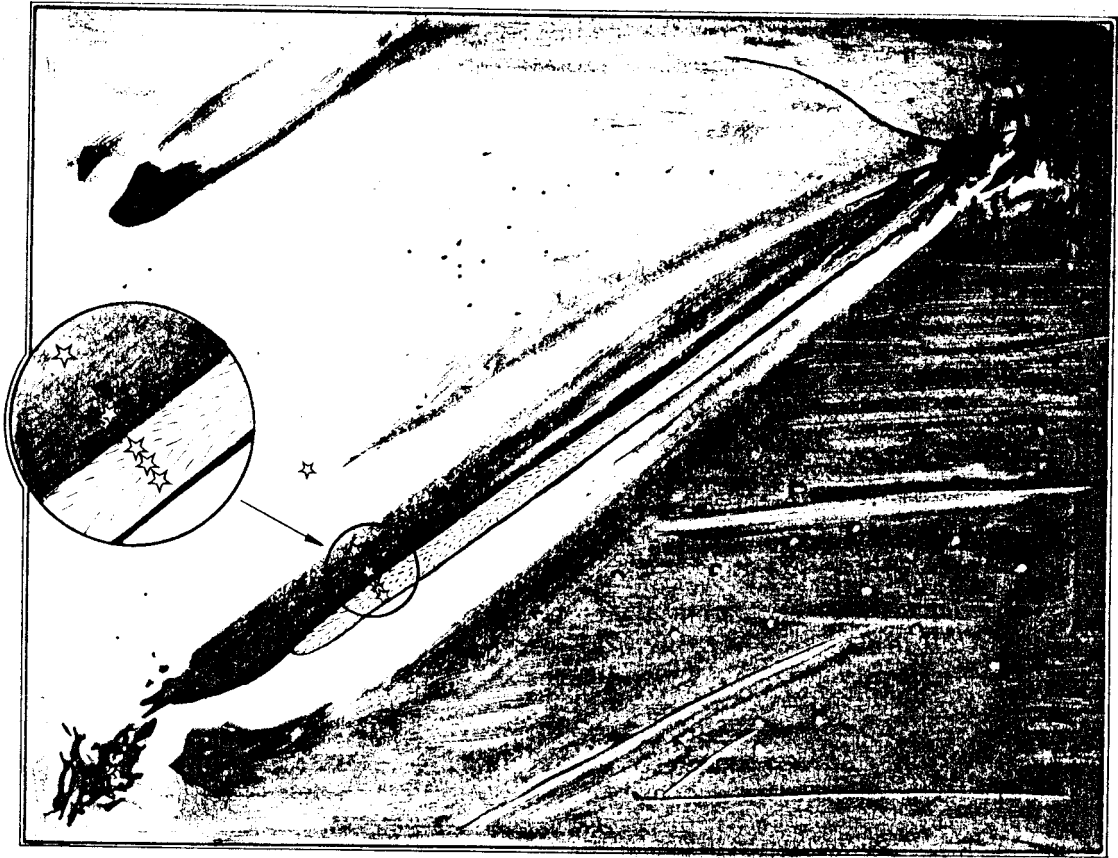
La potencia disipada por efecto Joule, se puede estimar a partir del producto de I_{L0} y V_s , siendo V_s el voltaje interelectródico, inmediatamente después del transitorio asociado al proceso de conmutación. A continuación se enumeran los resultados de uno de los casos: el valor del tiempo de crecimiento es 67 s, V_s vale 20.5 v, la intensidad I_{L0} es igual a 3.5 mA y la potencia disipada es de 72 mw. También se ha encontrado, que al aumentar I_{L0} , la potencia Joule aumenta, lo que indica que t_w disminuye, al aumentar la tempera

tura de la región activa.

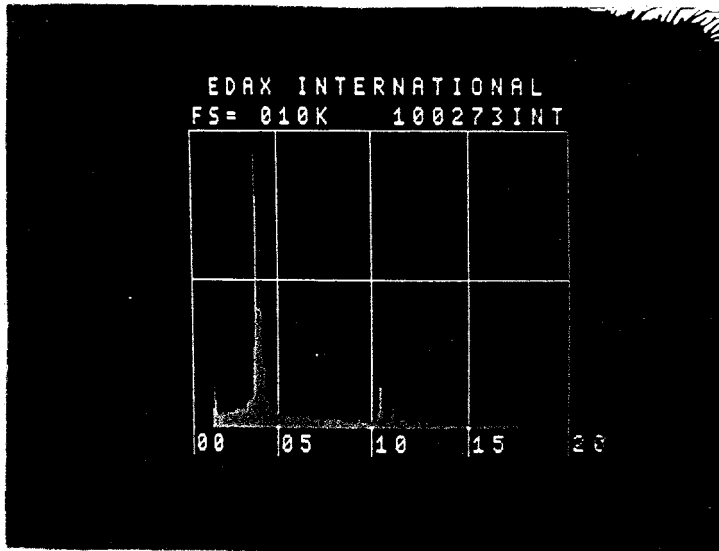
Para clarificar el mecanismo de formación del filamento, y por tanto, el sentido de crecimiento, se ha efectuado un análisis composicional, semi-cuantitativo, del filamento conductor asociado al proceso de memoria. Como se ha reseñado en el capítulo anterior, este se ha realizado empleando la técnica EDAX (análisis de la dispersión de energía de los rayos X). Esta técnica de medida, es más ventajosa que la tradicionalmente empleada, cuya denominación es la de análisis de la dispersión de la longitud de onda /72/.

En la fig. 4.47 se muestran algunos resultados conseguidos por este procedimiento, así mismo, se presentan las posiciones, correspondientes a la superficie de la muestra, en las que se realizan las distintas medidas. Como se observa en la fig. 4.47, los resultados pertenecen a puntos del interior del filamento, a diferentes distancias del eje del mismo, y en uno de los espectros mostrados, se contrastan las composiciones en el eje del filamento, y en la matriz vítrea.

Los espectros presentados se han conseguido, tal como se indica en las fotografías, con un total de cuentas de 100.000 aproximadamente, siendo la desviación estándar inferior al 1% del total. A partir de estos resultados, se ha

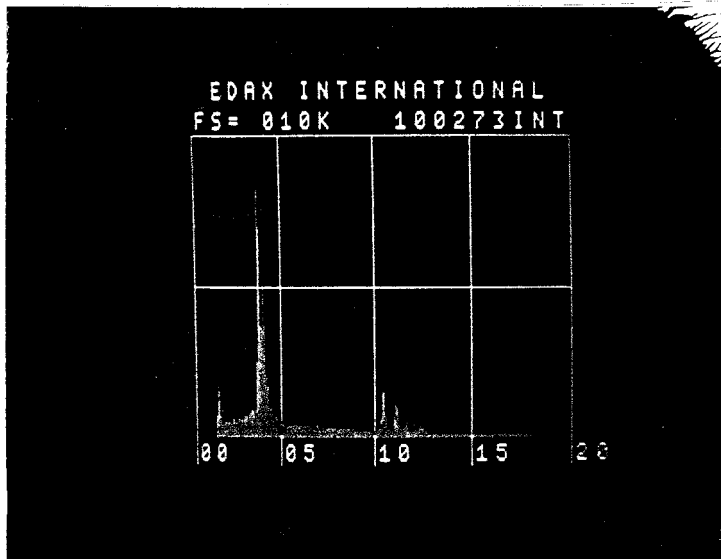


(a)

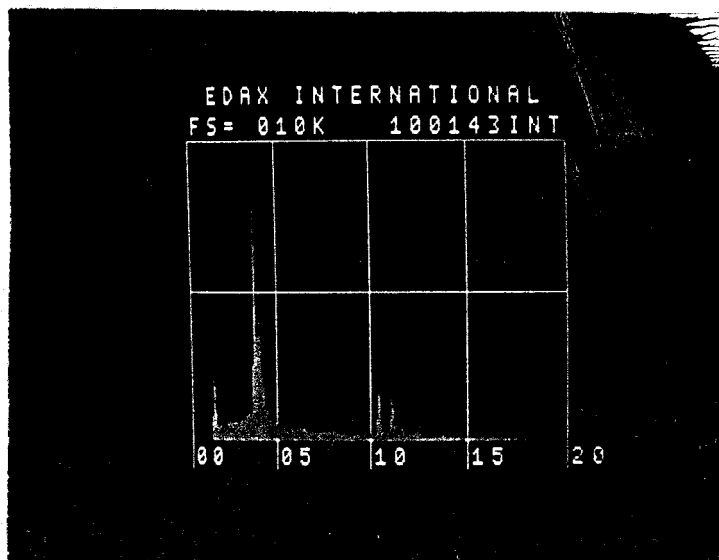


(b)

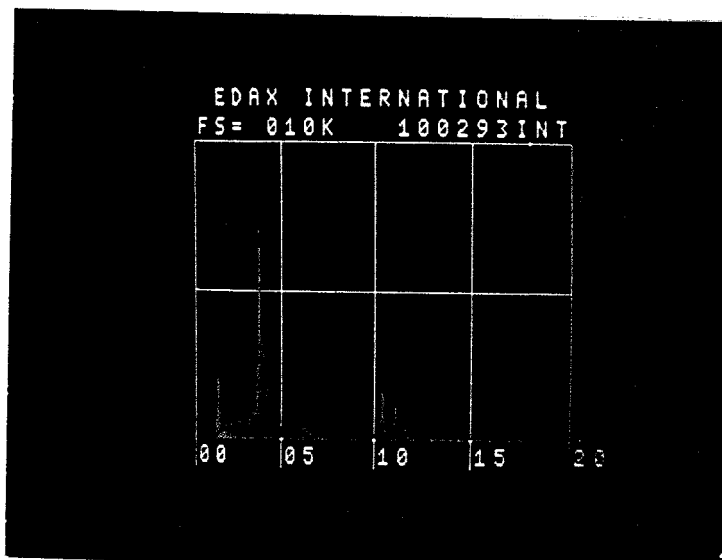
Fig. 4.47



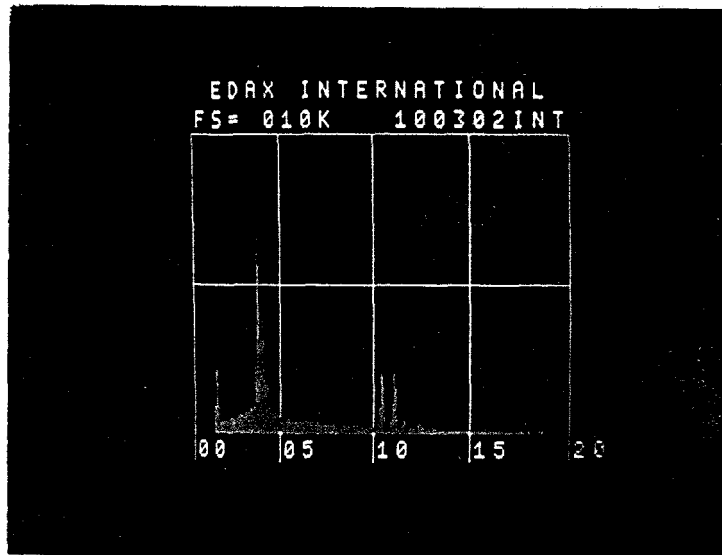
(c)



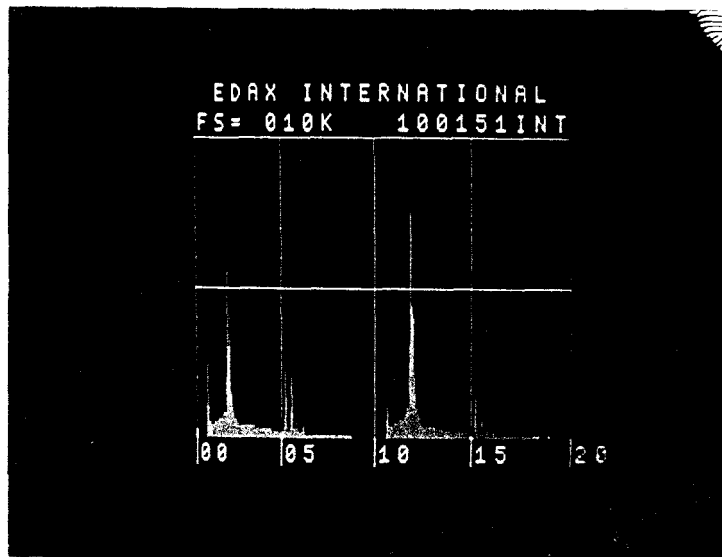
(d)



(e)



(f)



(g)

Fig. 4.47 (a) Ubicación de los puntos, en los que se han realizado los análisis composicionales. (b)-(f) Espectros EDAX correspondientes a los diferentes puntos en estudio. (g) Contraste entre la composición en la matriz vítrea y en el centro del filamento (en el espectro de la izquierda se muestran los resultados correspondientes a la matriz, y en la derecha se indican los del filamento).

realizado una estimación, de los porcentajes composicionales, de cada uno de los elementos presentes, en las diferentes posiciones analizadas. Se admite, en una primera aproximación, que la altura de los picos es proporcional a la concentración existente, y por consiguiente, al comparar entre sí, los distintos picos asociados a cada uno de los elementos, es posible observar la evolución de la composición, en la superficie de la muestra. De acuerdo con la tabla de identificación de picos, en el EDAX (EPIC), el asociado a una energía de 1.4 KeV, es el pico principal y, corresponde al Se, el situado en 3.8 KeV pertenece al Te, y el ubicado en 10.5 KeV es el de As. Los restantes e inevitables picos que aparecen son los de otras transiciones de una menor importancia, por cuanto que representan, en la mayoría de los casos, una fracción pequeña de los anteriores, razón por la que no se han analizado en este estudio.

En la fig. 4.48 se muestran las dependencias, con la distancia al eje del filamento de memoria, de las fracciones atómicas de los elementos. En ella están los resultados del análisis de la composición, en 31 puntos diferentes, pertenecientes al filamento, al resto del camino asociado a la conmutación al estado ON, y a la matriz vítrea. Todos estos puntos están en la perpendicular al filamento.

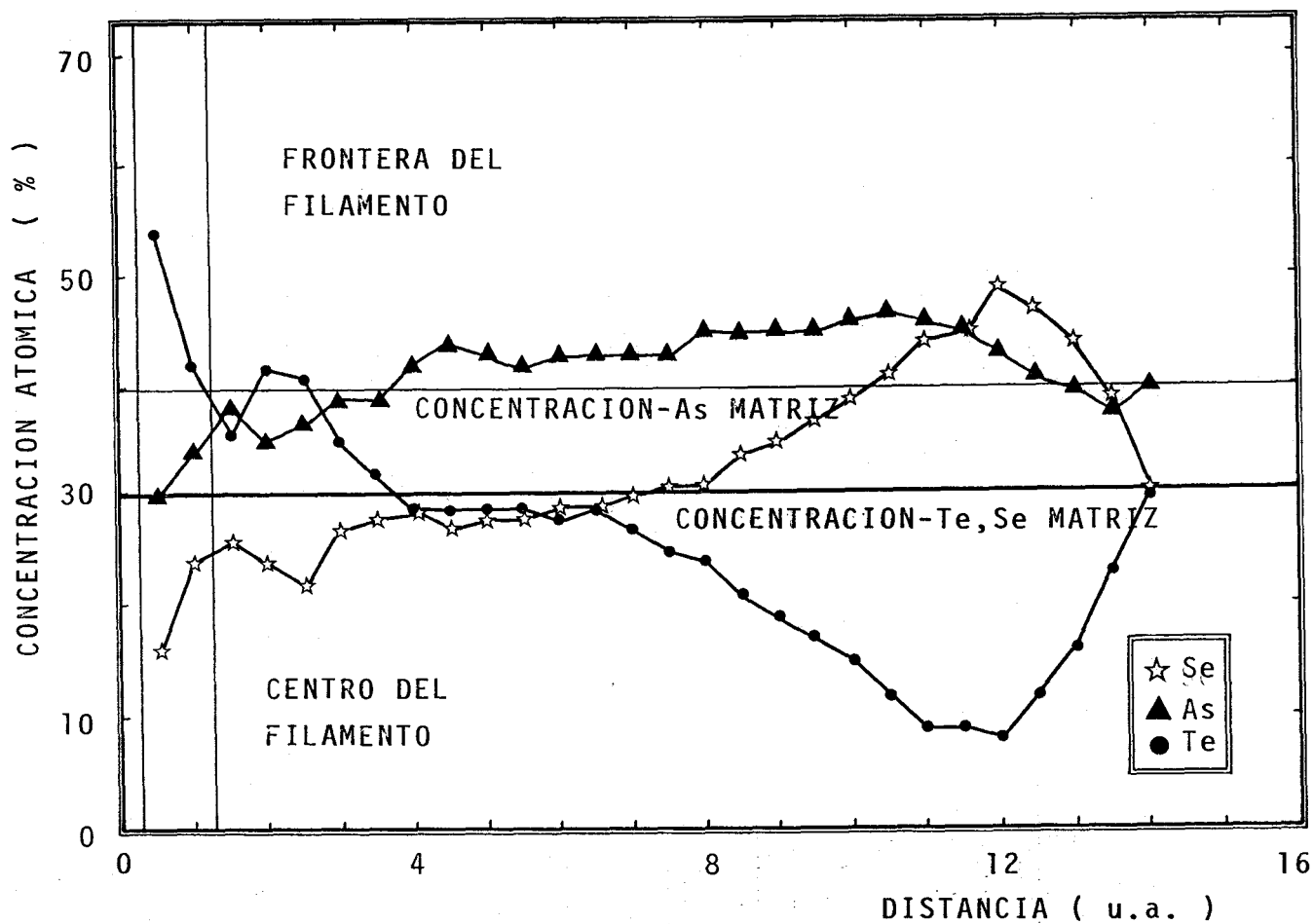


Fig. 4.48 Cambio de concentración de los elementos As, Se y Te, en el camino asociado a la conmutación eléctrica, de la composición vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$.

Como se aprecia en la fig. 4.48, la distribución espacial de los elementos presenta algunas peculiaridades, que pasaremos a analizar. A modo de referencia, se señala la composición de la matriz vítrea mediante las líneas horizontales de trazo discontinuo, y empleando líneas verticales de trazo discontinuo se indica la frontera del filamento característico, del proceso de memorización eléctrica.

El crecimiento del fino filamento, desde el ánodo hacia el cátodo, como ya se ha indicado, sucede después de la conmutación eléctrica, pero no inmediatamente, sino cuando ya ha transcurrido un determinado período de tiempo. La concentración de Te es más elevada en el filamento, que en el material original, contrariamente a lo que ocurre con las concentraciones de As y Se, que son inferiores a las de la matriz vítrea (fig. 4.48). La composición del filamento se ha acercado a la del material estequiométrico As_2Te_3 , que se ha encontrado en los filamentos de memoria, que se originan en la superficie de los vidrios del sistema Ge-As-Te, con una alta concentración de As /69,73/. En éstos, el proceso de crecimiento presenta grandes similitudes, con el que hemos encontrado en el presente trabajo. Cabe pensar, que el mayor acercamiento de las muestras del sistema Ge-As-Te, a la composición As_2Te_3 , en el filamento, se debe a la menor

concentración de Ge, (las composiciones estudiadas tienen un 5% ó un 10%), en comparación con la concentración de Se que es, obviamente, el elemento diferenciador entre ambos tipos de muestras. La conductividad eléctrica del filamento, aproximadamente, $26 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, no está excesivamente lejana de la del As_2Te_3 cristalino con un valor aproximado de $3 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ /70/. La diferencia podría atribuirse a las diferencias de composición entre los filamentos de las muestras de $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, y el mencionado material estequiométrico As_2Te_3 (40% de As y 60% de Te). Esta identificación alternativa, por medidas eléctricas de la composición del filamento, sirve, en cierta medida, de confirmación al análisis realizado con el EDAX.

Además, debe señalarse que en la región donde aún no se ha formado el filamento, también han tenido lugar los cambios de la composición, tal como se desprende del análisis realizado en diversos puntos de la línea interelectródica. Si en la zona central del camino asociado a la conmutación aumenta la concentración de Te, indica que éste migra hacia el ánodo en un estado que podríamos describir como tipo plasma, que se origina tras la transición al estado ON. Como consecuencia de esta migración, en las restantes zonas del canal de la conmutación, la concentración de Te disminuye. Una si-

tuación inversa tiene lugar con los elementos As y Se. Así, pueden explicarse las modificaciones composiciones, en la zona del filamento.

De los resultados anteriores, parece razonable considerar, que los átomos de Te se encuentran ionizados, en el seno de un plasma fundido, asociado a la conmutación y que, por consiguiente, son conducidos hacia el ánodo, por la acción del campo eléctrico, originando, de esta forma, una región con exceso de Te. Es decir, la migración de los átomos de Te se debe adscribir, sobre todo, a un proceso eléctrico, mejor que a uno térmico. En base a estos resultados, se puede proponer un modelo para el crecimiento del filamento conductor, que deberá explicar el sentido de crecimiento del filamento encontrado. La fig. 4.49, muestra un modelo simplificado de crecimiento del filamento. En él, se considera la ionización de los elementos telurio, arsénico y selenio, que pueden difundirse con facilidad en una región fundida, que se encuentra entre los electrodos, como resultado del calentamiento Joule, que se origina en el material. El telurio por un lado, y el arsénico y selenio por otro, se ionizan de forma negativa y positiva, respectivamente, de manera que los iones de uno y otro emigran en sentidos opuestos, propulsados por el campo eléctrico. Por consiguiente, las composi-

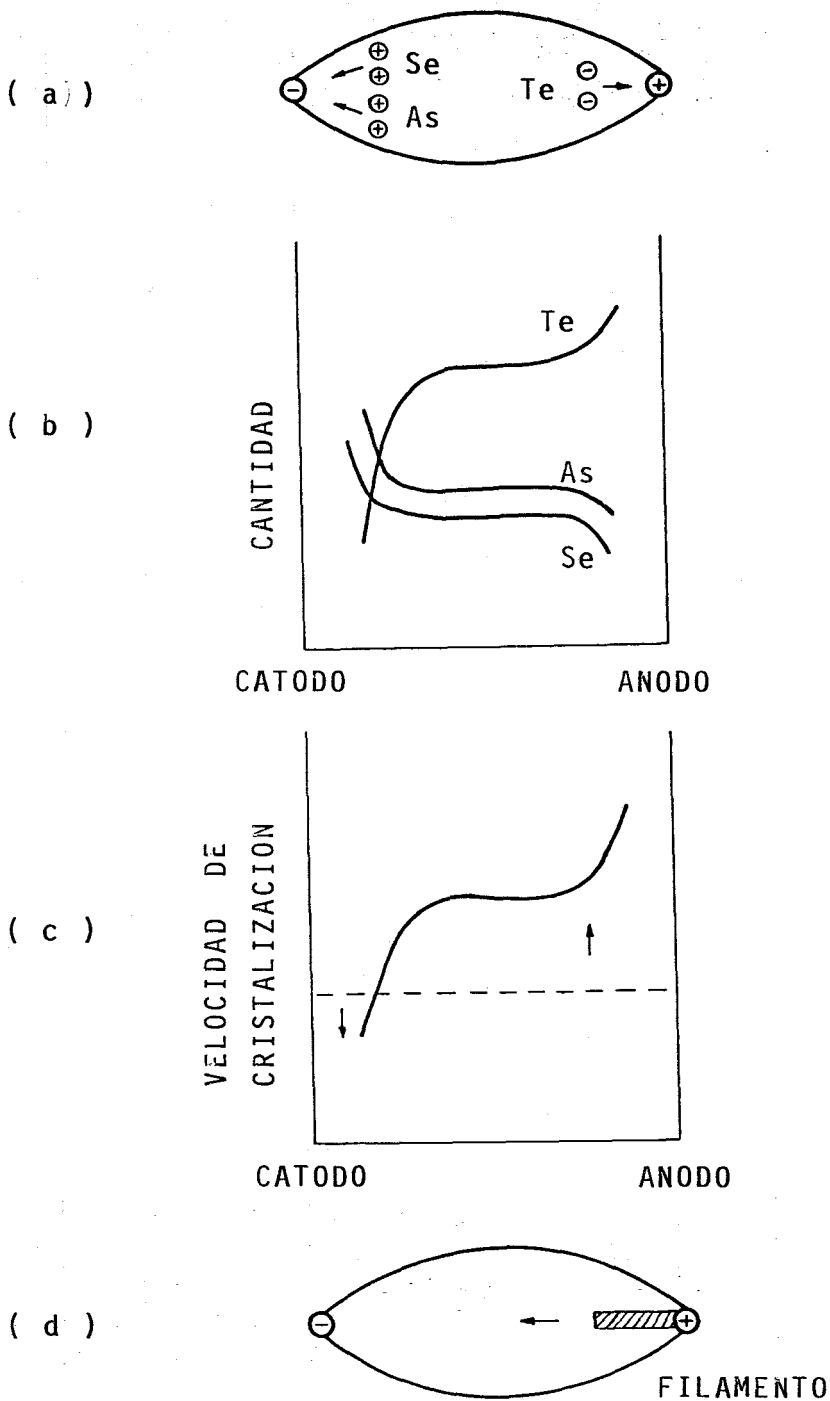


Fig. 4.49 Un modelo para el crecimiento del filamento. En este modelo se explica la dependencia de la polaridad del crecimiento del filamento. La curva correspondiente a la velocidad de cristalización es cualitativa, y se basa en los resultados encontrados para el caso de vidrios con elevada concentración de As del sistema Ge-As-Te (),

ciones de las zonas cercanas a los electrodos, comienzan a experimentar cambios, es decir, la cantidad relativa de Te en la región cercana al ánodo aumenta, mientras que la de As y Se se incrementa, en la zona próxima al cátodo.

Este efecto, se desarrolla durante un cierto tiempo, antes de la aparición del filamento, que se considera, entero, de naturaleza cristalina. Esto se deduce, primeramente por el valor de la conductividad eléctrica, ya que es muy superior al mayor valor que se puede encontrar en un material vítreo (del orden de $10^{-2} \Omega^{-1} \text{-cm}^{-1}/28/$). Más adelante, se darán argumentos que nos confirman este importante punto, sobre la naturaleza cristalina del filamento característico del estado de memoria.

Volviendo a la redistribución espacial de los elementos de la muestra, hay que indicar que es posible por la baja velocidad de cristalización, que debe tener el material. De lo contrario, la cristalización tendría lugar, antes de que los elementos ionizados comenzaran la electromigración. Este comportamiento se ha observado en los vidrios con baja concentración de As del sistema Ge-As-Te, que poseen una elevada velocidad de cristalización /55,74,75/. Sin embargo, la velocidad de cristalización de la región, donde aparece el plasma asociado a la conmutación, se debe modificar, tal

como se señala en la fig. 4.49. En otras palabras, la velocidad de cristalización en las proximidades del ánodo, debe aumentar, como resultado del incremento de la cantidad relativa de Te, mientras que en la región cercana al cátodo, debe disminuir, en relación con la de la matriz. Esta situación, se considera como la causa esencial de la dependencia de la polaridad de los electrodos, en el crecimiento del filamento, que se demuestra por el hecho, de que el crecimiento del filamento comienza en el ánodo, como se ve en la fig. 4.49.

El modelo incluye dos puntos importantes a reconsiderar, relativos al control del crecimiento del filamento. Uno de ellos es el comportamiento iónico, de cada uno de los constituyentes en el estado líquido subenfriado (plasma asociado a la conmutación), y el otro, es que la velocidad de cristalización depende de la composición.

Con objeto de conocer, de forma más precisa, el proceso de crecimiento del filamento, y más concretamente su cinética, se ha realizado la experiencia que sigue. Una vez que tiene lugar la conmutación, se interrumpe el proceso de crecimiento en diversas etapas del mismo, es decir, en distintos períodos de tiempo, desde la aparición del estado ON. Al finalizar cada una de las estimulaciones, se efectúa la medición del filamento mediante una micrografía, realizada con el microscópio electrónico de barrido. De esta mane-

ra, se dispone de un conjunto de resultados que permiten conocer, de forma cuantitativa, la evolución del filamento en el tiempo y, en cierto modo, su cinética.

En la tabla 4.22, aparecen los resultados de la experiencia anterior, y en la fig. 4.50 aparecen representados gráficamente. En esta última se observa, claramente, que desde que conmuta el material, hasta que se inicia el crecimiento del filamento, transcurre un cierto tiempo, y que el proceso de crecimiento tiene lugar de forma continuada, y con una velocidad, prácticamente constante (el coeficiente de correlación asociado al ajuste de los puntos, fué de 0.996); en este caso de, aproximadamente, $22 \mu\text{m/s}$. Así mismo, el tiempo de crecimiento t_W que se deduce de la representación, teniendo en cuenta que la distancia interelectródica es 1.2 mm, es de 67.3 s. El período de tiempo de permanencia en el estado ON, previo al crecimiento del filamento, es de 13.4 s, que representa un 20% del tiempo de crecimiento t_W .

Uttecht et al. /74/, han encontrado en los materiales de memoria analizados por ellos, velocidades de crecimiento del filamento comprendidas entre 10^{-2} cm/s y 10^2 cm/s, superiores todas ellas, a la que nosotros hemos determinado ($\sim 2.2 \times 10^{-3}$ cm/s). La razón de esta discrepancia, la atribuimos a la distinta composición de las muestras.

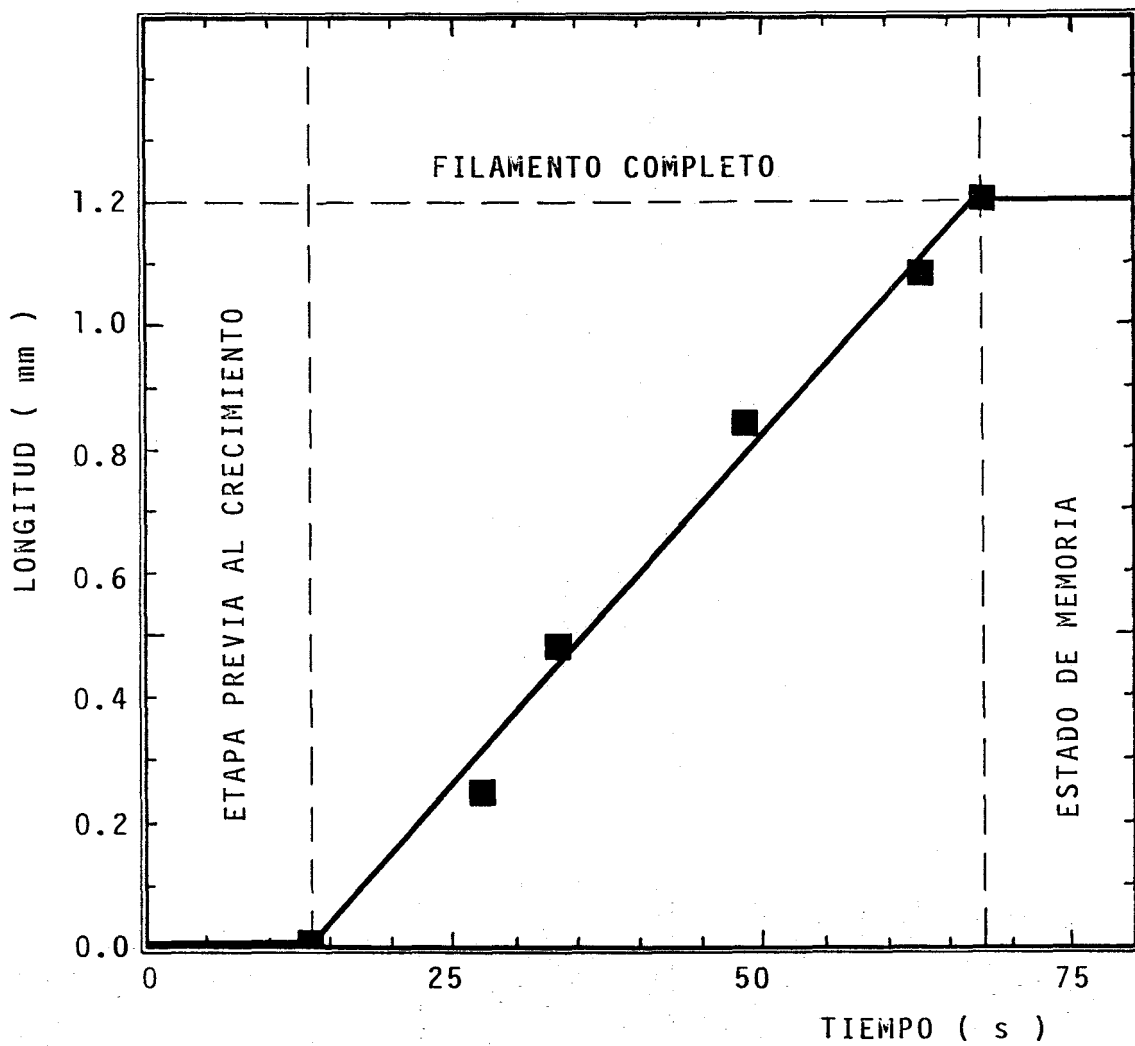


Fig. 4.50 Evolución temporal del proceso de crecimiento del filamento característico del estado de memoria, para la composición $As_{40}Se_{30}Te_{30}$.

l (mm)	t (sec)
0.00	13.0
0.24	27.0
0.48	33.5
0.84	48.5
1.08	63.0
1.20	68.0

Tabla 4.22

Longitudes de los filamentos en distintos instantes de tiempo.

Las pequeñas discrepancias de los puntos experimentales, en relación con el comportamiento lineal, en la fig. 4.50, se deben, fundamentalmente, a la no total reproductividad de las condiciones de temperatura, presión de contacto electródica e intensidad de memorización, ya que a pesar de que nuestro sistema experimental ha demostrado bastante eficacia y precisión, es muy difícil de conseguir la completa reproducción de todas las variables físicas, presentes en las experiencias. El estudio realizado, sobre la cinética del crecimiento filamentario, está en total acuerdo con el modelo explicativo planteado anteriormente, es decir, constituye

un soporte empírico del mismo.

Hay que señalar que hay una gran escasez de datos cuantitativos precisos en la bibliografía, sobre el crecimiento analizado, por lo que pensamos que estos resultados son de un mayor interés.

En el proceso real de crecimiento del filamento, otro efecto que debe tener lugar de forma simultánea, es el de la reacción exotérmica, asociada al proceso de cristalización, generador del filamento, que produce una elevación de la temperatura en la zona del extremo del filamento, de forma que la velocidad de cristalización, debe aumentar en esa región. Este efecto consiste, en definitiva, en una realimentación positiva, asociada al crecimiento del filamento, o en otras palabras, el calor generado por el proceso de cristalización estimula una nueva cristalización. Por tanto, este efecto debe acelerar la velocidad de crecimiento del filamento. Sin embargo, este no debe tener un papel importante en el crecimiento del filamento, ya que como hemos indicado se ha encontrado que la velocidad es constante.

Pueden haber otros factores que se deben tener en cuenta, pero sus efectos, muy probablemente, serán poco importantes en el crecimiento del filamento de memoria, al menos en comparación con los que hemos discutido.



En las figs. 4.51-4.60, se presentan microfotografías, de diversas partes del camino, que se origina tras la conmutación. Como es lógico, en este análisis microscópico, prestamos una especial atención al filamento.

Como evidencia experimental, adicional, (al margen de la propia textura de la superficie del filamento, que ya es indicadora de las diferencias con la matriz vítrea) que justifique la naturaleza cristalina del filamento, hay que señalar los resultados obtenidos del análisis calorimétrico (DSC), de un fragmento triturado (~ 10 mg) de la muestra $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, que no ha sido sometido a estimulación eléctrica, puesto que estos nos orientan sobre las posibilidades de cristalización del material. La velocidad de calentamiento elegida es de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, y el termograma obtenido se muestra en la fig. 3.4.

Parece claro, que el pico que corresponde a la temperatura T_1 , corresponde a una reacción exotérmica asociada con un proceso de cristalización. Es decir, el fenómeno de memoria se puede atribuir, de acuerdo con el comportamiento presentado por la muestra, en el régimen de calentamiento a que ha sido sometida, a un proceso de cristalización, causado por el calentamiento Joule, es decir, los resultados encontrados en el proceso de crecimiento se pueden interpre-



Fig. 4.51



Fig. 4.52



Fig. 4.53



Fig. 4.54



Fig. 4.55

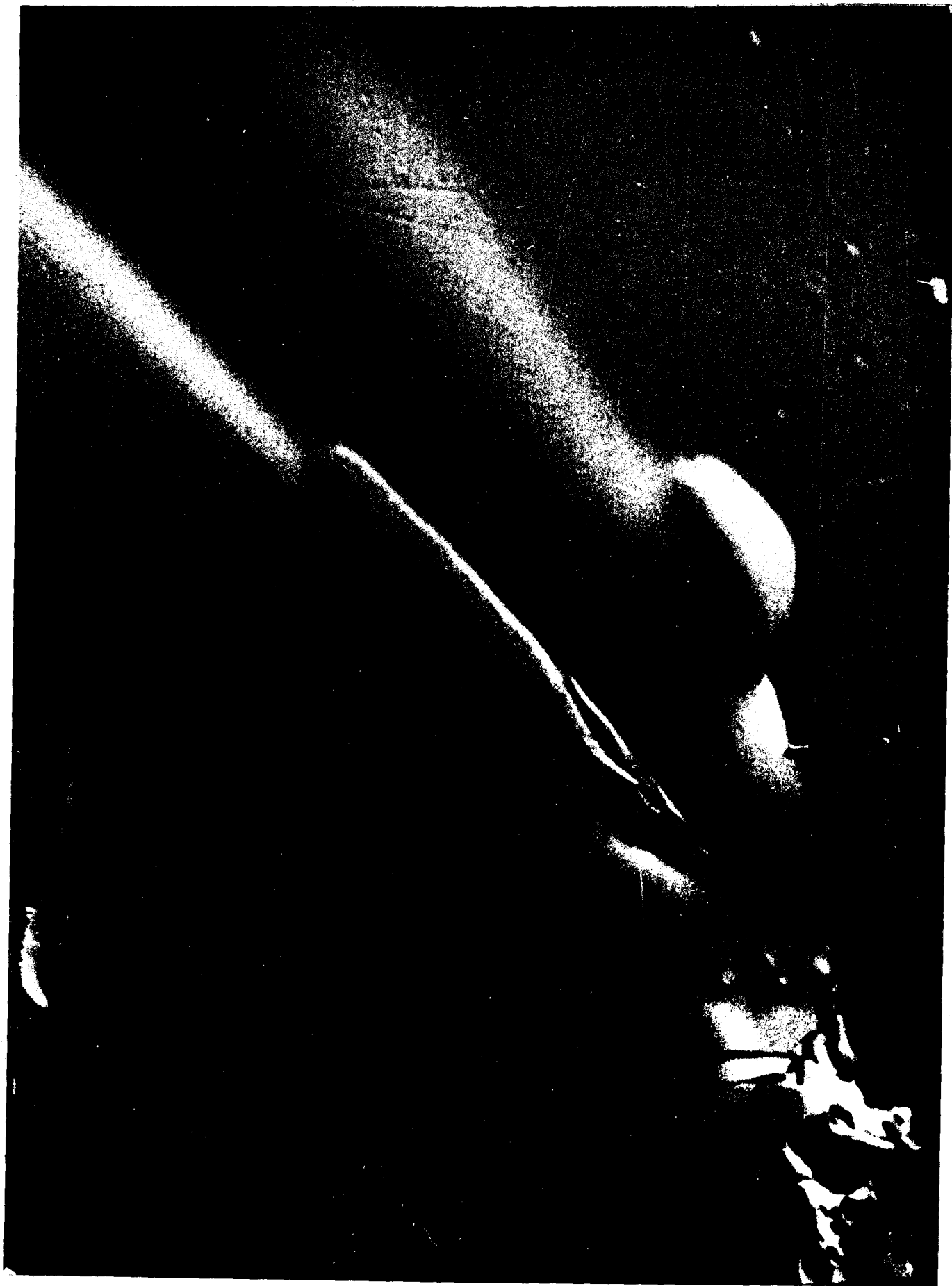


Fig. 4.56



Fig. 4.57



Fig. 4.58



Fig. 4.59



Fig. 4.60

- Fig. 4.51 Zona central del filamento mostrada en la figura 4.44. Se observa parte del camino originado por el proceso de conmutación (X600).
- Fig. 4.52 Detalle de la zona central del filamento. Se observa la diferente textura de la superficie del filamento, en comparación con la de la matriz (X4000).
- Fig. 4.53 Fase claramente dendrítica, que se origina en las proximidades del ánodo (fig. 4.46), con un aumento de 1000.
- Fig. 4.54 Zona próxima al cátodo, en donde se observa la finalización del proceso de crecimiento del filamento (X500).
- Fig. 4.55 Micrografía electrónica de barrido (X180), correspondiente a un filamento, de menor tamaño, es decir, con poco tiempo de permanencia en el estado ON.
- Fig. 4.56 Zona del camino asociado a la conmutación eléctrica, en donde ha tenido lugar el crecimiento del filamento (X500).
- Fig. 4.57 Filamento donde se aprecia, como en el anterior, la formación dendrítica en las cercanías del ánodo (X1000).
- Fig. 4.58 Detalle de la zona de crecimiento dendrítica. Esta es menor, en extensión, al filamento de memoria anteriormente analizado, (X2000).

Fig. 4.59 Extremo del filamento, originado en la superficie de la muestra (X2000). Igualmente al caso anterior (fig. 4.52), la textura de la superficie del filamento es diferente.

Fig. 4.60 Zona del cátodo (X500), en donde no ha tenido lugar el crecimiento del filamento, pero que muestra, igualmente, un aspecto diferente al de la matriz vítrea circundante, que indica un proceso previo.

tar en términos, de una transformación de fase vítrea-cristalina. En una forma muy semejante se pronuncian algunos autores /69/, cuando analizan los efectos de memoria, que tienen lugar en algunos vidrios calcógenos. A partir de los experimentos similares, sobre la composición vítrea $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, realizados en nuestro Departamento /76,77/, se ha llegado a una conclusión semejante a la anterior.

4.13. ASPECTOS ESTRUCTURALES Y TIPOS DE CONMUTACION

Del análisis estructural se deduce el número de coordinación medio, directamente relacionado con el área encerrada bajo el primer pico de la RDF. Este número de coordinación medio, permite prever el tipo de conmutación que presentará el material.

Siguiendo el criterio señalado por S.O. Ovshinsky /78/, de la misma forma que se ha empleado en nuestro Departamento, para analizar algunas propiedades eléctricas de la muestra $\text{As}_{45}\text{Se}_{10}\text{Te}_{45}$ /79/, los materiales a emplear en la fabricación de dispositivos, se pueden clasificar en dos categorías. La primera, la constituye los denominados materiales monoestables, cuyas fuerzas de enlace impiden la cristalización. Este tipo de materiales, se caracterizan por la abun-

dancia de enlaces cruzados, y por la energía de los mismos, responsable de que no hayan cambios estructurales, como el de cristalización. La segunda categoría, es la formada por los materiales biestables, caracterizados por la escasez de enlaces cruzados, y por enlaces débiles, que permite que haya cristalización en el material. Este tipo de materiales, se caracteriza por su elasticidad y flexibilidad estructural, en contraposición a la rigidez de los materiales monoestables. La coordinación media propuesta para los materiales monoestables, también llamados materiales tipo umbral, es de 2.9 y la correspondiente a los materiales biestables o tipo memoria es de 2.3.

Los valores de las áreas bajo el primer pico de la RDF, de las composiciones en estudio son: 2.1 ± 0.1 at. para la composición con un 20% de As, y 2.4 ± 0.1 at. para la composición con un 40% de As. Por consiguiente, tal como se ha observado empíricamente, estas muestras son del tipo biestable o de memoria. Este criterio clasificador permite, conociendo los datos estructurales, prever el comportamiento del material en la conmutación eléctrica.

A modo de ilustración, en las figs. 61 y 62 se muestran los resultados de la generación de los modelos estructurales, por el método de Metrópolis-Montecarlo, de las composiciones problema. Llama la atención en estos modelos, el

- As
- ⊗ Se
- Te

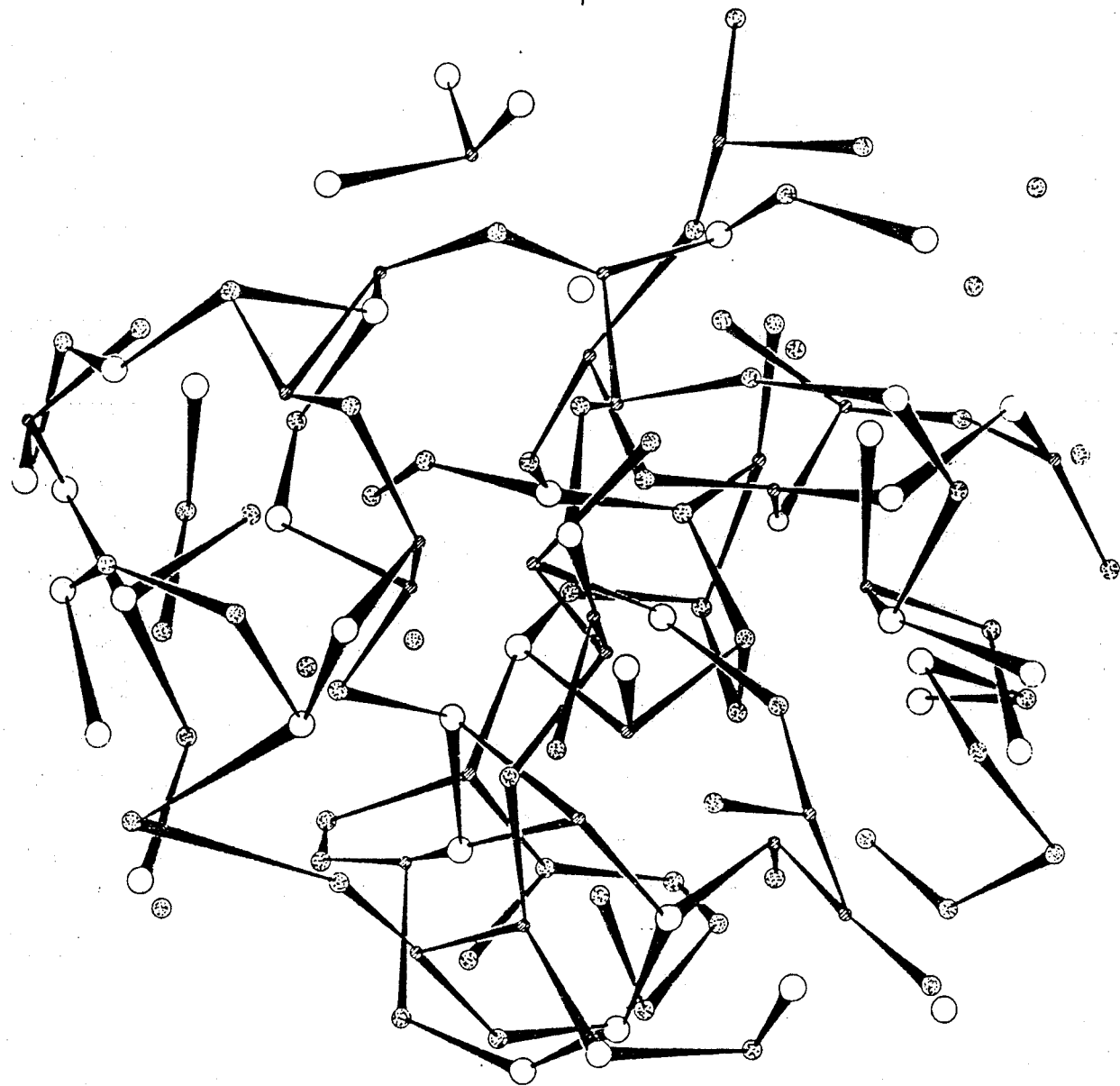


Fig. 4.61 Representación espacial del modelo de la aleación $\text{As}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$

bajo número de enlaces cruzados de ambas estructuras.

El grado de estabilidad estructural, se puede conocer también a partir de un criterio calorimétrico, empleando la temperatura de transición vítrea T_g , que es indicativa de la estabilidad del material. Las temperaturas de transición vítrea de ambas composiciones son: 100°C , la de menos As, y 133°C la de mayor contenido en este elemento. Por consiguiente, es más estable la de más alto contenido de As, estando de acuerdo con lo que se deduce, de su número de coordinación medio (es algo mayor que el correspondiente a un 40% de As). Este resultado, también se manifiesta, al considerar las energías de enlace, de los diferentes pares de elementos, y sus correspondientes longitudes. En la Tabla 4.5 (apartado 4.3), se indican las mencionadas energías de enlace y sus longitudes. Las longitudes de los enlaces, son las que se obtienen del modelo estructural, que están de acuerdo con los datos bibliográficos.

De la tabla 4.5, se desprende que el incremento de la rigidez estructural de las composiciones, cuando aumenta el contenido de As, puede explicarse a partir del incremento del número de enlaces As-As (tabla 4.4), que posee una energía de enlace superior a las restantes.

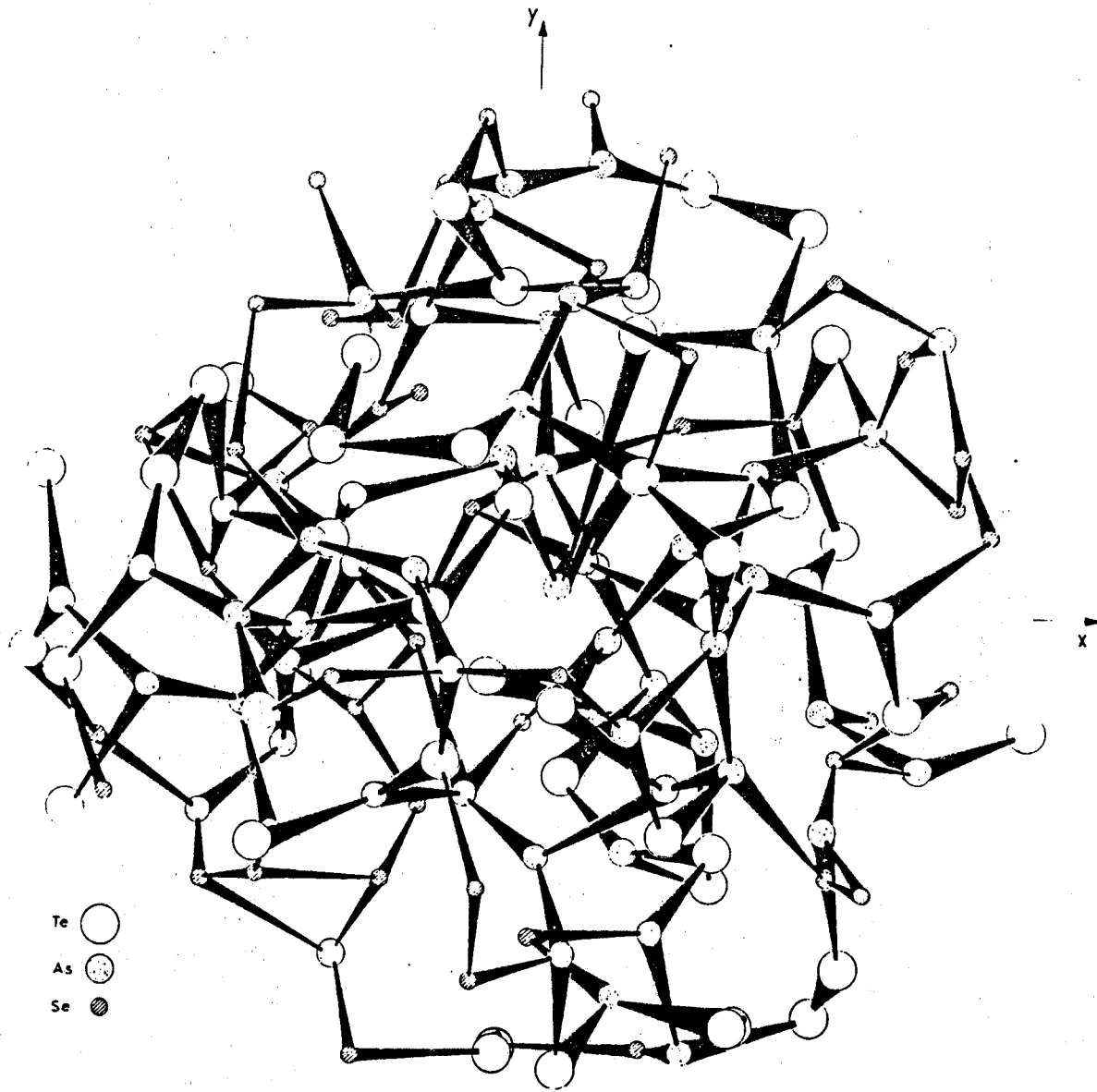


Fig. 4.62 Representación espacial del modelo de la aleación $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$

4.14. SIMULACION POR ORDENADOR DEL FENOMENO DE LA CONMUTACION ELECTRICA

Como complemento a las evidencias experimentales presentadas, para confirmar el modelo ideado, se han elaborado y optimizado unos programas de ordenador, basados en las mismas hipótesis, que anteriormente se han indicado, y empleando alguna de las expresiones matemáticas, mostradas en los apartados precedentes. La simulación se funda en la resolución, por métodos numéricos, de la ecuación de balance térmico.

La esencia de estos programas, la constituye el ciclo de realimentación positivo (fig. 4.63), que se propone para explicar el fenómeno en estudio. Este mecanismo se basa en la influencia, que ejerce sobre el material, la potencia disipada, cuando se alcanzan intensidades grandes, como consecuencia de la aplicación de tensiones elevadas. Esta influencia consiste en un aumento de la conductividad eléctrica del material, como resultado del aumento de la temperatura del mismo. Esto es posible, por la gran sensibilidad de la conductividad eléctrica a las variaciones de la temperatura, lo que constituye el eslabón esencial del ciclo. La elevación de la conductividad origina, a su vez, un incremento de la corriente, con el consiguiente aumento de la potencia disipada por efecto Joule en el material, y así sucesivamente,

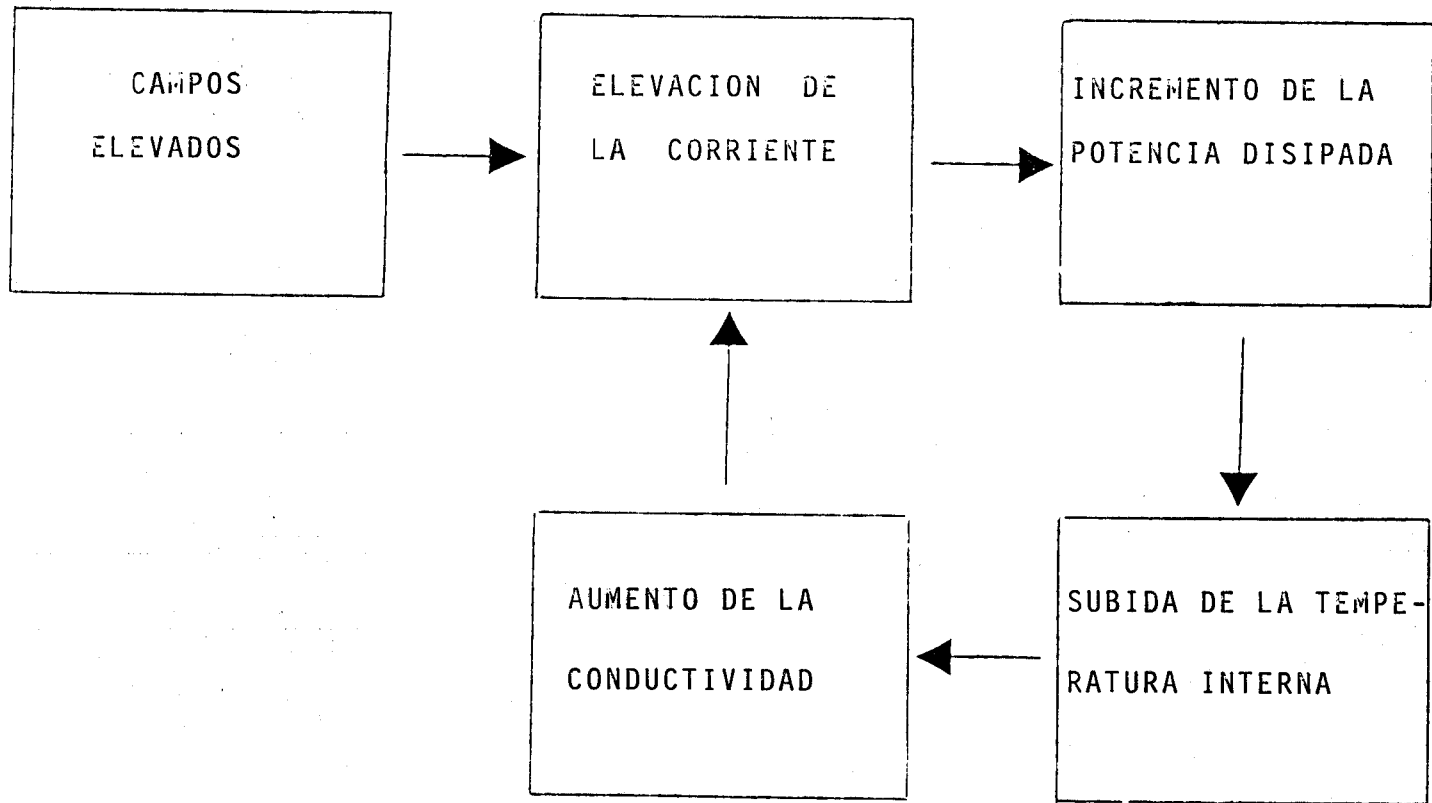


Fig. 4.63 Ciclo de realimentación positivo, que constituye la base de los programas de simulación.

como se indica en el diagrama mostrado en la fig. 4.63. El resultado final, es la transición del material a un estado de conducción, que como ya se ha indicado, recibe la denominación de estado ON.

En el primer programa elaborado, se han obtenido las características I-V, en el estado OFF y en la situación estacionaria, mostrando la región de resistencia negativa (CCNR). Mediante el uso de este modelo, se ha simulado un proceso que entraña muchas dificultades de investigar experimentalmente. La razón estriba, en que para mostrar la región CCNR, es preciso disponer de resistencias limitadoras (apartado 3.7), muy superiores a la del material en estudio. Dado que ésta es muy elevada, cercana en algunos casos a $10^9 \Omega$, no se dispone en el mercado de resistencias, capaces de controlar la intensidad en la región CCNR.

La ecuación de balance térmico, teniendo en cuenta, que, a diferencia del otro caso tratado (apartado 4.5), se mantiene constante la intensidad y no la tensión, resulta ser:

$$C \frac{dT}{dt} = I^2 R(T) - K(T - T_a) \quad (4.69)$$

donde se supone que la muestra se calienta, de forma uniforme,

es decir, no existen diferencias entre las temperaturas de los distintos puntos del material, y además, que no existen efectos no-ohmicos en la conducción eléctrica, es decir, la resistencia no depende de la tensión aplicada.

A partir de (4.69), deducimos un algoritmo, con el que se realizan las sucesivas iteraciones que se llevan a cabo en el programa. La expresión de éste es:

$$T_{i+1} = T_i + [I^2 R_a \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T_a}) \exp(\frac{\Delta E}{k_B T_i}) - K(T_i - T_a)] (\frac{t_{i+1} - t_i}{c}) \quad (4.70)$$

Una vez obtenida la temperatura de la muestra, se calcula la resistencia eléctrica, de la que se puede deducir la tensión en la misma, empleándose para ello la expresión:

$$V_i = R(T_i)I = R_a \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T_a}) \exp(\frac{\Delta E}{k_B T_i}) I \quad (4.71)$$

El programa controla la elevación de la temperatura, en cada una de las iteraciones, y si ésta es inferior a una determinada cota, se admite que la muestra se encuentra en un estado cuasi-estacionario. Una vez encontradas las tensiones correspondientes al mencionado estado, V_{ee} , asociadas

a cada una de las intensidades, se representa en escala lineal I frente a V_{ee} (fig. 4.64).

En la representación se observa la existencia de un voltaje máximo, de tangente vertical ($R=0$), del orden de 246 V, que constituye la tensión umbral V_{th} , estando muy cercana a la obtenida a partir de los resultados experimentales (apartado 4.8), que es de 264 V (la simulación corresponde a la temperatura de 55°C, el valor del factor de transmisión del calor empleado es de 0.9 mW K^{-1} y la cota para detectar la situación de equilibrio térmico es de 10^{-4} K , que permite encontrar el estado cuasi-estacionario). La diferencia porcentual es del 7%, lo que pone de manifiesto la bondad del modelo ideado, y en consecuencia, confirma la naturaleza, fundamentalmente térmica, del proceso de conmutación eléctrica.

El segundo programa creado, tiene por objeto la obtención de la evolución temporal de la intensidad. Este se basa en la ecuación de balance térmico (4.19), que corresponde al caso de tensión constante. Además, se ha introducido una resistencia eléctrica del tipo:

$$R(V,T) = R_a \exp\left(-\frac{V}{V_0}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_a}\right) \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.72)$$

que incluye la dependencia con V , reflejo de los efectos elec

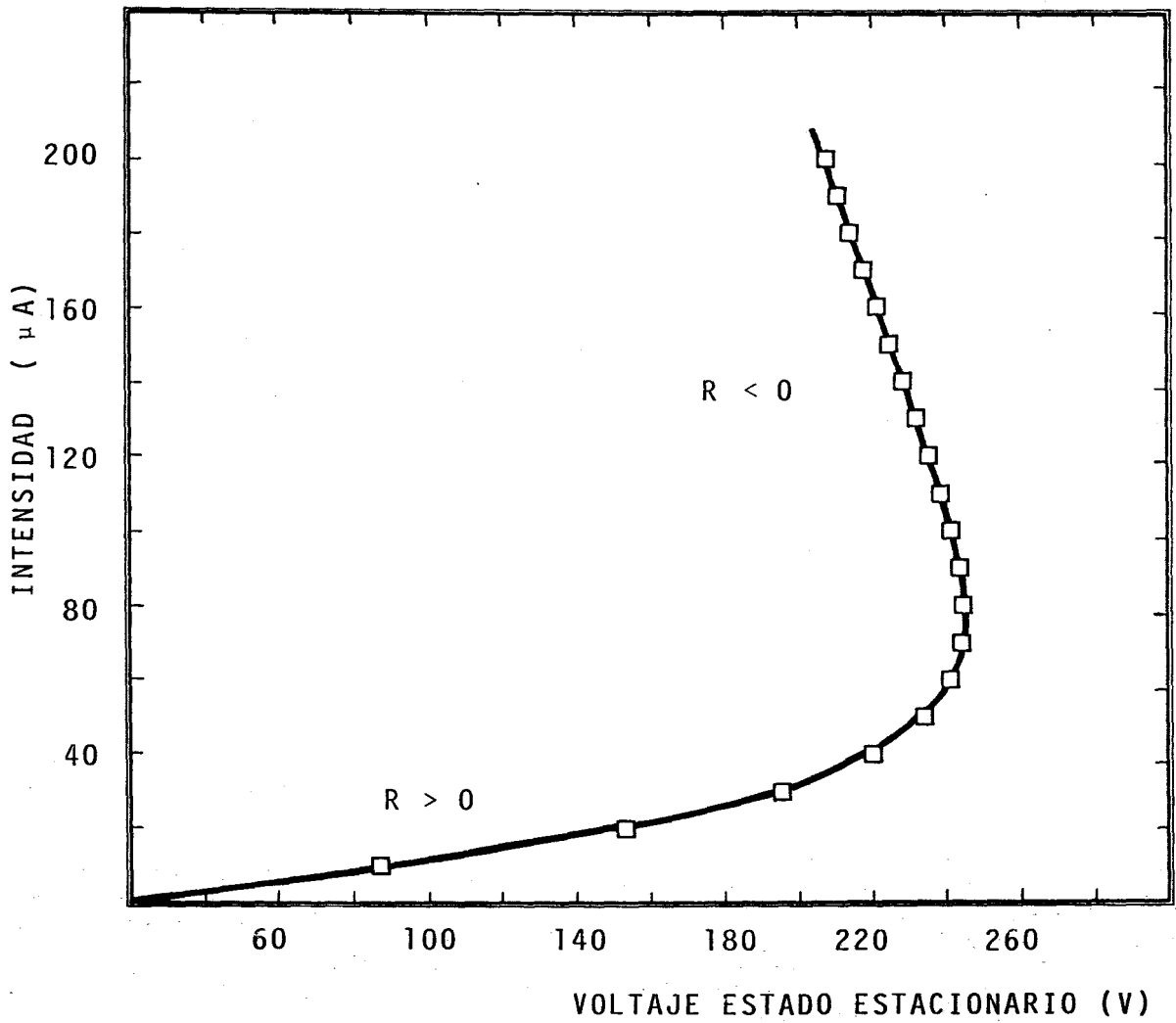


Fig. 4.64 Características I-V, en el estado OFF, obtenidas por simulación por ordenador, y en las que se observa la región de resistencia negativa (CCNR).

trónicos, que originan una conducción no-ohmica.

En este caso, el algoritmo que se emplea para determinar la evolución temporal, de la temperatura en el material, es:

$$T_{i+1} = T_i + \left[\frac{V^2}{R_a} \exp\left(\frac{V}{V_0}\right) \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T_a}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_i}\right) - K(T_i - T_a) \right] \left(\frac{t_{i+1} - t_i}{c}\right) \quad (4.73)$$

La relación que nos da la intensidad, en función del tiempo, para un voltaje dado, es:

$$I_i = \frac{V}{R(T_i)} = V R_a \exp\left(\frac{V}{V_0}\right) \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T_a}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_i}\right) \quad (4.74)$$

En la fig. 4.65, se muestra el organigrama de este programa. Al igual que en el anterior, la base la constituye el ciclo de realimentación positivo, esquematizado en la fig. 4.63.

En la fig. 4.66, se muestra la curva de intensidad frente al tiempo, resultado de esta simulación por métodos numéricos, conjuntamente con los valores experimentales, representados por puntos, y se observa el gran acuerdo entre

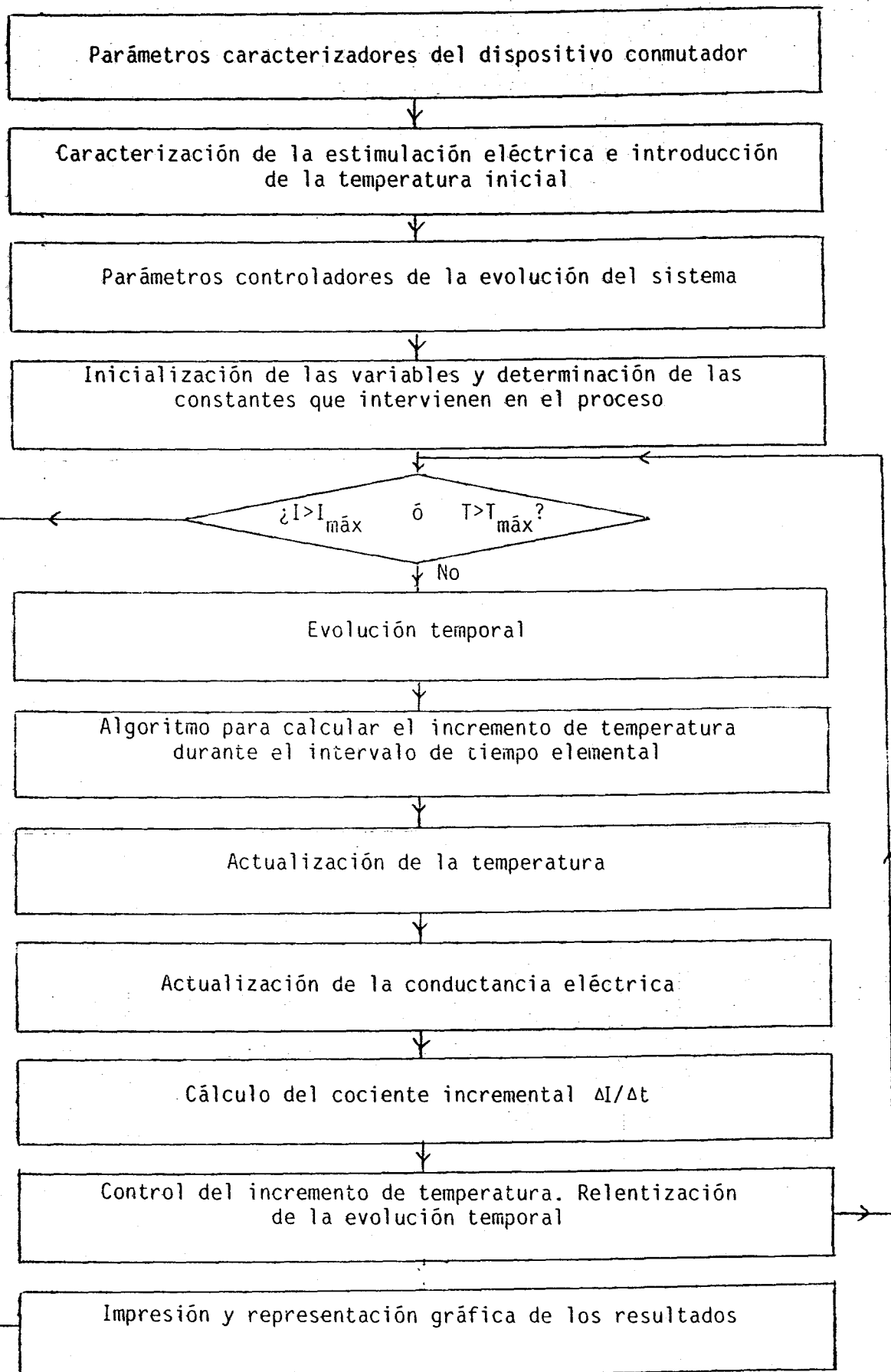


Fig. 4.65 Diagrama de bloque del proceso de simulación.

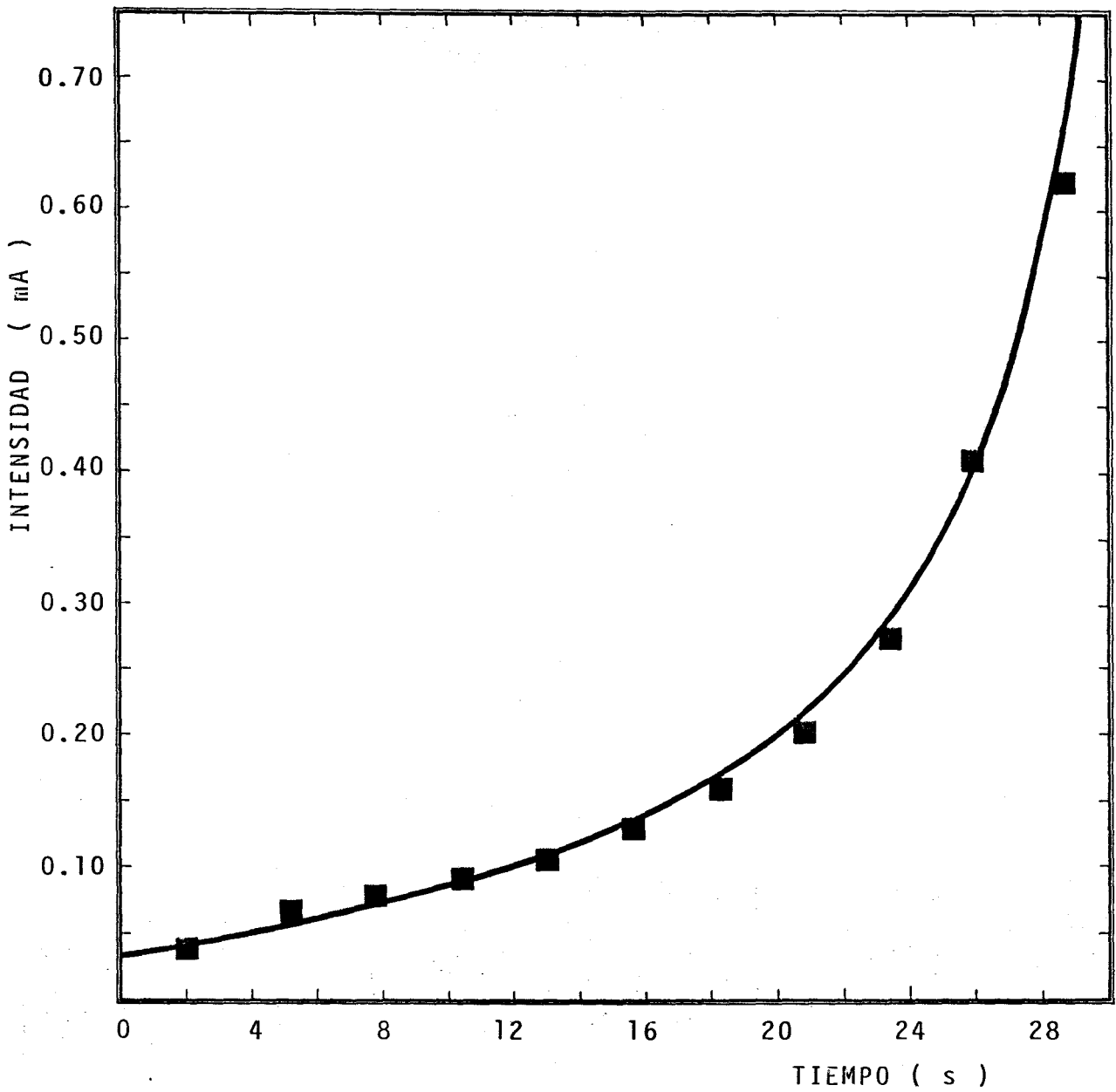


Fig. 4.66 Simulación por ordenador, de las características corriente-tiempo. Los puntos representan los valores experimentales.

ambos resultados, que como en el programa anterior, justifica el modelo propuesto. Esta curva corresponde, concretamente, a una tensión de 400 V, una temperatura de 55°C, una resistencia eléctrica de 9.1 M Ω . El incremento del tiempo en cada iteración, fué de 0.1 s, entendiendo que este incremento era lo suficientemente pequeño, como para no introducir errores de consideración, en el proceso de simulación.

Este programa también permite presentar, de forma conjunta, la evolución temporal de la temperatura del material, durante la estimulación eléctrica, para diversas tensiones aplicadas; observándose, claramente, cuándo el resultado de la estimulación, es una situación de equilibrio térmico, y cuándo tiene lugar la inestabilidad térmica, que origina la conmutación eléctrica.

En la fig. 4.67, se muestran los resultados correspondientes a la temperatura de 55°C, y de ella se desprende, que la mínima tensión, capaz de producir la conmutación es de 244 V, siendo este un valor muy cercano a 264 V, que se ha obtenido experimentalmente. En la bibliografía no se ha encontrado información detallada, respecto a la posible simulación por ordenador, de este proceso de avalancha térmica.

Al introducir una dependencia de la resistencia eléctrica, con el voltaje aplicado, de acuerdo con lo obser-

(a) Búsqueda preliminar

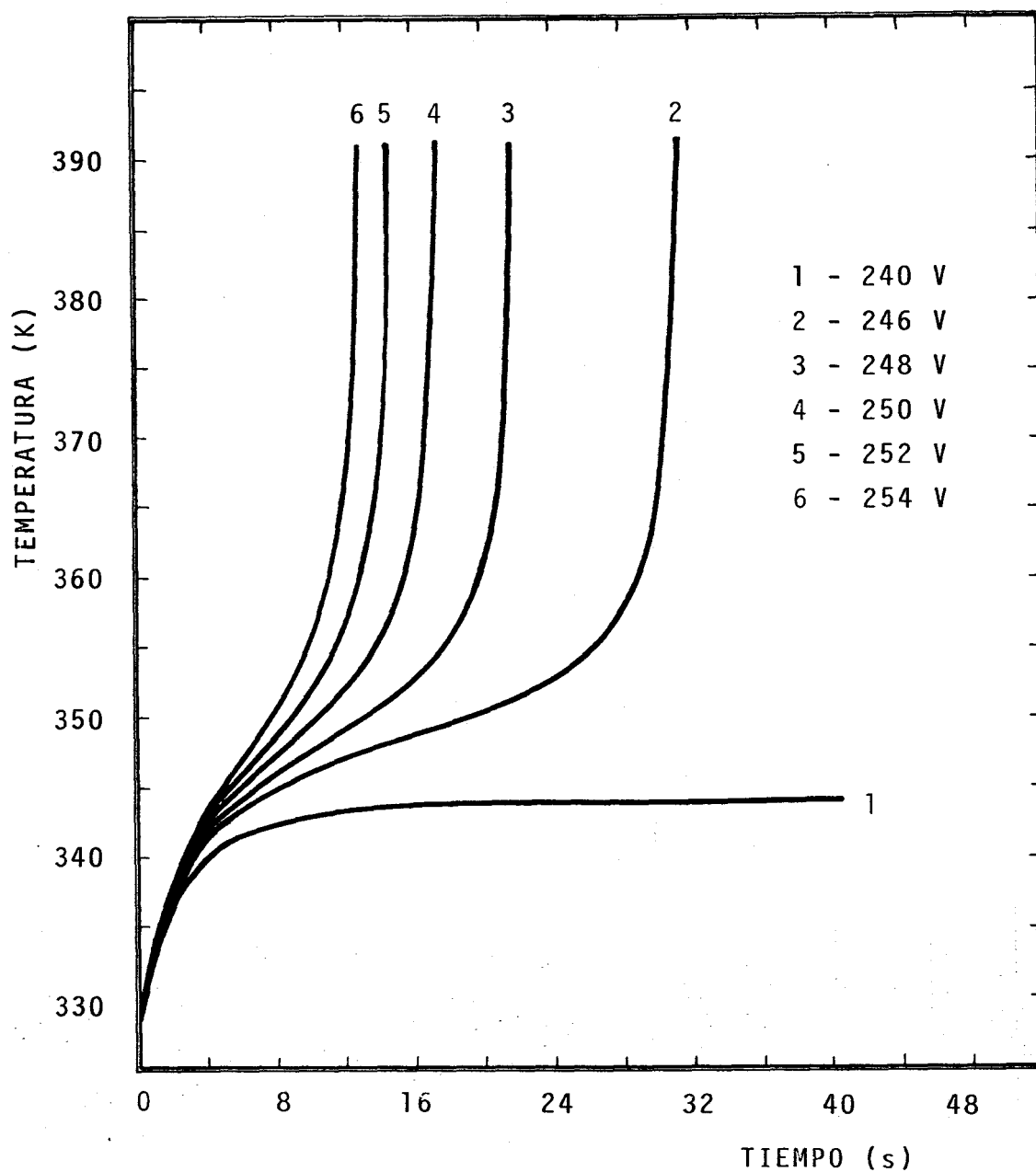


Fig. 4.67 Curvas de temperatura frente al tiempo, simuladas por ordenador, correspondientes a diferentes voltajes. La tensión umbral encontrada es de 244 V.

(b) Determinación precisa

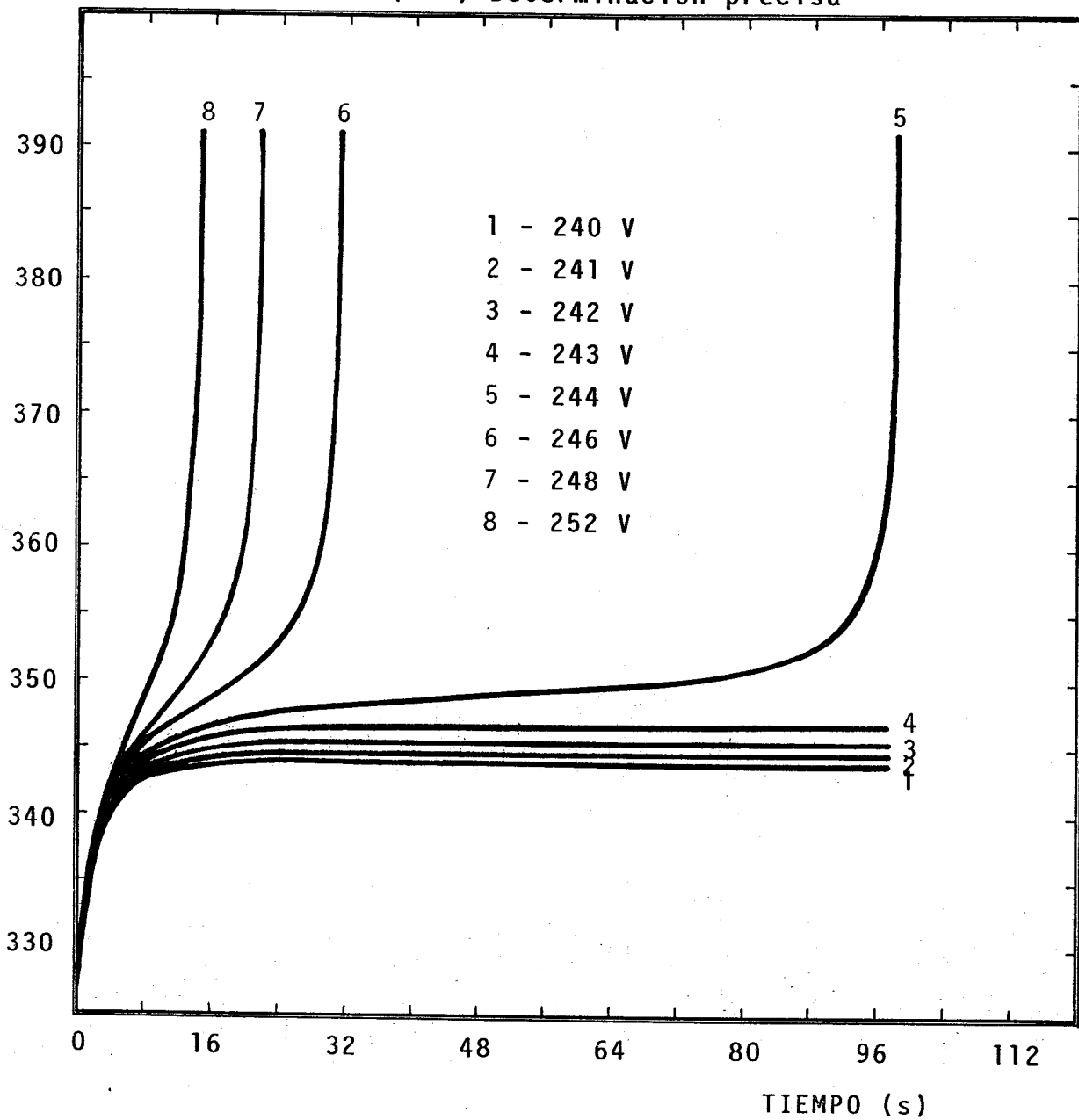


Fig. 4.67

vado empíricamente (apartado 4.1), el modelo siguiendo la idea propuesta por Owen et al. /51/, puede denominarse, térmico "asistido" electrónicamente, o más brevemente, electro-térmico, por incluir el efecto no-ohmico de naturaleza electrónica (corriente limitada por carga espacial).

La contribución de los efectos electrónicos, debido al elevado valor del parámetro V_0 (apartado 4.1), son mucho menos relevantes, que en el mecanismo de realimentación positivo, consecuencia de la dependencia notable de la conductividad eléctrica con la temperatura.

Finalmente, hay que insistir en que la imposibilidad, de una fácil evacuación del calor, generado por efecto Joule, debido a la baja conductividad térmica de estos vidrios, y a los condicionamientos térmicos en los electrodos, juega, obviamente, un papel decisivo en la aparición del fenómeno.

6. CONCLUSIONES

"El mundo físico está descrito en términos de aspectos que las teorías actuales consideran como esenciales. Estos aspectos tienden a ser lo único que usted oye acerca del asunto, y puede llegar a considerar que constituye el mundo completo, en vez de una parte especialmente seleccionada. Además, todo encaja con tanta elegancia, que con facilidad puede perderse de vista el ingenio y el esfuerzo que se gastó en la creación de la física. El antídoto más efectivo para esto es ir al laboratorio y observar las complicaciones de la vida real".

G.L. Squires; Física Práctica

- 1.- Se ha diseñado, construido y puesto a punto un sistema experimental, que permite el estudio sistemático de las propiedades eléctricas de los semiconductores vítreos calcogenuros. Para ello se ha hecho uso de tres tipos de dispositivos: el que emplea la configuración electrónica de doble contacto puntual, el que utiliza la configuración tipo sandwich y el que se basa en una disposición de cuatro sondas electrónicas colocadas sobre una misma superficie. Además, para realizar estudios a diferentes temperaturas, se ha fabricado un horno, cuyo sistema de control de la temperatura ha resultado ser eficaz. Para las experiencias con el dispositivo sandwich, se ha utilizado el calorímetro diferencial de barrido, como regulador de la temperatura y detector del calor liberado, encontrándose igualmente, resultados correctos.
- 2.- Se han obtenido las características I-V, de las composiciones $As_{40}Se_{30}Te_{03}$ y $As_{20}Se_{50}Te_{30}$, a diferentes temperaturas. De la dependencia funcional a la que se ajustan, se desprende que existe un flujo de corriente limitado por la carga espacial.
- 3.- Se ha estudiado la dependencia con la temperatura de la resistencia óhmica, encontrándose en todos los casos, una relación de tipo Arrhenius, que sugiere un comporta-

miento de semiconductor intrínseco. También se ha analizado la dependencia de la resistencia eléctrica con el porcentaje atómico de As, explicándose la disminución de la misma, por el aumento del número de enlaces As-Te y As-As.

- 4.- Se ha ideado un método de determinación de la conductividad eléctrica, basado en el propuesto por L.B. Valdes, encontrándose valores coherentes con los reseñados en la bibliografía de composiciones cercanas.
- 5.- Se ha encontrado la dependencia temporal de la intensidad de corriente, y además se ha justificado la independencia del voltaje y la temperatura, de la constante de tiempo térmica.
- 6.- Se ha determinado la relación entre el incremento de la corriente causado por efecto Joule y el voltaje aplicado. Así mismo, se ha evaluado el factor de transmisión del calor del dispositivo, que resultó ser independiente de la temperatura.
- 7.- Se ha hallado una relación entre la tensión aplicada y el tiempo de retardo, a partir de la ecuación de balance térmico. Por otra parte, esta relación ha sido comprobado empíricamente, con las configuraciones sandwich y de do-

ble contacto puntual. Además, se han determinado de manera exacta, las tensiones umbrales correspondientes a cada una de las temperaturas a las que se han realizado las experiencias.

- 8.- Se ha deducido una expresión que relaciona la tensión umbral con la temperatura, partiendo de la ecuación de conducción del calor, y suprimiendo la derivada temporal de la temperatura. La comprobación experimental se ha llevado a cabo con las configuraciones sandwich y de doble contacto puntual. Además, se han ajustado los valores experimentales a la relación fenomenológica propuesta por Tanaka et al.. Así mismo, se ha justificado el por qué una de las constantes de la mencionada relación si depende del sistema, y por qué la otra no.
- 9.- Se ha encontrado experimentalmente que la potencia umbral inicial, es aproximadamente constante en todo el rango de la temperatura en estudio. También se ha explicado este resultado, mediante consideraciones teóricas.
- 10.- Se ha observado el proceso de conmutación con memoria, en la composición vítrea $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, con configuración electródica de doble contacto puntual. Este efecto se ha estudiado con microscopía electrónica de barrido, y

se ha visto que va acompañado de la formación de un ancho camino de conducción, primero, y después, del crecimiento en sentido ánodo-cátodo, de un estrecho filamento cristalino, con alta concentración de Teluro. Por otro lado, se ha analizado mediante la técnica EDAX, la dependencia de la polaridad del crecimiento del filamento conductor, encontrándose una redistribución atómica. Además, se ha propuesto un modelo explicativo del proceso, basado en electro-migraciones de los elementos ionizados.

- 11.- Se ha encontrado que el crecimiento del filamento sucede de manera uniforme en el tiempo. La composición del mismo está cercana al compuesto estequiométrico As_2Te_3 .
- 12.- Se han ideado unos programas para ordenador, que simulan la evolución del sistema, durante la estimulación eléctrica. Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los experimentales, probando la validez de la teoría térmica, con contribución electrónica, para el fenómeno de la conmutación eléctrica.

BIBLIOGRAFIA

- /1/ S.R. OVSHINSKY, Phys. Rev. Letters, 21(1968) 1450.
- /2/ H. FRITZSCHE, La Recherche 21(1970) 52.
- /3/ R.G. NEALE, D.C. NELSON y G.E. MOORE, Electronics 43 (1970) 56.
- /4/ M.H. COHEN, R.G. NEALE y A. PASKIN, J. Non-Cryst. Solids 8-10(1972) 885.
- /5/ J. CORNET, Rev. de Phys. Appl. 10(1975) 409.
- /6/ S.R. OVSHINSKY, J. Non-Cryst. Solids 73(1985) 396
- /7/ H. FRITZSCHE, "What are Non-Crystalline Semiconductors" in Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors, ed. by Yonezawa. (Springer-Verlag, New York, 1981).
- /8/ J.P. DE NEUFVILLE, J. Non-Cryst. Solids 8-10(1972) 85.
- /9/ A.C. WARREN, IEEE Trans. Elec. Dev. ED-20 (1973) 123.
- /10/ J.R. BOSNELL y C.B. THOMAS, Solid State Elec. 15(1972) 1261.
Phil. Mag. 27(1973) 665.
- /11/ G.C. VEZZOLI et al., J. Non-Cryst. Solids 18(1975) 333.
- /12/ M.J. STOCKER et al., J. Non-Cryst. Solids 4(1970) 523.
- /13/ M. SUGI et al., Solid State Commun. 8(1970) 153.
- /14/ A.E. OWEN et al., J. Non-Cryst. Solids 32(1979) 29.

- /15/ W. Van ROOSBROECK, Phys. Rev. Letters 28(1972) 1120.
- /16/ E.T. ZELLERS et al., J. Non-Cryst. Solids 46(1981) 361.
- /17/ A.F. IOFFE y A.R. REGEL, Prog. Semicond. 4(1960) 237.
- /18/ P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 109(1958) 1492.
- /19/ M.H. COHEN, H. FRITZSCHE y S.R. OVSHINSKY, Phys. Rev. Letters 22(1969) 1065.
- /20/ N.F. MOOT y E.A. DAVIS, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- /21/ K. HULLS y P.W. McMILLAN, J. Phys. D5(1972) 865.
- /22/ K. HULLS y P.W. McMILLAN, J. Non-Cryst. Solids 15(1974) 357.
- /23/ N.F. MOTT y R.W. GURNEY, 1940, Electronic Processes in Ionic Crystals. (O.U.P., New York).
- /24/ D.R. LAMB, electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films (Methmen's monographs on physical subjects).
- /25/ M.A. LAMPERT, Phys. Rev. 103(1956) 6.
- /26/ M.A. LAMPERT, Proc. I.R.E. 50(1962) 8.
- /27/ A. ROSE, Phys. Rev. 97(1955) 1538.
- /28/ Z.U. BORISOVA, Glassy Semiconductors (Plenum Press,

New York, 1980).

- /29/ E. MARQUEZ, L. ESQUIVIAS, P. VILLARES y R. JIMENEZ-GARAY, Rev. Sci. Instrum. 56(1985) 1262.
- /30/ P.J. WALSH et al., Phys. Rev. 178(1969) 1274.
- /31/ D.L. THOMAS y A.C. WARREN, Electron. Lett. 6(1970) 62.
- /32/ L. MULLER y M. MULLER, J. Non-Cryst. solids 4(1970) 504.
- /33/ N. CROITORU et al., J. Non-Cryst. Solids 4(1970) 493.
- /34/ J.L. HARTKE, Phys. Rev. 125(1962) 1177.
- /35/ P.D. LANYON, Phys. Rev. 130(1963) 134.
- /36/ J. VISKAKAS et al., Phys. Status Solidi 25(1968) 331.
- /37/ J.E. HALL, J. Non-Cryst. Solids 2(1970) 125.
- /38/ B.T. KOLOMIETS, Phys. Status Solidi 7(1964) 359.
- /39/ E.A. FAGEN y H. FRITZSCHE, J. Non-Cryst. Solids 2(1970) 170.
- /40/ M.H. COHEN, J. Non-Cryst. Solids 4(1970) 391.
- /41/ A. ALEGRIA, Tesina de Licenciatura, 1980.
- /42/ M. ROILOS et al., J. Non-Cryst. Solids 7(1972) 271.
- /43/ J. VAZQUEZ et al., Mat. Letters 4(1986) 171.

- /44/ J. VAZQUEZ et al., J. Non-Cryst. Solids (en prensa).
- /45/ A. ALEGRIA et al., J. Non-Cryst. Solids 58(1983) 17.
- /46/ J. COLMENERO y J.M. BARANDIARAN, Phys. Status Solidi 62(1980) 323.
- /47/ L.B. VALDES, Proc. I.R.E. 40(1952) 1429.
- /48/ L.B. VALDES, Proc. I.R.E. (1954) 420.
- /49/ E. MARQUEZ, P. VILLARES y R. JIMENEZ-GARAY, Mat. Letters 4(1986) 52.
- /50/ M.M. HAIFZ et al., J. Appl. Phys. 54(1983) 1950.
- /51/ J.M. ROBERTSON y A.E. OWEN, J. Non-Cryst. Solids 8(1972) 439.
- /52/ E. MARQUEZ, P. VILLARES y R. JIMENEZ-GARAY, J. Non-Cryst. Solids 74(1985) 195.
- /53/ A.C. WARREN, J. Non-Cryst. Solids 4(1970) 613.
- /54/ F. KREITH y W.Z. BLACK, La transición del Calor (Alhambra, 1983)
- /55/ H. FRITZSCHE y S.R. OVSHINSKY, J. Non-Cryst. Solids 4(1970) 464.
- /56/ T. TAKEDA y G. NOGAMI, J. Non-Cryst. Solids 51(1982) 11.

- /57/ R.R. SHANKS, J. Non-Cryst. Solids 2(1970) 504.
- /58/ A. CSILLAG y H. JÄGER, J. Non-Cryst. Solids 2(1970) 133.
- /59/ B.T. KOLOMIETS et al., Soviet Phys. Semiconductors 3(1969) 267.
- /60/ N.F. MOTT, Phil. Mag. 24(1971) 911.
- /61/ J.J. O'DWYER, The Theory of Dielectric Breakdown of Solids (Clarendon Press, Oxford, 1964).
- /62/ N.S. PLATAKIS, J. Non-Cryst. Solids 27(1978) 331.
- /63/ K. TANAKA et al., Solid State Commun. 8(1970) 387.
- /64/ N. CROITORW y C. POPESCU, Phys. Stat. Sol. 3(1970) 1047.
- /65/ C.B. THOMAS et al., J. Phys D9(1976) 2367.
- /66/ M. HARO, E. MARQUEZ, P. VILLARES y R. JIMENEZ-GARAY, Anales de Física (en prensa).
- /67/ J.R. BOSNELL y C.B. THOMAS, Phil. Mag. 27(1973) 665.
- /68/ K. TANAKA et al., Solid State Commun. 8(1970) 75.
- /69/ K. TANAKA et al., J. Non-Cryst. Solids 12(1973) 100.
- /70/ L.J. GIACOLETTO, Electronics Designers' Handbook (McGraw-Hill Book Company, 1977).
- /71/ A. BISHAY, Recent Advances in Science and Technology of Materials (Plenum Press, New York, 1974).

- /72/ Modern X ray Analysis (Nuclear Diodes, Inc., 1970).
- /73/ Y. OKADA et al., J. Appl. Phys. 41(1970) 5341.
- /74/ R. UTTECHT et al., J. Non-Cryst. Solids 2(1970) 358.
- /75/ C.H. SIE, J. Non-Cryst. Solids 4(1970) 548.
- /76/ E. MARQUEZ, P. VILLARES y R. JIMENEZ-GARAY, Mat. Letters 3(1985) 503.
- /77/ M. HARO, E. MARQUEZ, L. ESQUIVIAS y R. JIMENEZ-GARAY. J. Non-Cryst. Solids 81(1986) 255.
- /78/ D. ADLER, B.B. SCHWARTZ y M.C. STEELE, Physical Properties of Amorphous Materials (Plenum Press, New York, 1985).
- /79/ J. VAZQUEZ, E. MARQUEZ, P. VILLARES y R. JIMENEZ-GARAY, Mat. Letters (en prensa).

APENDICE DE DATOS

A continuación se indican los resultados experimentales, correspondientes a las medidas encaminadas a determinar las características corriente-voltaje.

Los datos corresponden a la muestra vítrea $\text{As}_{.40}\text{Se}_{.30}\text{Te}_{.30}$, con configuración electródica de doble contacto puntual, sobre una misma superficie, a diferentes temperaturas (por debajo de la temperatura de transición vítrea).

TABLA 1

$$T_e = 91^\circ\text{C}$$

V (V)	I (μA)	V (V)	I (μA)
1	0.03	30	2.20
3	0.17	33	2.47
5	0.32	36	2.70
8	0.49	39	2.90
10	0.67	42	3.22
13	0.87	45	3.42
15	1.04	48	3.65
18	1.28	51	3.94
21	1.51	54	4.18
24	1.74	57	4.44
27	1.94	60	4.70

TABLA 1 (Continuación)

V(V)	I(μ A)	V(V)	I(μ A)
63	4.96	137	11.34
66	5.21	147	12.43
69	5.46	157	13.36
74	5.88	167	14.28
77	6.05	177	15.00
82	6.47	187	16.10
87	6.72	197	17.20
92	7.14	207	18.30
97	7.73	217	19.30
102	8.15	227	20.40
107	8.57	237	21.60
112	8.99	247	22.70
117	9.41	257	23.90
127	10.42	267	25.20

TABLA 2

 $T_e = 83^\circ\text{C}$

V(V)	I(μ A)	V(V)	I(μ A)
10	0.50	125	6.80
30	1.50	145	8.10
50	2.50	165	9.50
70	3.70	175	10.10
90	4.60	185	10.80
110	5.90	195	11.60

TABLA 2 (Continuación)

V(V)	I(μ A)	V(V)	I(μ A)
205	12.20	285	18.10
215	12.90	195	18.90
225	13.60	305	19.30
235	14.30	315	20.10
245	15.10	325	21.10
255	15.90	335	22.00
265	16.60	345	23.10
275	17.30		

TABLA 3
 $T_e = 75^\circ\text{C}$

V(V)	I(μ A)	V(V)	I(μ A)
20	0.60	280	10.60
40	1.30	300	11.40
60	2.10	320	12.40
80	2.80	340	13.50
100	3.50	360	14.40
120	4.20	380	15.40
140	5.00	400	16.50
160	5.80	420	17.50
180	6.60	440	18.60
200	7.30	460	19.90
220	8.10	480	21.10
240	9.00	500	22.40
260	9.60	520	23.80

TABLA 4

 $T_e = 68^\circ\text{C}$

V(V)	I(μA)	V(V)	I(μA)
20	0.40	280	7.40
40	0.90	300	8.00
60	1.40	320	8.60
80	1.90	340	9.30
100	2.40	380	11.00
120	2.90	400	11.70
140	3.50	420	12.40
160	4.00	440	13.20
180	4.50	460	14.20
200	5.10	480	15.10
220	5.60	500	16.10
240	6.20	520	17.30
260	6.80		

TABLA 5

 $T_e = 58^\circ\text{C}$

V(V)	I(μA)	V(V)	I(μA)
50	0.60	300	4.10
75	0.90	325	4.50
100	1.20	350	4.90
125	1.60	375	5.30
150	2.00	400	5.60
175	2.40	425	6.00
200	2.70	450	6.40
225	3.10	475	6.90
250	3.40	500	7.60
275	3.80	550	8.30

TABLA 5 (Continuación)

V(V)	I(μ A)	V(V)	I(μ A)
575	8.70	700	11.10
600	9.20	725	11.60
625	9.70	750	12.20
650	10.20	775	12.80
675	10.70		

TABLA 6

 $T_e = 47^\circ\text{C}$

V(V)	I(μ A)	V(V)	I(μ A)
40	0.20	480	3.60
80	0.40	520	4.00
120	0.80	560	4.40
160	1.10	600	4.80
200	1.40	640	5.20
240	1.70	680	5.60
280	2.00	720	6.00
320	2.30	760	6.40
360	2.60	800	6.80
400	2.90	840	7.40
440	3.30		

TABLA 7

 $T_e = 39^\circ\text{C}$

V(V)	I(μA)	V(V)	I(μA)
40	0.10	520	2.30
80	0.30	560	2.50
120	0.50	600	2.70
160	0.60	640	2.90
200	0.80	680	3.20
240	0.90	720	3.40
280	1.20	760	3.60
320	1.30	800	3.90
360	1.50	840	4.00
400	1.70	880	4.30
440	1.90	920	4.60
480	2.10		

APENDICE DE MICROGRAFIAS

A modo de complemento, en este apéndice se muestran algunas micrografías SEM, correspondientes a las diferentes etapas del proceso de crecimiento, del filamento característico del fenómeno de memoria. En los apartados 4.11 y 4.12 se ha analizado en profundidad el proceso en cuestión, y alguna de las evidencias experimentales, que han permitido la proposición de un modelo explicativo, son las que constituyen este nuevo apéndice.

Primeramente, se muestra con un aumento pequeño, una porción de la superficie de la muestra, en la que han formado algunos filamentos (no todos completos). Seguidamente, se presentan con un mayor aumento, varios caminos asociados a la conmutación eléctrica, en diversas etapas del proceso de crecimiento. Y finalmente, se pueden observar filamentos completos (uno de ellos, con una zona más ampliada, para constatar que, realmente, es completo), que presentan desviaciones del comportamiento rectilíneo, que cabría esperar. En la tabla adjunta, se señalan los aumentos de las micrografías.

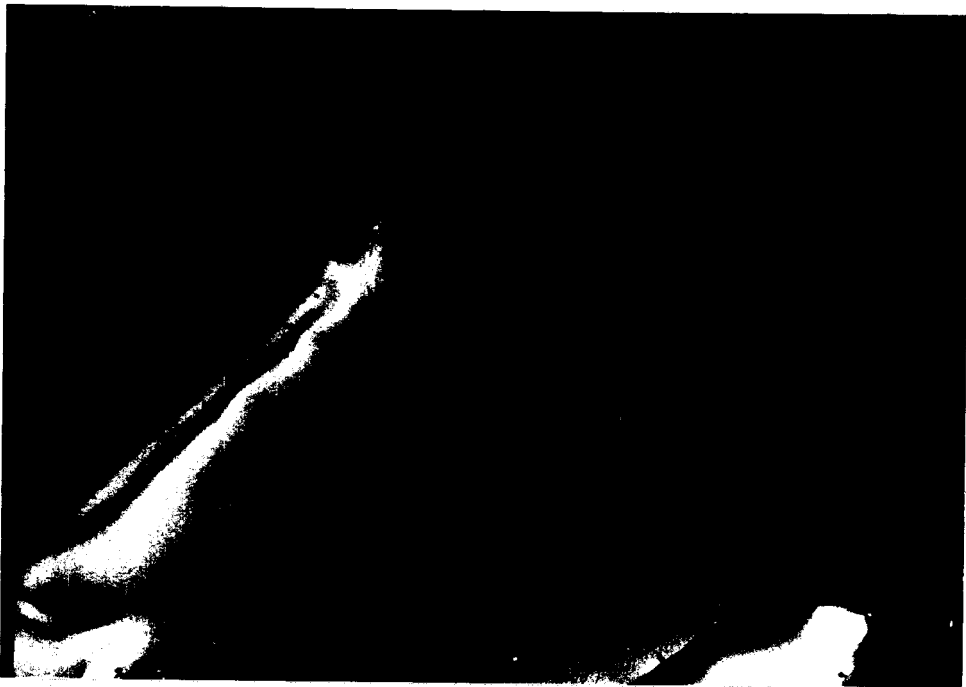
nº micrografía	aumento
1	x 60
2	x 100
3	x 250
4	x 100
5	x 100
6	x 100
7	x 500
8	x 100
9	x 100

Tabla 1

Aumento de las distintas micrografías,
mostradas en este apéndice.



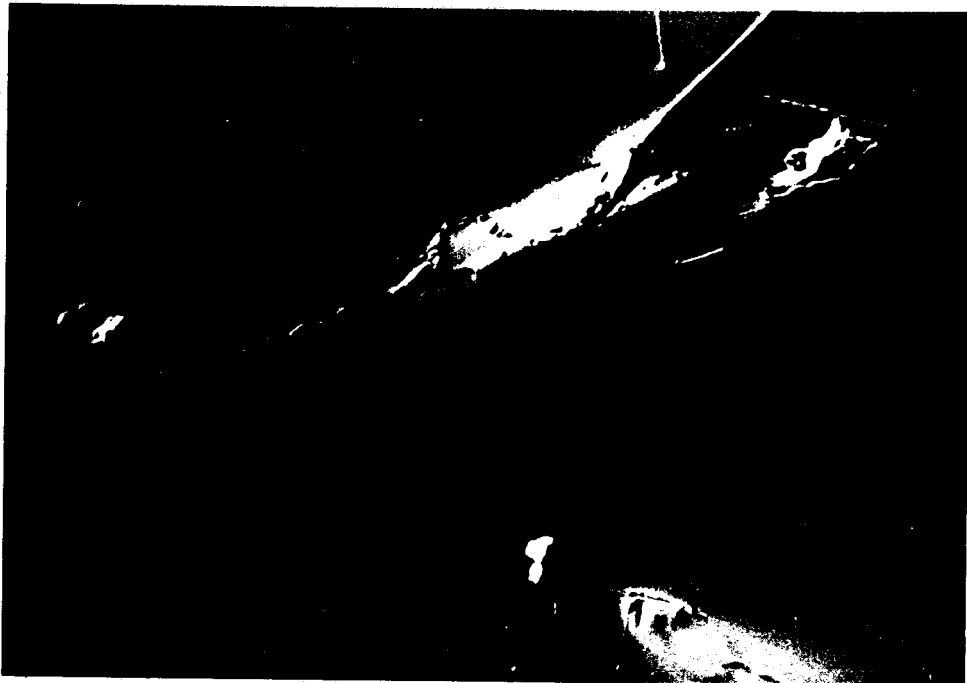
Micrografía n° 1



Micrografía n° 2



Micrografía n° 3



Micrografía n° 4



-Micrografía nº 5



Micrografía nº 6



Micrografía nº 7



Micrografía nº 8



Micrografia nº 9