

00362

10



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES

"EFECTOS DE LA RELAJACION DE LA SUPERFICIE
EN LAS PROPIEDADES ELECTRONICAS DEL
SILICIO POROSO"

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

**MAESTRIA EN CIENCIAS
(CIENCIAS DE MATERIALES)**

P R E S E N T A :

EVANGELINA VAZQUEZ CURIEL

DIRIGIDA POR LA DRA. JULIA TAGÜENA PARGA

MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mi pequeño tesoro: Uriel,

A mi madre,

A mis hermanos queridos: Florina, Juan, Virgilio y Joel

A la memoria de mis hermanos fallecidos: Susana y Beto.

A mi maravillosa amiga: Teresa,

A las bellas personas que han estado conmigo en mis momentos más difíciles.

AGRADECIMIENTOS

- A la Dra. Julia Tagüeña por su dirección, consejos y sugerencias para la realización de esta tesis, muy especialmente por el gran apoyo dado en todos los sentidos, el cual ha sido vital no sólo para mi trabajo académico.
- Al Dr. Enrique Sansores, quien pacientemente me ayudó y apoyó en todo momento durante la realización de esta tesis, me proporcionó material de cómputo y supercómputo y me asesoró en la base teórica-computacional de esta tesis.
- Al Dr. Chumin Wang Chen por los comentarios, sugerencias y por la otorgación de la beca para este trabajo.
- Al jurado restante: el Dr. Doroteo Mendoza, el Dr. Antonio del Río, el Dr. Yuri Rubo y el Dr. Miguel Cruz por el tiempo y paciencia dedicados para mejorar este trabajo de tesis.
- A la Dra. Marcela Beltrán, por los comentarios y sugerencias para este material.
- Al Dr. Raúl Vázquez por sus valiosos comentarios y sugerencias.
- Al Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM y al Centro de Investigación en Energía, por las facilidades y atenciones otorgadas para la realización de este trabajo.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a través del proyecto CONACYT 25455E por la beca otorgada para la realización de esta tesis.

RESUMEN DE TESIS

Nombre: “Efectos de la relajación de la superficie en las propiedades electrónicas del Silicio Poroso”

Dirigida por la Dra. Julia Tagüeña Parga

Sustenta: Evangelina Vázquez Curiel

El por-Si ha sido estudiado ampliamente desde hace diez años por sus propiedades drásticamente distintas a las del silicio cristalino (c-Si). Su estructura de esponja con fibras de tamaño nanométrico así como su amplia superficie permiten que se atribuyan las cualidades del por-Si a efectos de confinamiento cuántico y a su gran superficie. Este trabajo se enfoca al estudio de las propiedades electrónicas y de la estructura después de la relajación de la superficie. Se utiliza el modelo de supercelda para simular al por-Si, y herramientas computacionales como Cerius² y Castep, apoyadas en el método *ab-initio* en el marco de la teoría de funcionales de la densidad con LDA/GGA. La supercelda utilizada consta de 32 átomos de silicio. Los poros se construyen con columnas vacías de átomos en la dirección [001], las cuales se saturan con átomos de hidrógeno. Se utilizan 5 muestras de diferentes porosidades las cuales se relajan dentro de Castep minimizando la energía de la geometría. Dentro de los resultados más interesante se encuentran el aumento del parámetro de la red perpendicular a la superficie (c) en el orden de magnitud observado experimentalmente. Además se observa que el parámetro de la red se hace mayor al aumentar el número de átomos de hidrógeno que saturan los poros. Esto no se había podido observar en los trabajos realizados utilizando como modelo el hilo cuántico. Se encuentra también que la brecha aumenta, al aumentar la porosidad, de forma lineal; también se observa que las masas efectivas crecen con la porosidad. Además se encuentra que la distancia de confinamiento no sólo la porosidad es importante para el aumento de la brecha. En la estructura de bandas se observa un aplanamiento de las bandas de conducción y de valencia.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. EL SILICIO POROSO.....	4
1.1. Introducción.....	4
1.2. Fabricación.....	6
1.3. Estructura.....	10
1.3.1. Microscopía electrónica.....	12
1.3.2. Parámetro de la red.....	14
1.4. Estructura electrónica del por-Si.....	16
1.4.1. Estimación experimental de la brecha de energía.....	17
1.4.2. Cálculos teóricos realizados de la estructura electrónica del Por-Si.....	18
1.5. Luminescencia.....	23
1.6. Conclusiones.....	25
CAPÍTULO 2. EL MÉTODO TEÓRICO.....	27
2.1. Introducción.....	27
2.2. Antecedentes teóricos.....	28
2.2.1. La aproximación de Hartree.....	31
2.2.2. Intercambio: La aproximación de Hartree-Fock.....	33
2.2.3. Modelo de Thomas-Fermi.....	35
2.2.4. Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	36
2.2.5. Formulación de Kohn-Sham.....	38
2.2.6. LDA/GGA.....	42
2.2.7. Aproximación del pseudopotencial.....	43
2.2.8. Método de aproximación de la supercelda.....	46
2.2.9. Interacción ión-ión.....	47
2.3. Cálculos computacionales.....	48
2.3.1. CASTEP.....	48
2.3.2. Mecánica Molecular.....	51
2.4. Conclusiones.....	53
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....	54
3.1. Introducción.....	54
3.2. Modelo.....	54
3.3. Relajación de la superficie.....	62
3.3.1. Detalles de los cálculos computacionales.....	62
3.4. Parámetro de la red.....	63
3.5. Estructura de bandas.....	79
3.6. Conclusiones.....	93

CONCLUSIONES.....	94
REFERENCIAS.....	96

Introducción

El silicio poroso (por-Si) ha sido estudiado desde hace 40 años, desde que Uhlir lo obtuvo [1] con la finalidad de producir óxidos de silicio. Sus propiedades de luminiscencia fueron descubiertas más recientemente por Pickering et al., en 1984 a 4 K [2] y por Canham en 1990 a temperatura ambiente [3]. Este último descubrimiento despertó un gran interés y se están buscando muchas aplicaciones del por-Si como dispositivos optoelectrónicos, microelectrónicos, sensores de gases, celdas solares y como biomaterial.

El por-Si se obtiene mediante la disolución de silicio cristalino (c-Si) en un electrolito de ácido fluorhídrico (HF) en diferentes concentraciones. El c-Si puede ser *n* o *p* y puede tener diferentes orientaciones cristalográficas [4]. La estructura resultante del por-Si es una estructura definida como un conjunto de fibras de c-Si de tamaño nanométrico saturados principalmente por hidrógeno.

En los últimos años después de descubrir que las propiedades ópticas del por-Si son muy diferentes a las del silicio cristalino, los estudios se han enfocado alrededor de ellas. Por supuesto también las propiedades electrónicas de este material han sido estudiadas ampliamente. Las cualidades del por-Si se atribuyen a efectos de confinamiento cuántico y a la gran superficie que éste presenta.

Aun cuando los estudios son amplios, no se han analizado a fondo los efectos de la relajación de la superficie en simulaciones, la cual se debe realizar optimizando la geometría, como necesariamente sucede en las muestras reales. Es muy importante considerando que la superficie en este material es muy grande, por lo que debería ser contemplada en cualquier simulación para obtener resultados más confiables de la estructura electrónica. Es interesante comentar que se sabe experimentalmente que el parámetro de la red (*c*) aumenta respecto del silicio cristalino y esto podría deberse a acomodamientos de la superficie.

Para estudiar el comportamiento electrónico de un sólido en forma teórica es necesario resolver la ecuación de Schrödinger. Los métodos para resolver la ecuación de Schrödinger pueden clasificarse en dos: métodos *ab-initio* o de primeros principios y métodos semiempíricos. En el caso de los de primeros principios la ecuación se resuelve de

forma iterativa, sin realizar aproximaciones en las integrales, a diferencia de los métodos semiempíricos, que usan parámetros específicos para realizar aproximaciones. En este trabajo se utiliza el método de primeros principios (*ab-initio*) en la teoría de funcionales de la densidad, apoyada en LDA/GGA. Por supuesto, sin la ayuda del cómputo la realización de este estudio sería prácticamente imposible. En este trabajo se utiliza el código CASTEP, incluido en el código Cerius²™. Mediante ese código es posible realizar la optimización de la geometría de una estructura y calcular la estructura electrónica de compuestos.

En cuanto a los modelos de por-Si se han trabajado principalmente dos. El primero, que se utiliza en este trabajo, es tomar una supercelda de silicio cristalino y simular los poros con columnas vacías que se obtienen al eliminar átomos y el segundo es el hilo cuántico, que se utiliza aquí para comparar la variación del parámetro de la red en cada caso. En ambos modelos se satura la superficie con hidrógeno.

En este trabajo se analizan los efectos de la relajación de la superficie en el parámetro de red c y en la estructura electrónica, en particular, bandas de energía, brecha energética y masas efectivas en muestras de diferentes porosidades. Se parte de una supercelda de 32 átomos donde se quita una columna central en la dirección [001] que se va abriendo, alcanzando porosidades de: 4.4, 16.8, 28.9 y 41.34 %. También se utiliza una muestra de porosidad de 13.63%, donde la columna vacía no está en el centro de la supercelda, pero que permite saturar con ocho átomos de hidrógeno. La razón de que se escojan estas muestras es porque permiten realizar un estudio “continuo” de un poro que se está abriendo. Se realiza también un análisis de la relación de la brecha con la distancia de confinamiento.

En el primer capítulo se hace una revisión general de por-Si: fabricación, estructura, estudios de microscopía electrónica, del parámetro perpendicular a la superficie c , de la estructura electrónica analizada hasta ahora de forma experimental y teórica. También se presentan las diversas explicaciones del fenómeno de luminiscencia en este material.

En el segundo capítulo se presenta el método teórico utilizado en este trabajo. En particular, la teoría de funcionales de la densidad de Hohenberg-Kohn-Sham, así como una explicación de la misma. Para describir la energía de correlación e intercambio, se explica la aproximación LDA/GGA utilizada en este trabajo, que permite estudiar la interacción

electrón-electrón. Se analiza la teoría del pseudopotencial para describir las interacciones electrón-ión, así mismo se explica en que consiste utilizar la aproximación de la supercelda. Por último en ese capítulo se comentan los códigos computacionales utilizados: CASTEP que se encuentra dentro de Cerius², con el cual se calcula. Brevemente se explica el método de la mecánica molecular que se utiliza en los programas para relajar previamente los átomos de hidrógeno.

En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados. En primer lugar se describen las muestras utilizadas dentro del modelo de supercelda ya mencionado. Después se presentan las muestras ya relajadas, así como sus estructuras de bandas resultantes. También se comparan los resultados del parámetro de la red después de la relajación del modelo de hilo cuántico. Así mismo, se presentan gráficas, tablas y comentarios de los resultados obtenidos de las propiedades electrónicas. Finalmente se resumen las conclusiones.

CAPÍTULO 1. EL SILICIO POROSO

1.1 Introducción.

Hoy en día el silicio poroso (por-Si) es muy estudiado por sus propiedades ópticas que son drásticamente diferentes a las del silicio cristalino (c-Si). El silicio poroso presenta electroluminiscencia y fotoluminiscencia a temperatura ambiente en el visible, de forma eficiente. En 1984 Pickering reportó fotoluminiscencia del por-Si a 4 K[2]. En 1990 Leigh Canham reportó fotoluminiscencia del por-Si a temperatura ambiente[3]. La emisión cae en el espectro visible y el color obtenido varía dependiendo de las condiciones de preparación[5].

El por-Si es un material que se conoce desde hace 40 años, pero se ignoraban sus propiedades luminiscentes. En 1956 fue obtenido por Uhlir cuando investigaba el electropulido del Si [1]. En 1958 fue estudiado con más detalle por Turner [6]. Por su morfología especial, el por-Si se utilizó en un principio para conseguir rápida oxidación del silicio. Por calentamiento del por-Si en atmósfera de oxígeno se produce dióxido de silicio de forma más eficiente que partiendo de c-Si, pues al ser la estructura de tipo poroso, las moléculas acceden a las capas más profundas del silicio durante la oxidación. Los fenómenos de electroluminiscencia y luminiscencia ocurren a porosidades elevadas (del 65 al 85%) por ello se tardó en observarlas. A estas porosidades se obtienen filamentos de c-Si con espesor de nanómetros.

Son variadas las aplicaciones posibles del por-Si en dispositivos microelectrónicos, ópticos, optoelectrónicos, fotodetectores, celdas solares, sensores de gases y como biomaterial. En aplicaciones en microelectrónica el por-Si no es nuevo, como se acaba de mencionar, desde su descubrimiento se ha utilizado por su rápida oxidación como aislante. Las películas delgadas de por-Si tiene propiedades dieléctricas similares al óxido de silicio [7]. Las películas aislantes son estructuras muy importantes en la industria de la microelectrónica.

En cuanto a aplicaciones ópticas se proponen distintos dispositivos que aprovechan sus propiedades de electroluminiscencia. Como se mencionó anteriormente, el por-Si posee

la propiedad de emitir luz mediante la excitación eléctrica, que se puede aprovechar para la fabricación de sensores de gases, sensores de humedad, biosensores y capacitores.

El por-Si es muy prometedor en aplicaciones optoelectrónicas. En este campo surge la necesidad de combinar dispositivos ópticos con electrónicos. Algunos son dispositivos emisores de luz. El primer LED (light emitting diode) de estado sólido basado en por-Si fue propuesto por Richter et al. [8] con una estructura metal/por-Si/c-Si con una eficiencia muy baja de 10^{-4} y $10^{-6}\%$ con la necesidad de un voltaje umbral mayor a 10 V para la emisión de luz. Otros autores han desarrollado LEDs ya mejorados. Ya para 1996 Tsybeskov et al. [9] lograron la construcción de un LED a temperatura ambiente a 1.1 eV, con una eficiencia mayor a 0.1%. Un fotodetector (PD) se define como un dispositivo que mide señales ópticas, que convierte la luz en oscilaciones eléctricas que pueden ser amplificadas y procesadas. Al utilizar por-Si en lugar de c-Si, la eficiencia aumenta considerablemente. Se han construido fotodetectores pero los primeros presentaron el problema de la falta de estabilidad bajo condiciones ambientales. Tsai et al. [10] encontraron la forma de construir un fotodetector más estable al utilizar por-Si después de una rápida oxidación térmica. La máxima eficiencia cuántica fue de 75 % con longitud de onda de 740 nm utilizando por-Si con unión p-n.

En lo que se refiere a aplicaciones biomédicas del por-Si, se sabía que el silicio de bulto, sin ser venenoso, no es biocompatible, por lo que este elemento no suele trabajarse en organismos. Se tienen evidencias de que el por-Si es un biomaterial bioactivo, es decir, estimula enlaces y crecimiento de tejido. Un biomaterial es un material no vivo que puede ser utilizado puesto que puede interactuar con sistemas biológicos. El material puede ser bioinerte o bioactivo. Un material bioinerte es el titanio que no sufre de corrosión en medios biológicos. Un material bioactivo como el biovidrio estimula el crecimiento de tejido dañado. Hay varias propuestas a futuro del por-Si como biomaterial, se propone para la fabricación de prótesis reconstructivas, reparación de tejidos dañados, etc. Así como biosensores y biofiltros.

El por-Si es un material atractivo para aplicaciones en celda solares. Tiene una eficiencia de conversión del 3%, que ya es comparable con la eficiencia de algunas celdas solares comerciales. Se ha propuesto la utilización de películas delgadas de por-Si con una

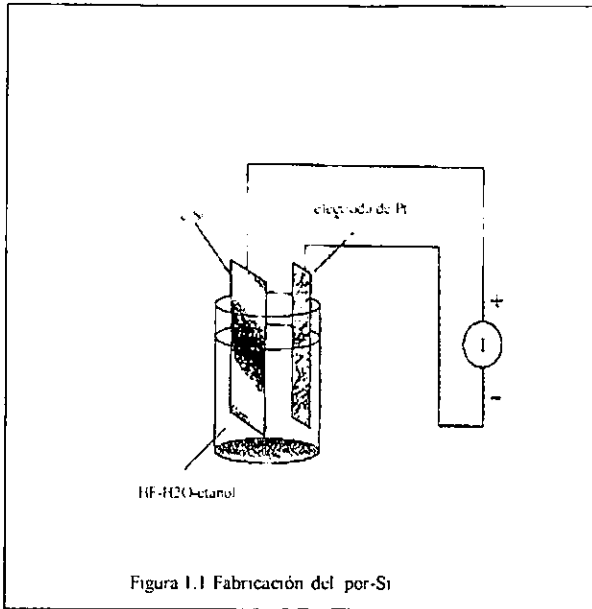
porosidad entre 60-70%, [11] como una capa de material antirreflejante, especialmente para celdas solares de silicio policristalino. Se usaron capas de por-Si de 5 micras de espesor con un coeficiente de reflexión menor a 5% en el visible, porcentaje mucho menor que los obtenidos anteriormente. Las películas de por-Si presentaron efecto fotovoltaico.

En este capítulo explicaremos qué es el silicio poroso, cómo se fabrica. Discutiremos su estructura física y su estructura electrónica, teórica y experimentalmente.

1.2 Fabricación.

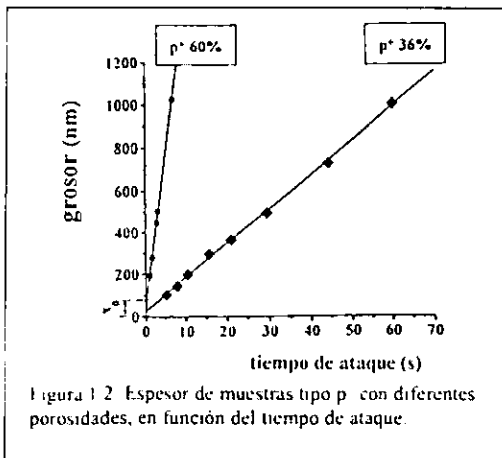
El por-Si se obtiene por disolución anódica en un electrolito de ácido fluorhídrico (HF) a partir de silicio cristalino, como se ve en la figura 1.1. En dicha reacción el c-Si es el ánodo, un alambre de platino es el cátodo, se introducen en una solución de HF, HNO₃ ó C₂H₅OH (etanol) y H₂O en diferentes concentraciones y se hace circular una corriente. El uso de HF en esta solución sirve para que se dé el proceso de disolución. Debido a la gran cantidad de burbujas que se generan durante la formación del por-Si, se hace necesario el uso de etanol para mejorar la penetración de la solución en los poros que se están formando y al mismo tiempo ayuda al desprendimiento de las burbujas de hidrógeno [12]. El por-Si puede fabricarse a partir de c-Si tipo *p* o *n* y con cualquier orientación cristalográfica [4]. La necesidad de envenenar el material reside en que sin la acumulación de huecos en la interfase donde se está formando el poro, no se da el proceso electroquímico de ataque [13]. Existen varios modelos que explican la formación del por-Si, que se mencionarán más adelante. En general se considera fundamental la presencia de huecos electrónicos para la formación de los poros y dependiendo el envenenamiento, en cada caso la morfología resultante es distinta, como se verá en el siguiente inciso. En el caso de las muestras tipo *n*, es necesario iluminar durante el proceso de fabricación para la generación de huecos [14].

La morfología del poro y el porcentaje de porosidad depende de la densidad de corriente usada, la concentración de HF, el uso de luz durante la anodización, el tipo de sustrato y el envenenamiento del c-Si. Además existe la influencia del pH de la solución, y otros parámetros como la temperatura [15].



El tiempo de reacción que se requiere varía, dependiendo del tipo de c-Si usado, así como de la concentración de HF en la solución. Se ha observado que existe una dependencia lineal entre el tiempo de anodización y el grosor del por-Si obtenido [16]. Durante la anodización del sustrato de silicio, la disolución de los átomos de c-Si ocurre en la vecindad de la interfaz formada entre la superficie

del por-Si y el sustrato, es decir, la punta del poro. D. Buttard et al. [17] encontraron dos ejemplos de esta relación en muestras tipo p^+ con porosidades de 36 y 60 % con comportamiento lineal pero muy distintas pendientes en el intervalo de grosores entre 100-1000 nm, como se puede apreciar en la figura 1.2. Hay un compromiso entre el grosor y el tiempo de ataque para conseguir la misma porosidad, a una corriente fija.



La densidad de corriente puede variarse de 10 a 180 mA/cm^2 , dependiendo de la porosidad que se desee, también se puede variar la concentración de HF y mantener la densidad de corriente constante para obtener diferentes porosidades [18]. El silicio poroso resultante tiene una estructura tipo coral o esponja con

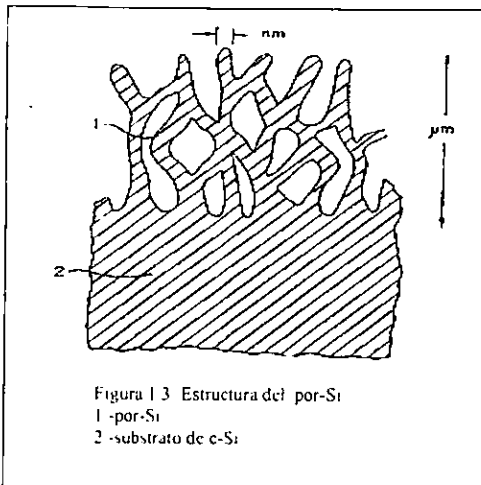
ramas de diámetro nanométrico, como se ve en la figura 1.3 [19].

Existen métodos de secado para evitar que la tensión superficial afecte a las muestras y sean menos frágiles [20]. Uno consiste en colocar las muestras en una cámara especial con etanol, después introducir CO_2 a alta presión y a temperaturas de aproximadamente de $20\text{ }^\circ\text{C}$, donde el CO_2 es líquido. A continuación se evapora el CO_2 , de tal forma que existe un control sobre el secado evitando que la muestra se dañe.

Se le llama muestra libre al por-Si solo, es decir, ya desprendido del sustrato. Experimentalmente una de las limitaciones para estudiar al por-Si es la dificultad de desprenderlo. Es posible desprender el por-Si del sustrato de silicio cristalino si se aplica durante unos segundos una densidad de corriente del orden de 300 mA/cm^2 o más, dependiendo de la concentración de impurezas del silicio cristalino[21].

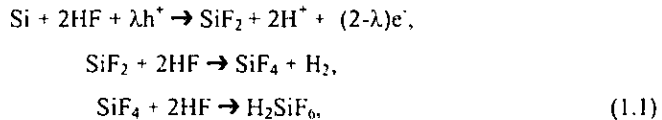
En la actualidad se tiene un progreso notable en la fabricación del por-Si y con ello mayor control de las propiedades luminiscentes.

Existen diversos modelos que explican la formación del por-Si durante la disolución del silicio. El modelo de Beal et al. [22] explica que la concentración de cargas eléctricas en las irregularidades de la superficie, provoca que las líneas de campo eléctrico se concentren en esas zonas, ocasionando la disolución local y formando los poros. El modelo de difusión limitada [23] explica que la formación de los poros se debe a la difusión de especies electroactivas como huecos y electrones que viajan en la superficie del c-Si. El modelo de confinamiento cuántico de Lehman y Gösele [24] propone que un hoyo h^+ no se puede aproximar a la interfaz de por-Si, pues requiere una energía adicional para penetrar dentro de la pared que divide dos poros; en cambio, para trasladarse a la punta del poro no requerirá energía adicional por lo que se moverá a esa zona. Por lo tanto la pared del poro



quedará químicamente inerte y la disolución química continuará en la punta del poro. La ausencia de hoyos inhibe la disolución en las paredes de los poros.

La química de la disolución no es muy clara pero se han propuesto distintos mecanismos. Turner[25] y Merrimng y Schwandt[26] han propuesto las siguientes reacciones durante la disolución del Si:



donde h^+ y e^- son los huecos y electrones intercambiados, respectivamente y λ el número de cargas intercambiadas durante la reacción.

Más recientemente Lehman y Gösele [27] han propuesto otra variante del mecanismo de disolución de acuerdo con el esquema de la figura 1.4.

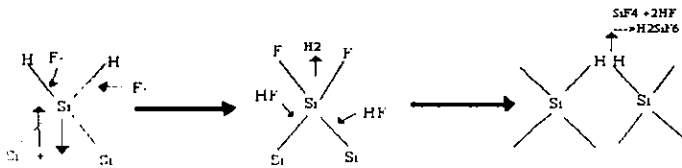


Figura 1.4 Mecanismos de disolución

A pesar de las variantes en cuanto al mecanismo de disolución, en general se concluye que la estructura resultante posee una superficie enorme pasivada con hidrógeno [28]. La estructura final es resultado de la relajación de la superficie después del ataque. La superficie del por-Si es muy importante pues existen estudios de que el fenómeno de la luminiscencia se debe a la química de la superficie, por lo que se deduce la importancia del manejo de la misma durante la fabricación de por-Si. El hecho de que la superficie se oxide

o tenga muchos defectos es importante pues se considera que la luminiscencia en algunas regiones del espectro se debe a ello [29].

Debido a la gran superficie del por-Si, éste es un material con impurezas y defectos, por lo que no es sencillo su análisis. Como ya se dijo, diferentes técnicas espectroscópicas han mostrado la presencia de hidrógeno, pasivando la superficie del c-Si, por lo menos en las formas Si-H, Si-H₂ con la posibilidad de la existencia de SiH₃. Se ha encontrado también enlaces con oxígeno [30].

Como se mencionó anteriormente, las condiciones de fabricación y el envenenamiento del c-Si darán como resultado distintas morfologías, las cuales se estudiarán en la próxima sección sobre la estructura física del por-Si .

1.3 Estructura del silicio poroso

El por-Si difiere en su estructura dependiendo del envenenamiento y condiciones de ataque, así como de las especies que se encuentren en la superficie. A pesar de las diferentes morfologías, las muestras exhiben fotoluminiscencia similar en el visible [31].

Existen diversos tamaños y formas de poros. El poro de forma más común es de cilindro, con varios grados de ramificación y estrechamiento del área transversal [32]. Cuando el tiempo de anodización es grande y el electrolito muy agresivo, se forma una estructura donde el poro va decreciendo con la profundidad [33].

En la figura 1.5 se observan esquematizadas diversas morfologías del por-Si. En a) se tiene una muestra tipo n⁻ con orientación [100]. En b) la muestra es tipo n⁻ con orientación [110], en c) la muestra es tipo n⁻ con orientación [100] preparada con iluminación, en d) la muestra es p⁻ con etanol diluido en el HF, en e) la muestra es n⁺ con HF muy diluido y en f) la muestra es p⁻ con HF concentrado [34].

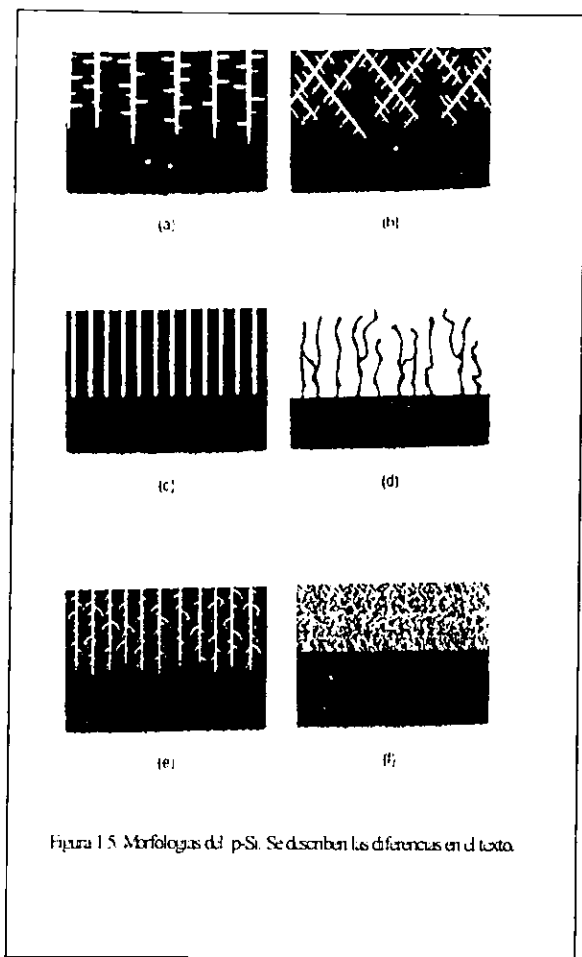


Figura 1.5 Morfologías del por-Si. Se describen las diferencias en el texto.

El ancho del poro se puede clasificar en tres clases con distintas propiedades de absorción [35], que se muestran en la tabla I.

La mayoría del material luminiscente estudiado es mesoporoso. También se han podido estudiar los tamaños con resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopía, y termoporometría entre otros. Determinar la distribución de tamaños de poros en el rango de microporoso es difícil.

Por medio de distintas técnicas se pueden conocer distintas características de la estructura del por-Si. En la siguiente sección se expone parte de lo estudiado por

microscopía electrónica del por-Si.

Tabla I

Ancho de poro (nm)	Tipo de poro
2	Micro
2 - 50	Meso
> 50	Macro

1.3.1 Microscopía electrónica

Las características estructurales del por-Si han sido estudiadas por diferentes técnicas. Se han hecho observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM) por el cual es difícil visualizar las estructuras nanométricas, pues no tiene suficiente resolución. Además, se han observado por microscopía de transmisión (TEM) que tiene mayor resolución hasta aproximadamente unos angstroms.

Usando microscopía de transmisión (TEM) Beale et al. [36] han caracterizado la

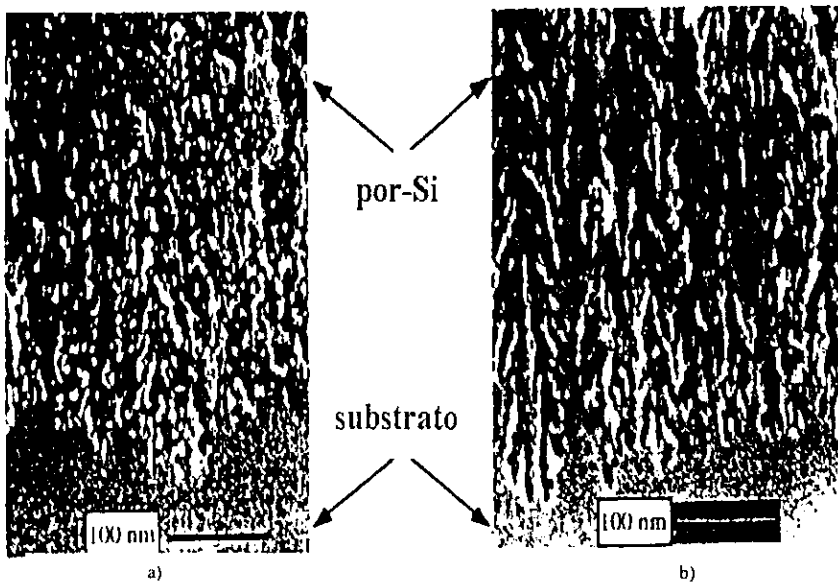


Figura 1.6 Morfología de dos muestras de por-Si (a) tipo p⁺ y (b) tipo p⁻ [39]

superficie del por-Si, utilizando distintas condiciones de anodización. La morfología resultante depende del tipo de muestra (n o p), y si el envenenamiento es fuerte o ligero. La morfología obtenida de silicio envenenado fuertemente, ya sea p o n, se observa que presenta largos poros con diámetro de aproximadamente 100 Å, corriendo perpendicularmente a la superficie. Para muestras ligeramente envenenadas, el resultado es muy distinto, para tipo p y n obtenido bajo iluminación. Si es p, se obtiene un conjunto de

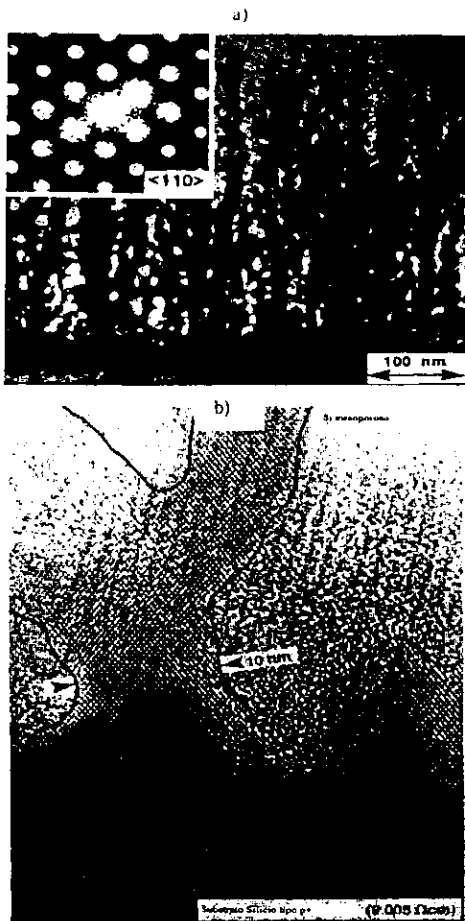


Figura 1.7 Silicio mesoporoso y su patrón de difracción [42]

que el sustrato es cristalino y la superficie del por-Si es amorfa [40]. Sin embargo, en el interior de las fibras de por-Si, se conserva la cristalinidad, por lo que se considera que el por-Si es un conjunto de nanocristales en una matriz amorfa.

La cristalinidad de las ramas del por-Si se confirma con los patrones de difracción de electrones [41], como se muestra en la figura 1.7, a) en una microfotografía de por-Si y su patrón de difracción de electrones, b) en un acercamiento donde se observa silicio mesoporoso, ambas de una muestra tipo p^+ [42].

pequeños poros dispuestos aleatoriamente, de aproximadamente 30 Å. Para tipo n, los poros se observan casi como cilindros paralelos.

Se han realizado también estudios en microscopía de barrido de alta resolución (HRSEM). A pesar de que TEM y HRSEM son poderosas técnicas, aún es muy difícil estudiar la distribución de los cristales y poros de las observaciones realizadas [37].

La microscopía de barrido no tiene la misma alta resolución, pero permite estudiar mesoporos y macroporos [38]. En las figuras 1.6a y 1.6b [39], se observan microfotografías de la sección transversal por microscopía electrónica de barrido de alta resolución de la superficie de por-Si obtenido para ligeramente envenenado (p) y fuertemente envenenado (p^+) sobre el sustrato de silicio, con una porosidad aproximada de 60%.

Se han realizado estudios de o patrones de difracción, se puede observar

La técnica de difracción de rayos X también permite el estudio del parámetro de red perpendicular a la superficie que se describe a continuación.

1.3.2. Parámetro de la red

Como se explicó en el inciso anterior, las fibras que componen al por-Si conservan la cristalinidad, lo cual ha sido demostrado con microscopía electrónica y difracción de rayos X. Sin embargo, se encuentra una diferencia importante en el parámetro de red perpendicular a la superficie del por-Si resultante, respecto del valor de ese parámetro en el sustrato cristalino.

Experimentalmente se ha encontrado, mediante difracción de rayos X, variaciones en el parámetro de red perpendicular a la superficie $\Delta c/c$ [43,44] relativo al sustrato. Se observa que el incremento de porosidad repercute en un incremento de este parámetro. En cuanto al parámetro de red "lateral", (considerando dos dimensiones) permanece idéntico al silicio cristalino [45]. D. Buttard et al. [44] estudiaron muestras de silicio poroso fabricadas a partir de muestras p^+ , en HF al 25%, con porosidades del 35, 40, 37, 70, 75, 77, 80 y 84%, y encontraron un aumento en el parámetro de red (en promedio) al aumentar la porosidad.

H. Sugiyama y O. Nittolo [46] han hecho mediciones de los esfuerzos en el por-Si después de un recocido en vacío. Ellos encontraron una correlación entre el esfuerzo y el desorden del hidrógeno durante el recocido. Después de un recocido debajo de 350 °C, el parámetro de red se expande. Arriba de 350 °C, el parámetro de red disminuye. Ulrike Grüning et al. [47], estudiaron los esfuerzos mecánicos del por-Si durante el secado. Ellos consideraron que estos esfuerzos son un factor importante para el aumento del parámetro de la red y reportaron que este aumento de $\Delta c/c$ varía entre 10^{-4} y 10^{-3} para las muestras preparadas con tipo p^+ y entre unas pocas partes por mil para las muestras tipo p^- . Encontraron que existe una compresión al ser atacado el sustrato, mientras que después del secado el esfuerzo de compresión disminuye y se observó el aumento del parámetro de red.

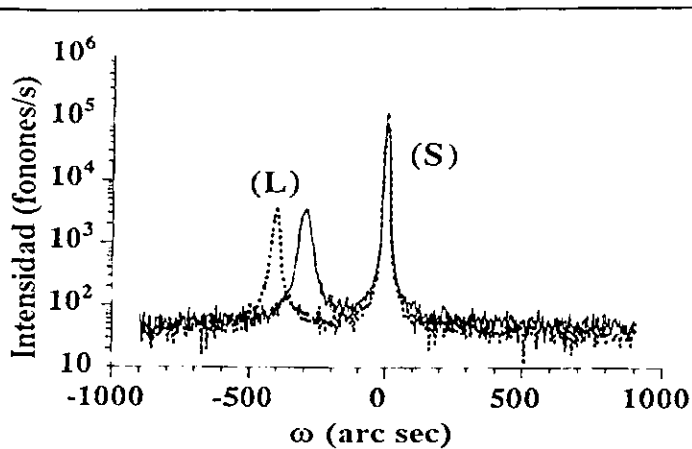


Figura 1.8. Patrón de difracción de rayos X de muestras tipo p con porosidades del 70 %. La línea corresponde a la muestra secada en el aire, la punteada corresponde a la muestra tratada con pentano.

El por-Si es un ejemplo especial de una estructura porosa en un cristal: en experimentos de rayos X de alta resolución se observan picos delgados de difracción característicos de un cristal. Por ello, es posible medir la variación del parámetro de red después de la reacción de anodización-oxidación [48]. Barla et al. [49] concluyen que el por-Si tiene propiedades de un buen monocristal. En los experimentos de rayos X de alta resolución se obtienen dos picos como se muestra en la figura 1.8, que es un ejemplo de por-Si tipo p. Un pico (S) es producido por el sustrato, el otro (L) por el por-Si. La separación angular de los dos picos es proporcional a la expansión del parámetro de red de la superficie porosa y el sustrato. Existe una diferencia en este aumento dependiendo de si la muestra fue secada en el aire o se le aplicó pentano previo. El aumento es mayor para el segundo caso. Los resultados del incremento en el parámetro de red son: para la muestra secada al aire $\Delta c/c \approx 2.0 \times 10^{-3}$ y para la muestra tratada con pentano después de la reacción $\Delta c/c \approx 2.7 \times 10^{-3}$.

Metzger et al. [50] realizaron un estudio de los parámetros de red en el por-Si para distintas porosidades, encontrando similares resultados al estudio anterior. Con una muestra de por-Si de tipo p+ de grosor de $5\mu\text{m}$ y porosidad del 40% encontraron una expansión en el parámetro de red perpendicular a la superficie de $\Delta c \approx 3 \times 10^{-4}$ comparado con el del c-Si. El resto de los parámetros son iguales a los del c-Si.

Fauchet et al. [51] por medio de difracción de rayos X encontraron que el parámetro de red se incrementa con la porosidad, dependiendo si se tienen enlaces Si-H_n o Si-O en la superficie del por-Si.

Hasta aquí una breve revisión de la estructura del por-Si. En la siguiente sección se aborda el estudio de la estructura electrónica de este material.

1.4 Estructura electrónica del por-Si

El estudio de la estructura electrónica de por-Si es muy importante pues las propiedades luminiscentes dependen de ella. Estudiar la brecha energética (E_g), los niveles de energía y masas efectivas, es de gran ayuda para entender las propiedades ópticas del por-Si.

Se sabe que el silicio cristalino presenta brecha indirecta, es decir, el máximo de la banda de valencia no coincide en k con el mínimo de la banda de conducción, por lo que es necesaria la intervención de fonones para realizar las transiciones, como se ve en la figura 19.

Tanto experimental como teóricamente se encuentra que para el por-Si la brecha que separa la energía de los electrones y huecos aumenta respecto al silicio cristalino, provocando un desplazamiento de la emisión de luz hacia longitudes visibles [52, 53].

En el siguiente inciso se estudia la estructura electrónica del por-Si.

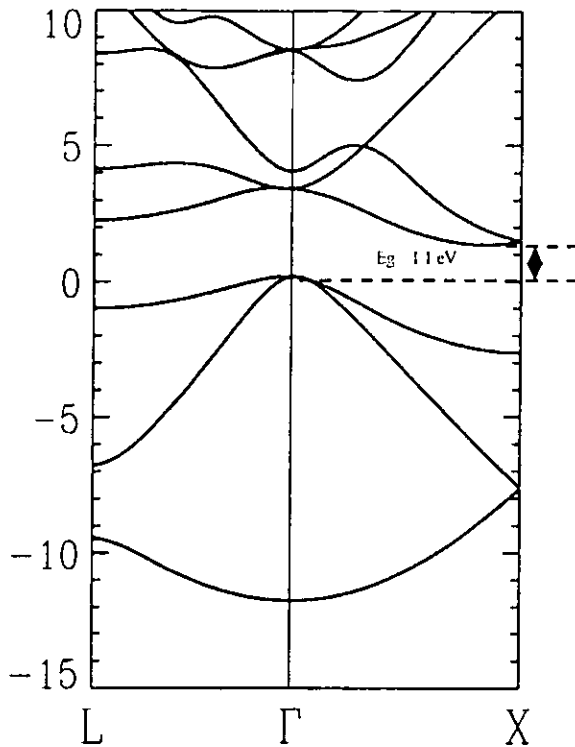


Figura 1.9 Bandas de energía del silicio cristalino

1.4.1 Estimación experimental de la brecha de energía.

Existen diversas técnicas experimentales para calcular la brecha energética E_g : ópticas, eléctricas y electroquímicas. La técnica de fotoluminiscencia (PL) mide el valor de la energía producida por la recombinación de portadores excitados a través de la brecha. Se reportan picos de energía PL desde 1.05 eV (cerca del infrarrojo) hasta 3.1 eV (azul) [54] en

el por-Si

Debido a la estructura porosa del por-Si, no se puede decir formalmente que tiene brecha directa o indirecta puesto que no se puede definir un vector k al no existir periodicidad en el mismo. Sin embargo, en un lenguaje no estricto se había sugerido que el silicio poroso tiene brecha directa lo cual explicaría el incremento en la eficiencia por varios órdenes de magnitud, pero se ha probado que la brecha sigue siendo indirecta, por los argumentos que dan a continuación [55]. Se pensó que la región de energías prohibidas del silicio poroso además de agrandarse con respecto del silicio cristalino se modificaba. Si se convierte en brecha directa, la probabilidad de conseguir desexcitaciones radiativas es mucho mayor, pues no hay contribuciones no radiativas de fonones. Pero esa hipótesis no

se ajusta a los datos experimentales, los tiempos de vida media del silicio poroso (tiempo que tarda en emitir un fotón después de haberse excitado) son similares al silicio cristalino. Si el por-Si fuera de brecha directa los tiempos de transición serían mucho menores. Además se ha demostrado que los fonones siguen interviniendo en la fotoluminiscencia del silicio poroso. Hoy se dice que existe ensanchamiento de la brecha conservando su condición de brecha indirecta [56], considerando esto dentro de un lenguaje no estricto.

Como se mencionó anteriormente, un aspecto muy importante del por-Si es la alta eficiencia de la luminiscencia a temperatura ambiente. La eficiencia es el resultado de la competencia de los mecanismos de recombinación radiativos con los no radiativos. En el caso del c-Si, de brecha indirecta, los procesos de recombinación no radiativa predominan y la tasa de radiación es lenta, por lo que la eficiencia cuántica es muy baja. Un incremento de la eficiencia sucede si la razón de recombinación radiativa se incrementa y/o la razón de recombinación no radiativa disminuye. Para el por-Si se considera que ambos procesos suceden.

En cuanto a los estudios teóricos, se proponen modelos periódicos donde sí se puede definir la condición de la brecha, se obtiene una brecha directa y en todos los casos se observa el ensanchamiento de la misma, como a continuación se detalla.

1.4.2. Cálculos teóricos realizados de la estructura electrónica del Por-Si.

Teóricamente se han realizado estudios de la estructura electrónica usando métodos semiempíricos y de primeros principios. En los cálculos semiempíricos se ha utilizado generalmente el método de amarre fuerte. El método utilizado en los cálculos a primeros principios se basa en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) dentro de la aproximación de densidad local usando pseudopotenciales [57], como lo veremos en el próximo capítulo.

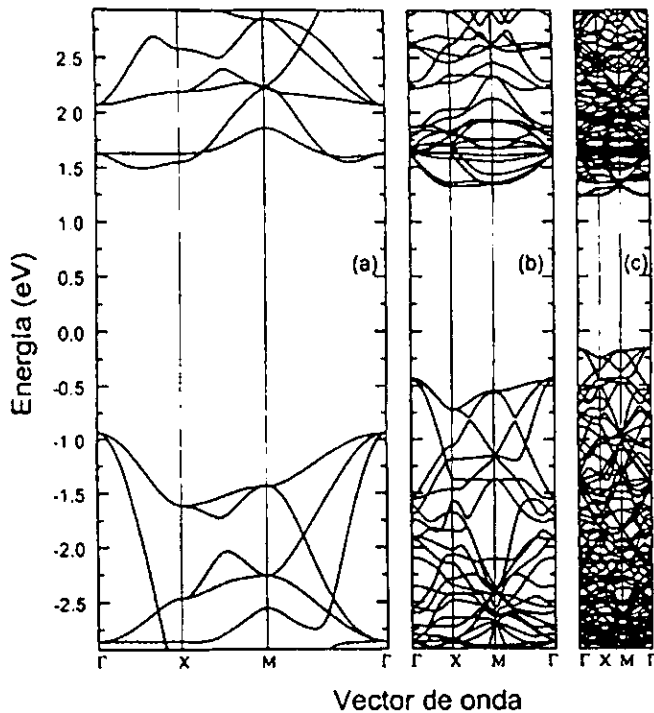


Figura 1.10 Estructura de bandas con una porosidad de 12.5 % para los casos de a) una supercelda de 8 átomos con un poro de un átomo, b) una supercelda de 32 átomos con 4 átomos removidos y c) una supercelda de 128 átomos removidos [58]

Cruz et al. [58], en un estudio semi-empírico, utilizando el hamiltoniano de amarre fuerte, consideraron el por-Si como una supercelda de c-Si con columnas vacías (poros) en la dirección [001] (eje z) los cuales fueron producidos al remover columnas de átomos y saturar con hidrógeno la superficie. Obtienen que la estructura de bandas depende de la distribución de los poros, para una porosidad fija. La figura 1.10 es un ejemplo donde se

observan estructuras de bandas del por-Si para los casos de: una supercelda de ocho átomos con un poro de un átomo, una supercelda de 32 átomos con cuatro átomos removidos y una supercelda de 128 átomos con 16 átomos removidos. Todos tienen una porosidad de 12.5%. Se observan claramente valores de la brecha diferentes en cada caso. Por lo anterior concluyeron que el valor de la brecha a una porosidad dada depende de la distancia de confinamiento definida como la distancia entre poros. El aumento de la brecha está en concordancia con el esquema de confinamiento cuántico.

Además, ellos obtienen al graficar la brecha energética contra la distancia de confinamiento, ver figura 1.11, que los bordes de las bandas se corren asimétricamente. Es decir, existe un ensanchamiento de la brecha energética distinto hacia la banda de

conducción que hacia la de valencia, siendo el borde de la banda de valencia el que se recorre más rápido. Esto es consistente con la diferencia en las curvaturas de las bandas. Se observa un rápido incremento de la brecha conforme aumenta la porosidad, pareciendo contradecir los resultados experimentales, ya que recordando que la luminiscencia del por-Si se observa arriba de porosidades del 65%, el aumento de la brecha debería observarse a partir de esa porosidad. Pero ya se había observado, en el mismo trabajo, que a diferentes porosidades se puede obtener distintos valores de la brecha, dependiendo más que nada de la distancia entre los poros.

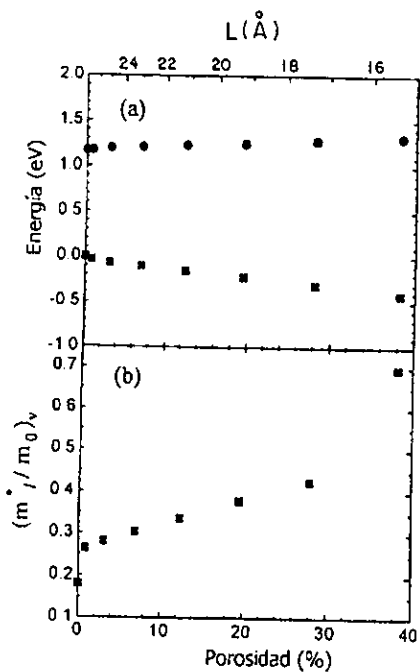


Figura 1.11 Corrimiento de los bordes de las bandas de valencia y conducción

Dentro de los cálculos de primeros principios está el de Buda et al. [59], donde utilizaron alambres de silicio poroso con diámetro de alrededor de 1.5 nm, orientados en la dirección [001] con sección transversal cuadrada y con superficie pasivada con hidrógeno. Realizaron una optimización de la estructura usando el método de Car-Parrinello y densidad electrónica de estado base autoconsistente. Bajo estas condiciones, para un hilo de 1.14 nm se obtuvo una estructura de bandas de brecha directa de 1.84 eV a $k=0$. Los valores de los picos la energía están en el visible. Ellos atribuyen los resultados básicamente al confinamiento cuántico

co y no a los efectos de la superficie, que está totalmente pasivada.

En este modelo se obtienen las bandas de la figura 1.12, en particular las bandas de conducción y de valencia son prácticamente rectas horizontales. Recordando la forma de la estructura electrónica original de la figura 1.9, se puede apreciar un cambio muy drástico en

la curvatura de las bandas dando como resultado un ensanchamiento de la brecha, que se observa ahora directa, y por ende, gran aumento en las masas efectivas.

Para otros casos en que por-Si es modelado como una idealización de hilos cuánticos con distintas dimensiones y formas (cuadrada, circular, rectangular, etc.) utilizando minimización estructural y de la energía, los resultados muestran una banda directa independiente de su orientación [60]. Los efectos del ancho de los hilos que forman al por-Si, producen un incremento de la brecha conforme existe un decrecimiento de los mismos, independiente de su geometría.

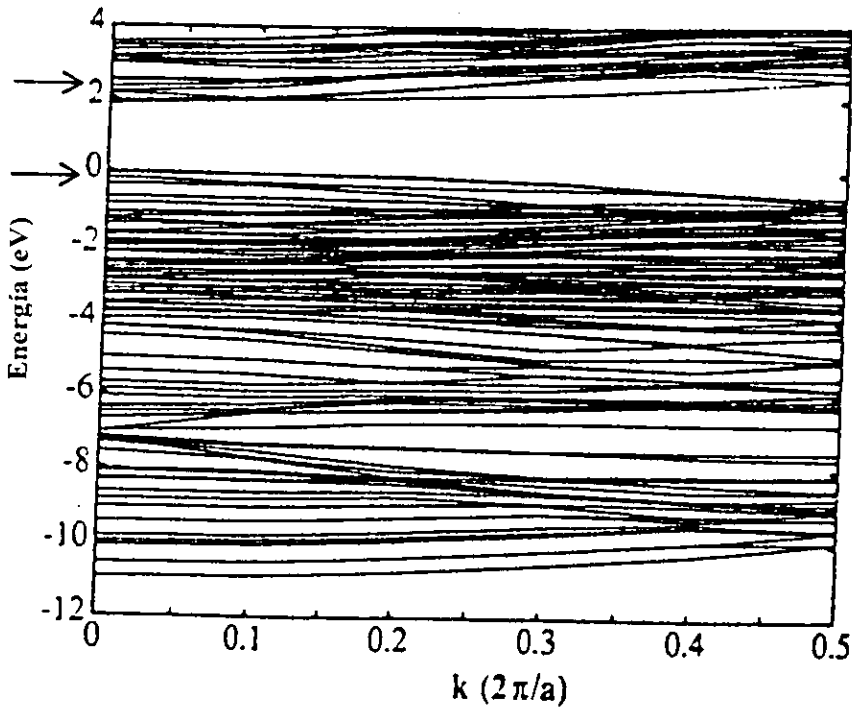


Figura 1.12. Estructura de bandas para un hilo cuántico de por-Si, a lo largo de la zona de Brillouin unidimensional. La banda de valencia se ha colocado en cero en la escala de energía[59]

Para una partícula dentro de una caja de ancho d se espera una dependencia lineal con d^2 de la brecha E_g . Utilizando métodos como pseudopotencial empírico y amarre fuerte

predicen una dependencia de d^{-1} [39] de la energía [61]. Los resultados de cálculos teóricos al extrapolar e interpolar datos experimentales muestran una dependencia complicada. En general se propone que el valor de E_g depende de d (distancia de confinamiento) de la forma siguiente:

$$E_g = E_g(\infty) + c_1/d + c_2/d^2, \quad (1.2)$$

donde $E_g(\infty)$ es una constante independiente en unidades de energía.

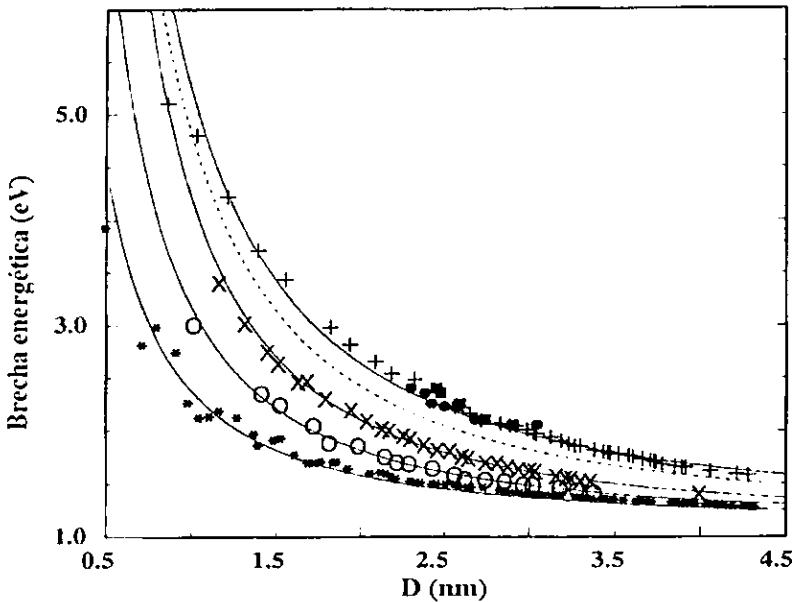


Figura 1.13 Gráfica de brechas vs el diámetro de los hilos y cristales. Las curvas son el resultado de interpolación y extrapolación. Los símbolos iguales corresponden a un mismo tipo de muestra con diferente brecha y diámetro [61].

En general, los modelos teóricos propuestos para explicar la luminiscencia predicen que el por-Si tiene brecha directa. Hybertsen [62], encuentra que dependiendo del tamaño de una nanoestructura se dará un cambio de brecha directa a indirecta. Delerue et al. [61] en

una descripción teórica del por-Si, reúnen en una gráfica varios cálculos de brecha en función del diámetro ó de la distancia de confinamiento para cristales e hilos cilíndricos (saturados con hidrógeno) en los ejes [100], [110] y [111]. Se muestran curvas de interpolaciones y extrapolaciones de los resultados descritos por la ley de d^n , ver la figura 1.13.

En este inciso se ha trabajado básicamente el esquema de confinamiento cuántico como una explicación de la luminiscencia del por-Si. Sin embargo, existen otras explicaciones para la llamada luminiscencia rápida en el azul.

En el siguiente inciso se explicarán las regiones de luminiscencia del por-Si, así como distintas hipótesis sobre ellas.

1.5 Luminiscencia

La importancia del por-Si reside básicamente en sus propiedades ópticas a temperatura ambiente. En este inciso nos referiremos a la luminiscencia, para detallar distintas propuestas para explicar este fenómeno.

Existen tres diferentes regiones de luminiscencia en el por-Si: infrarroja, roja y azul. Al producir por-Si, cuanto mayor es el ataque, se incrementa la porosidad, hasta llegar a presentarse pequeñas estructuras nanométricas. Cuando las dimensiones de las columnas decrecen hasta nanómetros, aparece el fenómeno de luminiscencia en el visible.

Se han propuesto diferentes modelos para explicar la luminiscencia, uno es el de confinamiento cuántico ya mencionado, donde las propiedades del por-Si dependen del tamaño de las fibras de silicio poroso. Muchos estudios apoyan la idea del confinamiento cuántico y encuentran la presencia de nanocristales del tamaño correcto. Estudios de microscopía electrónica y espectroscopía Raman [63] han demostrado la presencia de nanocristales entre 2 y 4 nm aproximadamente, para emisiones en el rojo lo cual es correcto de acuerdo con esta teoría. Hay otro grupo de modelos donde se considera que la superficie es importante para explicar el fenómeno de la luminiscencia, ya que la gran superficie que presenta este material permite la presencia abundante de algunos compuestos y defectos que pueden ser la causa de la luminiscencia.

Apoyando la idea de que la luminiscencia se debe a la superficie existen cinco modelos que describen el origen de la luminiscencia a: a) compuestos amorfos hidrogenados, b) compuestos de la forma SiH_x , c) compuestos de la forma $\text{Si}/\text{H}/\text{O}$ como el siloxeno, d) defectos de la superficie, e) estados de la superficie, donde se considera que la absorción se debe a confinamiento cuántico, pero la recombinación radiativa ocurre en estados localizados en la superficie del por-Si en una región de interfaz entre el Si y un óxido [64]. A continuación se describen estos modelos.

Se ha propuesto que la luminiscencia puede originarse en una capa desordenada de silicio amorfo (a-Si), formada durante la reacción electroquímica, por el hecho de que se ha encontrado luminiscencia en aleaciones de silicio amorfo hidrogenado con un 50% de hidrógeno; existe la evidencia de microscopía electrónica de una fase de Si rica en hidrógeno que se encuentra en el por-Si y que revela la presencia de una gran cantidad de material desordenado. Pero este modelo se ha descartado pues algunas muestras donde no se presenta esta fase amorfa tienen gran luminiscencia [65].

Se ha propuesto que compuestos del tipo Si_mH_n generan la luminiscencia en la región roja. Otro compuesto interesante con el cual se intentó explicar las propiedades del por-Si es $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ que se forma en la superficie durante la anodización [66]. También esta hipótesis se ha descartado, ya que hay muestras que no los tienen y son luminiscentes.

En resumen, la gran contradicción que pone en duda que el fenómeno de luminiscencia en la región roja se debe a la química de la superficie, es que se han fabricado muestras de por-Si sin hidrógeno y sin oxígeno y todas siguen presentando el fenómeno de la luminiscencia [67 y 68].

En cambio, en la región azul existen estudios de que esta luminiscencia se debe a los óxidos más que al silicio, pues se presenta en muestras muy oxidadas además de un tiempo de vida mucho menor que la luminiscencia en el rojo [69]. Se sabe que el SiO_2 bajo ciertas condiciones presenta luminiscencia eficiente en el azul con esas características, por lo que la luminiscencia en el azul del por-Si puede deberse al óxido de la superficie o a la interfaz SiO_2/Si . También se han hecho propuestas de que la luminiscencia en esta región se debe a los siloxenos que hay junto con los óxidos. Existe evidencia experimental de que hay debilitamiento de la luminiscencia al aplicar baños de metanol [70]. Hay que enfatizar

que existe luminiscencia azul que proviene del confinamiento cuántico a porosidades muy altas, pero con otros tiempos de relajación.

Las emisiones en el infrarrojo para energías menores a la de la brecha del c-Si, pueden deberse probablemente a defectos. La luminiscencia en el infrarrojo se ha asociado a los enlaces libres, pues se ha encontrado que el pico de energía de la región roja varía linealmente con el pico de la región infrarroja. Esto podría explicarse si la luminiscencia de la región infrarroja se debiera a la recombinación de electrones, cerca del borde de la banda de conducción, en los enlaces libres, donde la energía no es sensible a los efectos de tamaño.

Por todo lo anterior, se puede resumir que los argumentos a favor de que la luminiscencia en la región roja se debe al confinamiento cuántico son muy fuertes, siempre y cuando la superficie esté pasivada.

En cambio respecto a la luminiscencia en la región azul e infrarroja si puede ser explicada a partir de efectos de superficie.

1.6. Conclusiones

De lo visto en este capítulo se puede concluir que, aún hay mucho que estudiar del por-Si. Por ejemplo, hay diferencias en los resultados teóricos y experimentales en cuanto el tipo de brecha y valor de la misma. Es interesante el comportamiento del parámetro de la red perpendicular a la superficie, ya que experimentalmente se encuentra que este parámetro aumenta con respecto al del c-Si. Es también polémico el comportamiento de la brecha respecto a la distancia de confinamiento d .

Hay que hacer notar que en ninguno de los modelos teóricos mencionados se ha estudiado explícitamente el efecto del relajamiento de la superficie. Las ligaduras se saturan con hidrógeno a la distancia esperada Si-H, pero no se permite que se relaje minimizando la energía. Existen algunas referencias donde se permite la relajación de la estructura. Por ejemplo, Matthai et al. [71] realizaron relajación de la estructura en un modelo en el que a partir de c-Si, se remueven átomos para simular los poros de forma aleatoria. La relajación se realiza con el método de dinámica molecular. Sin embargo, no se estudia el efecto de los enlaces Si-H, pues no se saturan los enlaces libres sino que se reconstruye la superficie de

silicio. La superficie Si-H no ha sido suficientemente estudiada a pesar de reconocerse su importancia en las propiedades del por-Si.

En este trabajo se analizará el efecto de la relajación de la superficie Si-H en la estructura electrónica y la estructura física del por-Si. En particular se estudiará el comportamiento del parámetro de la red perpendicular a la superficie. Se usarán códigos computacionales apoyados en DFT (teoría de funcionales de la densidad) que se presenta en el próximo capítulo, calculados en un modelo de supercelda de c-Si, con columnas vacías representando los poros, saturados con hidrógeno.

CAPITULO 2. EL MÉTODO TEÓRICO.

2.1 Introducción.

Estudiar un sólido desde un punto microscópico significa tratar con un sistema de muchos cuerpos, los cuales están en constante interacción. Resolver la ecuación de Schrödinger implica encontrar el conjunto de funciones de onda que describen al sistema, pero el grado de dificultad aumenta conforme se incrementa el número de partículas que componen a dicho sistema, por lo que es prácticamente imposible resolverla exactamente.

Los métodos que existen para resolver la ecuación de Schrödinger y por tanto encontrar la estructura electrónica de un material son dos: métodos semiempíricos y de primeros principios. En cuanto a métodos semiempíricos se tienen diferentes modelos como: el modelo de orbital de enlace [72], el uso de parámetros universales de Harrison [73], el método extendido de Huckle [74], la construcción de parámetros apropiados de Slater-Koster[75] y el método de enlace ajustado empírico (ETM) de Cohn [76] y Bregstresser [77]. Para el caso del silicio, estos modelos utilizan orbitales (sp^3) ortonormales mínimos para obtener las estructuras básicas de bandas.

En los métodos de primeros principios se resuelve la ecuación de Schrödinger en forma iterativa sin realizar ninguna aproximación en las integrales¹, como se discute a continuación.

En este capítulo se explican las diferentes aproximaciones que se utilizaron en este trabajo para estudiar el silicio poroso. Dentro del método de primeros principios o *ab-initio* se escogió la teoría de funcionales de la densidad apoyada en la aproximación de la densidad local y gradiente corregido (LDA/GGA) para modelar las interacciones electrón-electrón, la teoría del pseudopotencial para modelar las interacciones electrón-ión, así como el modelo de supercelda. Finalmente se describen las herramientas computacionales empleadas.

¹ En los métodos como Hartree Fock y DFT no se eliminan integrales, se calculan todas las correspondientes a átomos dentro de un cierto radio y además se establece un valor de corte o número de cifras significativas.

2.2. Antecedentes teóricos

Uno de los éxitos más espectaculares de la teoría cuántica es dar respuesta a muchas interrogantes de la estructura de los sólidos. Entre sus logros más interesantes está la descripción de las propiedades electrónicas de los semiconductores.

El desarrollo de la teoría de bandas de energía comenzó hace setenta años cuando Bloch aplicó la mecánica cuántica para calcular la estructura electrónica de bandas en sólidos en 1928 [78]. La teoría de Bloch para un electrón propone que la función de onda solución de la ecuación de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2.1)$$

es

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}]f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.2.2)$$

con

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}),$$

donde los vectores de la red recíproca están definidos por $\mathbf{G}\cdot\mathbf{l}=2\pi m$ para toda \mathbf{l} , donde \mathbf{l} es un vector de la red real del cristal y m es un entero. Entonces cada función de onda se puede escribir en la forma siguiente:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}].$$

Es decir, cada función de onda puede ser descrita por una suma de ondas planas.

En la ecuación (2.2.1) $V(\mathbf{r})$ es el potencial cristalino periódico que contiene las interacciones de un electrón con los otros electrones y núcleos del sólido y ϵ es la energía de las bandas electrónicas. La aproximación de un electrón en la teoría de bandas de energía ha explicado un gran número de resultados experimentales y de ella se han obtenido conclusiones importantes. En la aproximación del electrón libre, donde se omite la

interacción electrón-electrón y el potencial externo, se cumple que $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, donde k es el vector de onda en el espacio recíproco.

Al graficar las bandas del electrón libre se obtienen parábolas. Pero para el caso de electrones con un potencial periódico se tiene que las funciones de onda son las llamadas funciones de Bloch de la forma (2.2.2) mencionada. Al resolverse la ecuación de Schrödinger se obtienen intervalos de energía prohibidos en el borde de la zona de Brillouin. De lo anterior se originan las bandas de energía, que son una característica típica de los electrones en redes periódicas.

Para estudiar el movimiento de un electrón en un cristal bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado se considera la velocidad de grupo asociada al "paquete de ondas" del electrón, es decir,

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon}{dk}, \quad (2.2.3)$$

donde ϵ y ω se relacionan como $\epsilon = \hbar \omega$. Suponiendo que hay un campo eléctrico externo E que actúa sobre el electrón, éste adquiere un incremento en su velocidad dv_g en una distancia dx , en un tiempo dt . De la ecuación anterior se tiene

$$d\epsilon = \frac{d\epsilon}{dk} dk = -eE dx = eE v_g dt = -\frac{eE}{\hbar} \frac{d\epsilon}{dk} dt, \quad (2.2.4)$$

de donde,

$$dk = -\frac{eE}{\hbar} dt, \quad (2.2.5)$$

o bien,

$$\hbar \frac{dk}{dt} = \frac{dp}{dt} = -eE = F, \quad (2.2.6)$$

donde \mathbf{p} es la cantidad de movimiento del cristal. La ecuación anterior es análoga a la ley de Newton, que dice que la cantidad de movimiento del cristal del electrón en una red periódica cambia bajo la influencia de un campo aplicado.

Si se deriva la ecuación (2.2.3), con respecto al tiempo, el resultado es:

$$\frac{d\mathbf{v}_x}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{d\epsilon}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} = \frac{F}{m^*} \quad (2.2.7)$$

en donde la masa efectiva m^* está dada por:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{(d^2\epsilon/dk^2)} \quad (2.2.8)$$

La expresión (2.2.7) es fundamentalmente la ecuación de fuerza de Newton. El factor de proporcionalidad que relaciona la fuerza eE (F) y la aceleración, dv_x/dt , se puede considerar *la masa efectiva* del electrón. Si el electrón es libre, $m^* = m$. Por lo que como primera aproximación el efecto del potencial del cristal consiste en sustituir la masa del electrón libre por la masa efectiva.

Desde el primer cálculo de estructuras de bandas en el germanio que fue realizada hace más de 40 años [79], la estructura de bandas electrónicas en semiconductores ha sido estudiada ampliamente, empleando distintos métodos computacionales cada vez más sofisticados. El método de onda plana ortonormalizada (OPW) [80] fue desarrollada por Herring (1940). Lo interesante del método es que usa potenciales reales en el cálculo, mientras que en otros métodos utilizan aproximaciones para el potencial como la aproximación "muffin-tin". En el desarrollo de OPW Herring considera que la función de onda puede ser escrita de forma más precisa por una expansión de ondas planas, pero que se requiere describir la estructura de cada función de onda cerca del núcleo, por lo que la función de onda debe ser ortonormal a la función de onda de los estados de la coraza.

En 1964 y 1965 se desarrolló la teoría de funcionales de la densidad de Hohenberg-Kohn-Sham (DFT) [81] que permite representar exactamente el problema de un gas de electrones que interactúan fuertemente, con una única partícula que se mueve en un

potencial no local efectivo. Es decir, la base de la DFT es el énfasis en los antecedentes teóricos de la aproximación de un electrón en la teoría de bandas. Esta teoría no sólo da un enfoque más riguroso de la ecuación, sino además logra un progreso notable en el cálculo práctico. Más recientemente, usando la teoría funcional de la densidad local (LDFT) en conjunción con métodos de primeros principios de aproximación tales como el método de pseudopotencial, [82], la combinación lineal de del método orbital atómico (LCAO)[83] o la combinación lineal del método de orbitales localizados (LCLO) [84,85], el método de onda plana aumentada (APW) y su versión linealizada [86] pueden obtenerse de forma muy precisa las estructuras de bandas de muchos semiconductores.

Para este trabajo se utiliza el método de primeros principios o *ab-initio* utilizando la teoría de funcionales de la densidad. Para simplificar el tratamiento de un sistema electrónico de muchos cuerpos se pueden realizar aproximaciones para el cálculo de la energía total ayudados por [87]:

- 1) La teoría de funcionales de la densidad, para modelar las interacciones electrón-electrón,
- 2) la teoría de pseudopotenciales, para modelar las interacciones electrón-ión,
- 3) la aproximación de la supercelda, para modelar sistemas con geometrías no cristalinas.

Para el desarrollo de la DFT es necesario tomar las ecuaciones de Hartree [88] utilizadas en las ecuaciones finales de Hohenberg-Kohn-Sham. Se reproducen aquí los resultados más importantes.

2.2.1 La aproximación de Hartree.

La ecuación de Schrödinger para un solo electrón con potencial $V(r)$ es la (2.2.1). En el problema de muchos cuerpos con un potencial periódico, considerando la interacción entre electrones, cada electrón ya no puede ser descrito por una función de onda determinada por la ecuación de Schrödinger de una sola partícula. Para realizar un cálculo más preciso de las propiedades electrónicas de un material, la ecuación de Schrödinger con función de onda $\Psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_N s_N)$ para N partículas toma la forma:

$$H\Psi = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi - Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \Psi \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi = E\Psi \quad (2.2.9)$$

donde el término de la energía potencial negativa representa el potencial atractivo electrostático con núcleos fijos en los puntos \mathbf{R} de la red de Bravais y el último término es la interacción de los electrones unos con otros, Z es el número atómico y e es la carga del electrón.

Esto se puede simplificar si el potencial iónico se escribe como:

$$U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}. \quad (2.2.10)$$

Además la energía potencial de los electrones es:

$$U^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.2.11)$$

y la densidad de carga ρ_i está dada por

$$\rho_i(\mathbf{r}) = -e |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.2.12)$$

La densidad de carga total es

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.2.13)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación (2.2.11) y considerando $V(\mathbf{r}) = U^{\text{ion}} + U^{\text{el}}$ de la ec. (2.2.1), se llega a la siguiente ecuación:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ext}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.2.14)$$

Este conjunto de ecuaciones se llama ecuaciones de Hartree, las cuales son no lineales para cada electrón y se resuelven de forma iterativa. Se toma U^{cl} como la base para resolver; de las funciones de onda resultantes Ψ_i se genera una U^{cl} nueva que forman una nueva ecuación de Schrödinger a resolver. Idealmente el procedimiento se termina cuando no hay cambios en el potencial.

El mayor problema para el cálculo de una estructura electrónica radica en la necesidad de considerar las interacciones electrón-electrón, ya que existe una interacción coulombiana debido a sus cargas.

La función de onda de un sistema de muchos electrones debe ser antisimétrica [89] bajo intercambio de dos electrones ya que los electrones son fermiones. La antisimetría de la función de onda produce una separación espacial entre electrones que tienen el mismo espín y esto reduce la energía de Coulomb del sistema [90]. La reducción de la energía del sistema de electrones debido a la antisimetría de la función de onda es llamada energía de intercambio [91].

2.2.2 Intercambio: La aproximación de Hartree-Fock

En la generalización de la aproximación de Hartree se incorpora el requerimiento de la antisimetría de la función de onda Ψ como

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) - \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) + \dots, \quad (2.2.15)$$

que es una combinación lineal de los productos. El producto antisimétrico puede ser escrito de forma compacta por el determinante de Slater de una matriz de $N \times N$:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1 S_1) & \psi_1(r_2 S_2) & \dots & \psi_1(r_n S_n) \\ \psi_2(r_1 S_1) & \psi_2(r_2 S_2) & \dots & \psi_2(r_n S_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(r_1 S_1) & \psi_n(r_2 S_2) & \dots & \psi_n(r_n S_n) \end{vmatrix}, \quad (2.2.16)$$

donde el vector r_i , denota la posición del i -ésimo electrón [92].

Se puede mostrar que la energía evaluada con el determinante mencionado con funciones de onda para una sola partícula ψ_1, \dots, ψ_N , es:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \int dr \psi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(r) \right) \psi_i(r) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dr dr' \frac{e^2}{|r-r'|} |\psi_i(r)|^2 |\psi_j(r')|^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dr dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_i^*(r) \psi_j(r') \psi_j^*(r') \psi_i(r). \quad (2.2.17)$$

Minimizando la ecuación anterior con respecto a ψ_i^* se llega a la ecuación generalizada de Hartree conocidas como las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + U^{\text{ion}} \psi_i(r) + U^{\text{el}}(r) \psi_i(r) - \sum_j \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_j(r') \psi_i(r) \delta_{\sigma_i \sigma_j} = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.2.18)$$

donde U^{el} está definida como en la ecuación 2.2.11.

Estas ecuaciones difieren de las ecuaciones de Hartree por un término adicional conocido como el término de intercambio. La complejidad introducida por el término de intercambio es considerable. Cuando el potencial periódico es cero, las ecuaciones de Hartree-Fock se pueden resolver exactamente y se regresa al caso del electrón libre.

La teoría de funcionales de la densidad desarrollada por Hohenberg y Kohn y Kohn y Sham [93, 94], dan un método menos complejo para describir los efectos de intercambio y correlación en un gas electrónico. Hohenberg y Kohn consideran que la energía total, incluyendo la de intercambio y de correlación, son un funcional único de la densidad electrónica. El valor mínimo del funcional de la energía total es la energía en su estado base, y la densidad es la densidad de una partícula única en su estado base. Kohn y Sham

muestran como reemplazar el problema de muchos cuerpos por un conjunto autoconsistente equivalente de ecuaciones para un solo electrón.

La teoría de funcionales de la densidad tiene dos conceptos muy importantes. En primer lugar, la solución del estado base de un problema de muchos cuerpos se reduce exactamente a la solución de la distribución de la densidad para una sola partícula, mediante la ecuación de Schrödinger. El potencial efectivo de la ecuación de Schrödinger incluye, en principio, todos los efectos de las interacciones: el potencial de Hartree (que es el potencial de Coulomb debido a la distribución de carga cuando los electrones son tratados como fijos), intercambio (el potencial debido a la interacción descrita por el principio de exclusión de Pauli) y correlación (el potencial debido a los efectos de toda la distribución de la carga).

En segundo lugar, una aproximación del potencial efectivo se obtiene preferentemente en una pequeña vecindad del sistema electrónico, que se comporta como el modelo de "jalea" dentro de la densidad local en el método de Thomas-Fermi [95], que se explica a continuación.

2.2.3 Modelo de Thomas-Fermi

Thomas y Fermi fueron los pioneros de la DFT en los años veinte. Su modelo se basa en dos suposiciones básicas:

1. Para el movimiento de un electrón, los electrones están distribuidos uniformemente en un espacio fase de 6 dimensiones en razón de dos para cada volumen de h^3 .
2. Hay un campo de potencial efectivo que está determinado por la carga nuclear y la distribución de los electrones de coraza.

En la primera suposición se toma en cuenta que cada estado de energía tiene un volumen h^3 y puede ser ocupado por dos electrones de espines opuestos, mientras que en la segunda suposición se propone el potencial dentro del cual se mueven los electrones de valencia. En general, este modelo calcula la energía total como funcional de la densidad electrónica. Para un átomo la energía de Thomas-Fermi es:

$$E_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.2.19)$$

donde el primer término es la energía cinética, el segundo término es el potencial atractivo entre núcleo-electrón y el tercer término es el potencial repulsivo entre electrones.

Es un resultado muy importante pues la densidad electrónica es una observable, que da una ventaja sobre otros modelos, donde se calcula la energía total como funcional de la función de onda. La energía total de los electrones en la celda se puede encontrar como la suma de las contribuciones de los diferentes estados de energía.

Este modelo no tuvo éxito hasta que se retomó y unió con la teoría de Hohenberg-Kohn-Sham. Lo primero fue considerar un desacoplamiento de la parte electrónica y la nuclear con la llamada aproximación de Born-Oppenheimer. La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en la gran diferencia de masas del electrón y el núcleo, ya que el núcleo es miles de veces más masivo que el electrón y se mueve mucho más lento comparado con los electrones. Por esto se pueden separar las coordenadas electrónicas y nucleares en la función de onda. El resultado es un desacoplamiento de los movimientos nucleares de los electrónicos, de tal forma que surge una ecuación de Schrödinger puramente electrónica, a partir de la cual se establecen los teoremas de Hohenberg-Kohn [95,96].

2.2.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En el primer teorema se determina una relación biunívoca entre la densidad del estado base de un sistema y el potencial externo, donde el potencial externo actuando sobre el electrón i

es $V(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{Z_n}{r_{in}}$, siempre y cuando el estado base no sea degenerado. Como primer paso

se requiere establecer la validez de usar la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como variable básica, en lugar de la función de onda $\Psi(\mathbf{r})$.

En lo que se refiere al segundo teorema, establece el principio variacional de la energía en función de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

Primer teorema

El potencial externo $V(\mathbf{r})$ está determinado de forma única, salvo por una constante, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Como $\rho(\mathbf{r})$ está determinado por el número de electrones, también determina la función del estado base y todas las propiedades del sistema.

Como consecuencia de este teorema se puede deducir que la energía del estado base es un funcional de la densidad electrónica. Este resultado se formaliza en el siguiente corolario.

Corolario:

Dado que la energía del estado base E_0 es un funcional del potencial externo V , entonces también es un funcional de la densidad electrónica ρ del estado base, es decir, $E_0 = E_0(\rho)$.

Segundo teorema

La densidad del estado base es aquella que minimiza al funcional de la energía.

Ya establecida la validez de utilizar $\rho(\mathbf{r})$ como variable básica en lugar de la función de onda Hohenberg-Kohn concluyeron que el funcional de la energía E^{HK} es

$$E^{\text{HK}}(\rho) = F^{\text{HK}}(\rho) + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.2.20)$$

donde F^{HK} es conocido como el funcional universal de Hohenberg-Kohn, debido a que tiene la misma forma para cualquier sistema electrónico. No involucra el potencial externo en forma explícita y que se expresa como:

$$F^{\text{HK}}(\rho) = T(\rho) + V_{\text{ee}}(\rho), \quad (2.2.21)$$

donde V_{ee} es la interacción entre electrones y T la energía cinética de los mismos, además F^{HK} se puede reescribir como:

$$F^{HK} = J(\rho) + G(\rho), \quad (2.2.22)$$

donde $J(\rho)$ es el término de repulsión clásica y $G(\rho)$ es un funcional universal único de $\rho(r)$ que incluye el término de la energía cinética total $T(\rho)$.

Ahora falta determinar explícitamente el valor de $G(\rho)$. Kohn y Sham [94,96] determinan ese valor y completan la teoría como a continuación se detalla.

2.2.5 Formulación de Kohn-Sham

A partir de las ecuaciones (2.2.21) y (2.2.22) anteriores Kohn y Sham proponen que

$$G(\rho) \equiv T_s(\rho) + E_{xc}, \quad (2.2.23)$$

donde E_{xc} es el término de energía de correlación e intercambio y $T_s(\rho)$ es la energía de un sistema de electrones con densidad $\rho(r)$ que no interactúan entre sí. Por lo que la ecuación (2.2.22) se puede expresar como

$$F^{HK} = T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}, \quad (2.2.24)$$

donde $J(\rho)$ es la energía de interacción clásica entre electrones, y E_{xc} es

$$E_{xc} = T(\rho) - T_s(\rho) + V_{ee} - J(\rho). \quad (2.2.25)$$

La diferencia entre T y T_s define una energía de correlación dinámica (cinética) y la diferencia entre V_{ee} y J definen una energía de correlación estática.

Por lo tanto la ecuación de la energía puede escribirse como:

$$E^{HK}(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc} + \int V(r)\rho(r)dv \quad (2.2.26)$$

La energía del estado base de un gas de electrones inhomogéneo que interactúan en un potencial estático está dada por la ecuación (2.2.26). Por otro lado, $G(\rho)$ que conduce al

esquema análogo al método de Hartree, pero conteniendo la mayor parte de los efectos de correlación e intercambio se define como la ecuación (2.2.23).

La energía de correlación e intercambio de un sistema E_{xc} , que interactúa con la densidad $\rho(r)$ puede escribirse como:

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.2.27).$$

donde ϵ es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas de electrones uniforme de densidad ρ .

Los resultados del procedimiento de Kohn y Sham son exactos en los límites de densidad que varía lentamente y de densidad alta. Se puede plantear que los átomos y moléculas pueden analizarse en tres regiones: En la primera, cerca de los núcleos atómicos, donde la densidad electrónica es alta, este procedimiento es satisfactorio. La región intermedia, la segunda región, es donde la distribución de la carga es más amplia, la densidad electrónica $\rho(r)$ varía lentamente, por lo que el procedimiento es de nuevo satisfactorio. En la tercera región, que es la superficie de átomos y las regiones de superposición en moléculas, la aproximación de la ecuación (2.2.27) no tiene validez y se espera que esta región sea fuente de error. Para metales, aleaciones y aislantes de brecha pequeña, no hay problemas de superficie y por tanto la aproximación (2.2.27) da una buena representación de los efectos de correlación e intercambio. En aislantes de brecha ancha la energía real de correlación e intercambio se reduce apreciablemente comparada con un gas de electrones homogéneos de la misma densidad.

Kohn y Sham han desarrollado métodos de aproximaciones de la teoría de Hohenberg y Kohn para tratar un sistema inhomogéneo de electrones que interactúan. Estos métodos son exactos, como se mencionó anteriormente, para sistemas que varían lentamente o para los de densidad alta. Para el estado base, conducen a ecuaciones uniformes propias análogas a las ecuaciones de Hartree y Hartree-Fock, respectivamente.

La energía total de un conjunto de estados electrónicos doblemente ocupados ψ , puede escribirse como:

$$E[\{\psi_i\}] = 2\sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i + \int V_{\text{ión}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' - e^2/2 \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{ión}}\{\mathbf{R}_i\}, \quad (2.2.28)$$

donde $E_{\text{ión}}$ es la energía de Coulomb asociada con las interacciones entre iones en las posiciones $\{\mathbf{R}_i\}$, $V_{\text{ión}}$ es el potencial estático entre electrón-ión, $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica descrita como $\rho(\mathbf{r})=2\sum_i |\psi_i|^2$, y E_{xc} es el funcional de intercambio y correlación.

La energía funcional de Kohn-Sham es equivalente a la energía del estado base de un sistema de electrones con iones en las posiciones $\{\mathbf{R}_i\}$.

Para determinar el conjunto de funciones de onda Ψ_i es necesario que se minimice la energía funcional de Kohn-Sham [97]. Esto se resuelve de forma autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ión}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.2.29)$$

relación que surge de la ecuación (2.2.28) donde ψ_i es la función de onda del estado electrónico i , ϵ_i es el valor propio de Kohn-Sham, y V_{H} es el potencial de Hartree de los electrones:

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.2.30)$$

Además V_{xc} , el potencial de correlación e intercambio, es formalmente la función derivada

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.2.31)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven de forma autoconsistente generando una densidad de carga que produce un potencial electrónico, que es usado para volver a construir las ecuaciones. La suma de los valores propios de cada partícula no es la energía total, porque se sobrevaloran los efectos de la interacción electrón-electrón en la energía de

correlación e intercambio. Los valores propios obtenidos no son, estrictamente hablando, la energía del estado electrónico de cada partícula, más bien son las derivadas de la energía total con respecto a los números de ocupación de estos estados. Al retomar la expresión de energía en términos de orbitales se obtienen finalmente N ecuaciones tipo Schrödinger de acuerdo a la ecuación (2.2.29).

Como se ha considerado, V_{eff} es el potencial efectivo que incluye los efectos de las interacciones, el potencial de Hartree, el de intercambio y correlación y iónico, por lo que se simplifica la ecuación (2.2.29) de la siguiente manera:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.2.32)$$

Estas ecuaciones llamadas ecuaciones de Kohn-Sham son muy complejas puesto que son integro-diferenciales, además de que están acopladas entre sí. El acoplamiento debe a V_{eff} , pues éste depende de la densidad electrónica, la cual depende de los orbitales electrónicos restantes. Estas ecuaciones se resuelven por medio de la técnica iterativa. Se propone un conjunto de orbitales aproximados, que se insertan en la ecuación anterior con el objeto de obtener V_{eff} (que depende de la densidad electrónica y a su vez depende de los orbitales). Ya resuelto el conjunto de N ecuaciones se obtiene un conjunto de orbitales mejorados que son utilizados nuevamente en la ecuación, para encontrar otro conjunto aun más mejorado que el anterior y así sucesivamente hasta que la diferencia entre uno y otro conjunto sea menor a cierto umbral o hasta alcanzar autoconsistencia entre el campo V_{eff} y los orbitales obtenidos. Con este procedimiento se obtienen N orbitales “ideales” mencionados como orbitales de Kohn y Sham, que se representan por un conjunto de ondas planas truncadas en una energía de corte [98]. Para resolver E_{xc} se requiere entonces realizar nuevas aproximaciones, una de las aproximaciones más comunes es la aproximación de la densidad local (LDA de Perdew-Zunger)[95,99].

Entre otros métodos para resolver E_{xc} , las interacciones de intercambio y correlación con la teoría de funcionales de la densidad son [95,100,101]: LDA (aproximación de la densidad local), aproximación del gradiente corregido LDA (GGA) de Perdew Wang.

Además existen otros como la aproximación de densidad de espín local (LSDA) y la aproximación del gradiente corregido de LSDA.

En este trabajo se utiliza LDA/ GGA que es de los métodos más aceptados y que se describe a continuación.

2.2.6. LDA/GGA

A pesar de que Hohenberg-Kohn-Sham demostraron que existe la solución exacta para el problema de la estructura electrónica, cuando se tienen muchos cuerpos no es fácil resolver la ecuación de Kohn-Sham. Se han desarrollado diferentes métodos de aproximación para describir la energía de correlación e intercambio como función de la densidad electrónica, como es la aproximación de densidad local (LDA).

La aproximación LDA se construye suponiendo que las energías de correlación e intercambio por electrón en un punto \mathbf{r} en el gas inhomogéneo son iguales a las de un gas homogéneo con la misma densidad. En LDA se supone que el funcional de la energía de correlación e intercambio en el punto \mathbf{r} es puramente local y se ignoran, los efectos de correlación e intercambio debido a las inhomogeneidades en la densidad electrónica cercanas a dicho punto, es decir,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$$

y

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.2.33)$$

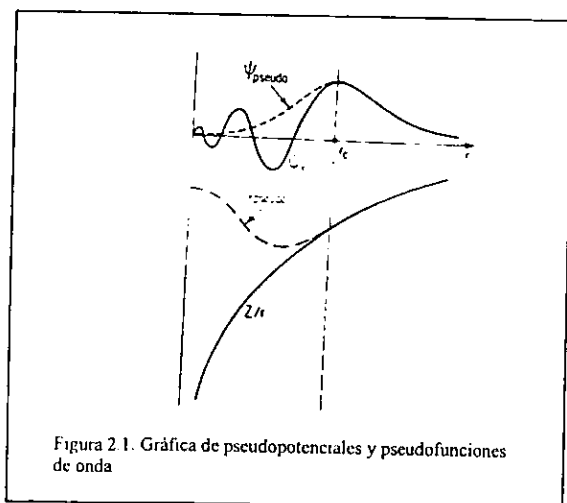
con $\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$.

Esta aproximación es la más usada para el estudio de un gas de electrones inhomogéneos que interactúan. La razón de esto es que se transforma la complejidad de un problema de muchos cuerpos a una forma analítica simple, ya que cada punto de la

inhomogeneidad se trata como si fuese homogéneo, con una densidad que corresponde al valor local de cada punto. Por lo anterior, cuando se realizan cálculos de energías totales a nivel atómico usando la aproximación LDA, en general los resultados subestiman al menos en un 10% los datos experimentales. Para generar exactitud se introducen correcciones a la energía de intercambio. Para ello se delimita el valor de la densidad electrónica a puntos del espacio interatómico, asumiendo en general diferentes valores de la densidad en cada punto. GGA, la aproximación del gradiente corregido, sí da información del comportamiento de la densidad en vecindades alrededor de dichos puntos. Esta aproximación toma en cuenta las inhomogeneidades de la nube electrónica no contempladas en el esquema local, en este caso se adiciona un término correctivo a la aproximación LDA que depende del gradiente de la densidad, por lo que es un método superior en estudios de procesos de superficie o propiedades de pequeñas moléculas, cristales con enlaces de hidrógeno, zeolitas, etc. De hecho, GGA es mucho más exacto con respecto a LDA en enlaces iónicos [102].

Ahora se abordará la descripción de la interacción electrón-ión, usando pseudopotenciales[103,104], como a continuación se detalla.

2.2.7 Aproximación de pseudopotencial



Las funciones de onda de los electrones de conducción son sencillas, ya que pueden simularse como ondas planas. Pero estas funciones de onda en la región de electrones de coraza adquieren una forma complicada, por lo que para esta zona de electrones de coraza y núcleo se crea la aproximación del pseudopotencial [105].

Como ya se dijo, en el cálculo de la energía total, la energía de correlación e intercambio de un sistema electrónico es una función de la densidad electrónica. Si se desea que la energía de correlación e intercambio sea lo más exacta posible, es necesario que en la región de coraza la pseudofunción de onda y la función de onda real sean idénticas. Iguales no en su dependencia espacial, sino en sus magnitudes absolutas, pues las dos funciones de onda generan idénticas densidades de carga.

El concepto de pseudopotencial es muy general y ha sido utilizado con varios grados de sofisticación [106]. Recientemente se han desarrollado esquemas teóricos para producir pseudopotenciales con parámetros libres con mucha exactitud. El hecho importante es que solamente los electrones de coraza y núcleo son representados por pseudopotenciales mientras que los electrones de valencia son estudiados aparte.

A una reciente variación de la teoría pseudopotencial, se le llama pseudopotencial de "primeros principios"[107], pseudopotencial DFT. La primera aplicación de estos potenciales fue para estudiar las energías totales y las propiedades estructurales de sólidos. Los métodos *ab-initio* han sido utilizados para calcular las propiedades físicas de materiales tales como las constantes de red y constantes elásticas. Después de muchos refinamientos ahora es posible aplicarlos a sistemas de muchos átomos y además permite estudiar otros problemas. El método del pseudopotencial de la energía total es el único mediante el cual se pueden modelar sistemas de miles de átomos y se espera que a futuro se puedan generar más aplicaciones en diferentes campos de la ciencia. El incremento en el número de átomos que se pueden manejar depende directamente del incremento en la eficiencia computacional del método pseudopotencial *ab-initio*. Los cálculos de la energía total se pueden aplicar únicamente cuando se usan varias simplificaciones y aproximaciones. Una de esas aproximaciones es la DFT para modelar las interacciones electrón-electrón y pseudopotencial que modela interacciones electrón-ión.

En el método de pseudopotencial las corazas se consideran estáticas, como en el caso atómico y los electrones de valencia se mueven en un potencial neto monoeléctrico débil. Se sabe que la DFT trata a un gas electrónico inhomogéneo dentro de un potencial externo sin imponer restricciones a dicho potencial. Éste puede ser el potencial generado por los núcleos alrededor del cual se mueven los electrones, o incluso, por un campo eléctrico o magnético. En el caso en que se tenga que considerar el potencial generado por los núcleos

atómicos, los electrones se mueven alrededor de ellos. En las regiones cercanas al núcleo, el potencial iónico es extremadamente fuerte, y las funciones de onda de los electrones oscilan rápidamente. Aunque el teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónicas se pueden expandir usando un conjunto de ondas planas, una expansión de ese tipo es poco conveniente, pues se necesitaría un número enorme para expandir los orbitales de los electrones cercanos al núcleo y para seguir las rápidas oscilaciones de sus funciones de onda.

El procedimiento más sencillo para tratar un problema así es considerar que los electrones de valencia son los que participan en el enlace químico, mientras que las funciones de onda del resto de los electrones permanecen fijas conforme los átomos se enlazan para formar un sólido, de tal forma que se puede aproximar el potencial del núcleo y de los electrones de coraza a través de un pseudopotencial.

En la aproximación de pseudopotencial el potencial efectivo se construye de tal manera que dentro de la región de la coraza el potencial iónico, que es muy fuerte, se sustituye por un potencial más débil. Pero fuera de la región de la coraza el potencial efectivo es exactamente igual al potencial real que sienten los electrones de valencia debido al núcleo.

Los pseudopotenciales pueden ser locales [108] o no locales [109], a continuación se explica cada caso. La forma más general del pseudopotencial es:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| , \quad (2.2.33)$$

donde $|lm\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial para el momento angular l . Un pseudopotencial que usa el mismo potencial para todas las componentes del momento angular de una función de onda se llama pseudopotencial local. Un pseudopotencial local es una función solamente de la distancia del núcleo al punto en el cual se desea conocer el valor del potencial.

Los pseudopotenciales no locales utilizan un potencial diferente para cada componente del momento angular de la función de onda. La forma más general de un pseudopotencial no local es:

$$V_{\text{tot}} = \sum_{lm} Y_{lm} > V_l < Y_{l,m} \quad (2.2.34)$$

donde Y_{lm} son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial actuando sobre la componente de la función de onda del momento angular l . Fuera del radio de la coraza los potenciales son idénticos para todas las componentes angulares de la función de onda. Pero aún no se ha explicado cómo se aborda el problema del modelo de la supercelda. A continuación se describe.

2.2.8 Método de aproximación de la supercelda

Se ha visto que el problema de muchos cuerpos puede ser resuelto con equivalentes observables en un problema de una sola partícula. Además la parte periódica de la función de onda puede ser expandida usando un conjunto base que consiste en un conjunto discreto de ondas planas donde los vectores de onda son vectores de la red recíproca del cristal. Cada función de onda puede ser escrita como una suma de ondas planas, de acuerdo a la ecuación (2.2.2), lo cual permite representar la periodicidad de la red, con ayuda del formalismo de Bloch. Pero cuando se tienen dislocaciones, huecos o alguna irregularidad dentro de la red se complica el estudio del material en cuestión.

La supercelda es la construcción de una celda mayor a la unitaria conteniendo la configuración en cuestión (defectos en la red), y repetida periódicamente por todo el espacio. La aproximación de la supercelda permite estudiar las propiedades de un sistema con una configuración no periódica de átomos usando el formalismo del teorema de Bloch al permitir periodicidad en el nuevo sistema.

En este trabajo se utiliza el método de la supercelda [110], donde se construye una celda, que se repite periódicamente, como la supercelda de la figura 2.2. En esta aproximación la celda puede contener defectos y se repite periódicamente. Para el por-Si en este trabajo se utiliza este modelo, que se construye a partir de una supercelda de c-Si de 32 átomos con columnas de vacío, que se obtienen al eliminar átomos en la dirección [001], los enlaces sueltos se saturan con átomos de hidrógeno. Al repetirse periódicamente se obtiene el modelo de por-Si, como en la figura 2.3.

En resumen, cualquier problema de la estructura electrónica es resuelto por la ecuación de Schrödinger. En la ecuación (2.2.16) de la energía total se observa un término de las interacciones entre núcleos, que posteriormente se incluye en el potencial efectivo. Dicho término no está dado de forma explícita. Los términos de las interacciones entre los núcleos[111] se describen a continuación:

2.2.9 Interacciones ión-ión

Es muy difícil calcular la energía de Coulomb de un sistema iónico usando una sumatoria en el espacio real porque es un potencial de largo alcance. Ewald desarrolló un método de convergencia rápida para resolver la sumatoria sobre redes periódicas:

$$\sum_{\mathbf{l}} \frac{1}{|\mathbf{R}_1 + \mathbf{l} - \mathbf{R}_2|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\eta} \int_0^{\infty} \exp[-|\mathbf{R}_1 + \mathbf{l} - \mathbf{R}_2|^2 \rho^2] d\rho + \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \int_0^{\eta} \exp\left[\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\rho^2}\right] \cdot \exp[i(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \cdot \mathbf{G}] \frac{1}{\rho^3} d\rho, \quad (2.2.35)$$

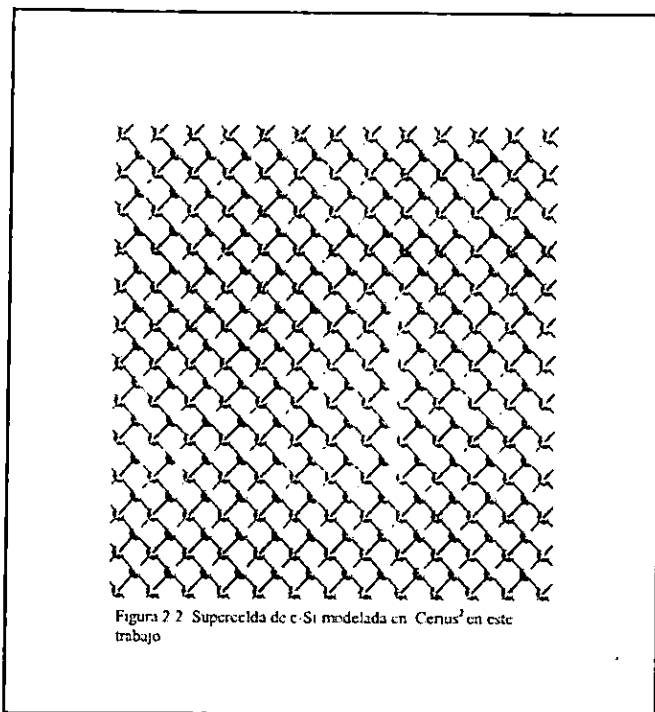
donde \mathbf{l} son los vectores de la red, \mathbf{G} son vectores de la red recíproca y Ω es el volumen de la celda unitaria.

La sumatoria coulombiana infinita del lado izquierdo se reemplaza por dos sumatorias infinitas una sobre los vectores de la red real y la otra sobre los vectores de la red recíproca, por lo que considerando valores apropiados de η para las dos sumatorias se obtiene una convergencia rápida en los dos espacios. Por lo tanto, las sumatorias sobre los vectores del espacio real y recíproco se obtienen con relativamente pocos vectores en los dos espacios y el cálculo se simplifica.

Todo lo anterior en la práctica sería imposible de calcular sin la ayuda de las computadoras cada vez más poderosas. A continuación se describen las herramientas computacionales utilizadas en este trabajo.

2.3 Cálculos computacionales.

Como se ha mencionado, resolver la ecuación de Schrödinger es extremadamente complicado, aún considerando las aproximaciones ya estudiadas. Las computadoras cada vez más poderosas han hecho una gran diferencia en estos cálculos. Existen varios códigos

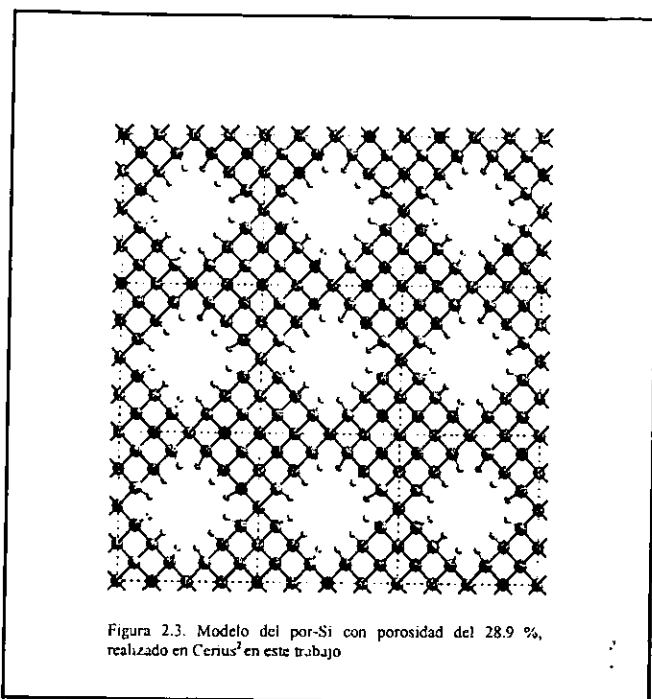


computacionales que sirven para resolver la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos. Para el presente trabajo se manejó el código CASTEP [112], el cual viene incluido en el código Cerius², que es una herramienta de cómputo que facilita el uso de códigos computacionales a través de los cuales se pueden realizar cálculos de optimización de la geometría de una estructura molecular y

estructura electrónica de compuestos.

2.3.1 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)

CASTEP utiliza la aproximación de pseudopotencial para realizar cálculos *ab-initio* de energía total de geometrías periódicas, es decir, hace cálculos de la energía total basándose en las leyes de la mecánica cuántica y es capaz de simular relajación electrónica de



metales, aislantes y semiconductores en su estado base. Dicha relajación electrónica se calcula por minimización de la energía total.

Las funciones de onda electrónicas se expanden usando un conjunto base de funciones planas y los coeficientes de expansión varían hasta minimizar la energía. Esta minimización se puede realizar con la técnica

banda por banda, donde cada función de onda se optimiza independientemente, o por un método moderno de todas las bandas, donde todas las funciones de onda se minimizan al mismo tiempo. El método de todas las bandas es más rápido en el cálculo que el de banda por banda, pero utiliza dos veces más memoria que el método "banda por banda". El método de todas las bandas es más conveniente cuando se utilizan sistemas grandes, como una superred. El método banda por banda se utiliza generalmente cuando se estudian celdas pequeñas con alta simetría. Además CASTEP utiliza la simetría de las celdas dentro del esquema de Mallas de Monkhorst-Pack [113] para reducir el conjunto de puntos k que utiliza en la zona de Brillouin necesarios para la simetrización de las funciones de onda y el cálculo correspondiente de la minimización de la energía total con una reducción del costo computacional.

Para ejecutar CASTEP sólo es necesario conocer la geometría y el número atómico de los elementos que la constituyen. La base teórica de CASTEP es la teoría de funcionales de la densidad y contempla la aproximación LDA así como GGA.

Como se explicó, las funciones de onda electrónicas se expanden usando un conjunto de ondas planas, y los coeficientes de expansión varían para minimizar la energía total. Teóricamente se requiere de un conjunto infinito de ondas planas para expandir las funciones de onda electrónicas. Los coeficientes de las ondas planas con energía cinética más pequeña son más importantes que aquellos de energía cinética grande, ya que se está usando los electrones externos, los cuales tienen una energía cinética más pequeña que los electrones de coraza. Por lo anterior, el conjunto base de ondas planas se puede truncar para incluir sólo ondas planas que tengan energía cinética menor que alguna energía de corte especificada. CASTEP aprovecha esta propiedad y realiza los cálculos utilizando un conjunto base de ondas planas "truncado" hasta una cierta energía, la cual se denomina energía de corte (E_{cut}). Esta energía de corte se selecciona de acuerdo al tipo de compuesto y al tipo de pseudopotencial que se utilice en el cálculo, ya que las diferentes aproximaciones de pseudopotenciales requieren diferentes energías de corte para producir resultados que converjan con la misma precisión. Por ejemplo, el pseudopotencial del silicio es suficientemente bueno y se obtienen resultados correctos a la energía de corte de 200 eV. El único parámetro que se debe conocer para el término de corrección que debe evaluarse es $dE_{tot}/dlnE_{cut}$ derivada que es un buen indicador de la convergencia para el cálculo con respecto a la energía de corte y los puntos k de prueba. Si el resultado es 0.01 eV/átomo el cálculo es considerado como con muy buena convergencia. Un valor de 0.1 eV/átomo es suficiente.

Hay que considerar que entre más grandes sean los átomos se necesita un conjunto base más grande para expandir las funciones de onda electrónicas. La mejor estrategia para seleccionar la energía de corte correcta es realizar una serie de pruebas de convergencia, para la cual se ejecuta CASTEP varias veces, con diferentes energías de corte. En cada ejecución CASTEP calcula cuanto cambia la energía total del sistema molecular con respecto al $ln(E_{cut})$ es decir, se realiza un análisis de los resultados de la ejecución que proporciona el error de convergencia en función de la energía de corte, de tal forma que cada usuario puede elegir el grado de precisión que desea en sus cálculos.

CASTEP tiene los problemas típicos asociados con la aproximación de la densidad local, incluyendo la subestimación de la brecha energética en aislantes. La base teórica es DFT que describe las interacciones del gas de electrones con mucha precisión en muchos casos y es la única forma práctica de analizar sistemas periódicos.

Mediante CASTEP se pueden calcular las fuerzas que actúan sobre los átomos y el esfuerzo en la celda unitaria. Las fuerzas atómicas pueden utilizarse para encontrar la estructura en equilibrio o para ejecutar la simulación de la dinámica molecular (con ensamble canónico o microcanónico).

En este Código la interacción electrón-ión se describe con el uso de pseudopotenciales, tanto locales como no locales. El uso de potenciales locales es mejor que los no locales pues aumenta la velocidad de cómputo. Sin embargo, no es posible producir este tipo de pseudopotenciales para todos los átomos, por lo que a veces se debe usar pseudopotenciales no locales, cuyo uso disminuye la velocidad de cómputo, pero ésta se recupera al momento de expandir la función de onda electrónica, ya que requiere de un conjunto base menor. Para este trabajo se utilizó el pseudopotencial no local Trullier Martins Improved [114].

En este trabajo se utiliza el método de la Mecánica Molecular [112] que está incluido en Cerius²™ para realizar una relajación previa de los átomos de hidrógeno con que se saturó antes de la realización de la relajación de la superficie total en CASTEP.

2.3.2 Mecánica Molecular (MM)

La mecánica molecular utiliza la mecánica clásica que consiste en resolver las ecuaciones de Newton para un conjunto de partículas que interactúan mediante un potencial. Aquí se modela un conjunto de moléculas compuestas por átomos con masa y carga unidos entre ellos por enlaces (resortes), donde también hay interacciones entre átomos.

El método de la mecánica molecular minimiza la energía en estructuras periódicas y no periódicas, las constricciones pueden ser aplicadas a sistemas periódicos fijando parámetros de la red o aplicando presión o esfuerzos externos.

Durante la minimización de la energía las coordenadas atómicas y la celda unitaria se ajustan para reducir la energía molecular. Toda la estructura puede ser minimizada o también pueden seleccionarse átomos para que queden fijos. La minimización concluye cuando se logra un valor de convergencia especificada. La expresión de la energía es la base de la mecánica molecular y los cálculos en la dinámica son previamente calculados al minimizar la energía. La expresión de la energía contiene un cierto número de variables considerando los enlaces en general y los enlaces de hidrógeno de la forma siguiente.

La energía potencial total de la molécula es la suma de las posibles interacciones que hay entre los átomos y los posibles movimientos de los enlaces, es decir,

$$U = U_{str} + U_{\theta} + U_{vw} + U_w \quad (2.3.1)$$

La energía elástica (U_{str}) interpreta al enlace como si este fuera un resorte, la energía angular (U_{θ}) determina la energía que es necesaria para modificar el ángulo entre los átomos, la energía de torsión (U_w) representa la rotación del átomo sobre su propio enlace, y la energía de Van der Waals (U_{vw}) es la suma de la atracción y repulsión entre átomos no enlazados.

La minimización se realizan en dos formas: una al variar las coordenadas las cuales ajustan las posiciones atómicas para minimizar la energía y la minimización de la red, que altera los parámetros de la red para minimizar la energía. Cuando se minimiza una estructura no periódica, sólo se lleva a cabo la minimización de las coordenadas.

Este es un cálculo clásico. No trata de manera formal a los electrones dentro del sistema, sino a través de parámetros. Cada átomo tiene características diferentes dependiendo de los átomos a los que está enlazado, tipo de hibridación y su carga. En la MM se utilizan parámetros que provienen de datos experimentales como constantes de fuerzas, longitudes de enlace y ángulos de torsión. La MM no puede tratar problemas donde el efecto electrónico sea importante, como la formación de enlaces y las interacciones entre los enlaces moleculares pues no considera a los electrones. Los objetivos de la MM son predecir las estructuras moleculares en estado base.

2.4 Conclusiones

Con las herramienta teóricas y computacional de hoy en día se pueden realizar estudios de los materiales que hasta hace poco eran demasiado complicados. En este trabajo se realizó la simulación del silicio poroso con una supercelda de silicio cristalino de 32 átomos donde se producen los poros como columnas vacías en la dirección [001] saturados con hidrógeno. Los poros varían de diámetro y forma, por lo que tenemos distintos porcentajes de porosidad y distintas morfologías. Se realiza primero una relajación por el método de mecánica molecular en los enlaces de hidrógeno; ya con este arreglo se lleva a cabo la minimización de la superficie con CASTEP, cuyos resultados se presentan en el próximo capítulo.

CAPÍTULO TRES. RESULTADOS

3.1. Introducción

En el primer capítulo se presenta al por-Si como un material que resulta prometedor en diversos campos de la ciencia y la tecnología. Se revisan ahí estudios relevantes sobre sus propiedades electrónicas y ópticas. En este trabajo enfocamos la atención en el efecto de relajar la superficie sobre la estructura electrónica del por-Si. Así mismo, se hace un análisis de la variación del parámetro de red perpendicular a la superficie, que en este caso es el parámetro de red c . Para el cálculo teórico se utiliza un método de primeros principios apoyado en la teoría de funcionales de la densidad en el esquema LDA/GGA, discutido en el capítulo 2.

El primer paso es la elección del modelo para describir en este material para después hacer el cálculo usando herramientas computacionales, en este caso el programa descrito, Cerius².

3.2. Modelo

Se modela el silicio poroso construyendo los poros como columnas vacías de átomos² en la dirección [001] dentro de una estructura de supercelda de silicio cristalino de 32 átomos. Por la periodicidad de la supercelda los poros tienen una longitud infinita. Los átomos de la superficie del poro se saturan con hidrógeno. Como primer paso se realiza la relajación de los átomos de hidrógeno con el método de mecánica molecular. A continuación se permite que la estructura se relaje como se describe en el siguiente inciso.

Se hacen cálculos en 5 muestras de diferente porosidad, como se explica a continuación:

La primera muestra (Silicio), simula al silicio cristalino. A partir de una celda de

² Aunque la morfología del por-Si es variada, se puede considerar como modelo la forma más simple, que es considerar los poros como columnas vacías (ver morfología, p. 11, fig. 1.5c).

silicio cristalino relajada previamente con optimización de la geometría, dentro de Castep, se construye una supercelda de 32 átomos, como se ve en la figura 3.1.

La segunda muestra, (SiP1Hr), se construye con una columna vacía eliminando el átomo de silicio del centro y saturando con cuatro átomos de hidrógeno, produciendo una porosidad de 4.4 %, como se muestra en la figura 3.2.

La tercera muestra, (SiP4Hr), donde se abre una columna no central eliminando cuatro átomos de silicio y saturando con ocho átomos de hidrógeno, dando una porosidad de 13.635 %, como se ve en la figura 3.3.

En la cuarta muestra, (SiP5Hr), a partir de la columna de vacía central, similar a la segunda muestra, se abre ésta eliminando los cuatro átomos de silicio que la rodean y se saturan posteriormente con doce átomos de hidrógeno, obteniéndose una porosidad de 16.8%, como se ve en la figura 3.4.

En la quinta muestra, (SiP9Hr) a partir de la nueva columna vacía, como en la muestra anterior, se eliminan los siguientes cuatro átomos de silicio y se satura con doce átomos de hidrógeno, alcanzando una porosidad de 28.9%, como se ve en la figura 3.5.

En la sexta muestra, (SiP13Hr), en la misma supercelda y con la nueva columna de vacío de la muestra anterior, se eliminan los siguientes cuatro átomos de silicio y se satura con veinte átomos de hidrógeno alcanzando una porosidad de 41.34%, como se ve en la figura 3.6.

Se eligen estas configuraciones debido a que permiten de forma continua la exploración del comportamiento del poro cuando crece, y al mismo tiempo aumenta la porosidad, excepto para la tercera muestra SiP4Hr. En ella se parte de un poro no central cambiando la simetría, pero permite analizar un caso donde se tiene número de hidrógenos intermedio entre SiP1Hr (4 átomos) y SiP5Hr (12 átomos). En cuanto al número de hidrógenos saturadores se proponen dos muestras donde se tiene el mismo número de átomos de hidrógeno (SiP5Hr y SiP9Hr) con porosidades distintas para estudiar el efecto de ambos, la porosidad y el número de hidrógenos, en las propiedades del por-Si.

Se elige una supercelda de 32 átomos que es suficientemente grande para simular lo mejor posible al por-Si y a la vez permite analizar varios grados de porosidad. No se escoge una supercelda mayor pues el costo computacional crecería enormemente.

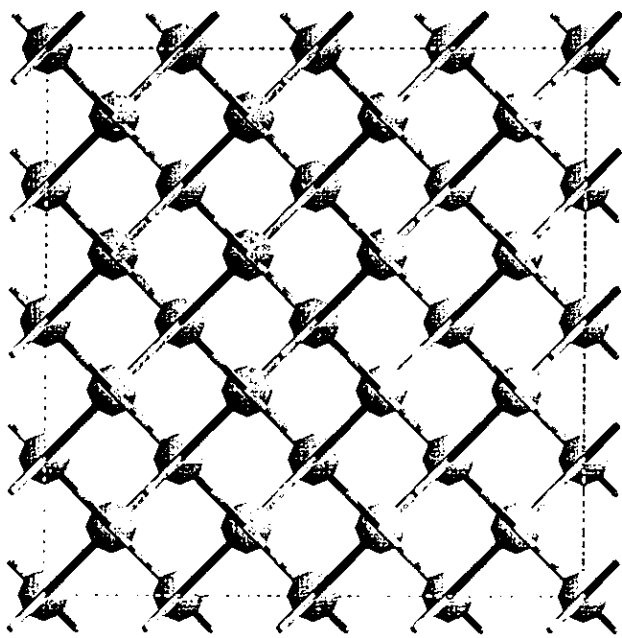


Figura 3.1. Modelo de Silicio Cristalino.

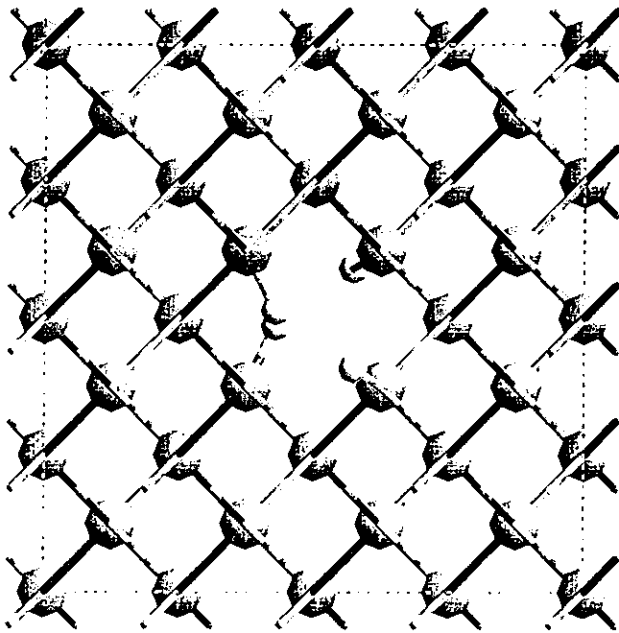


Figura 3.2. Modelo de Silicio Poroso, supercelda con poro de un átomo.

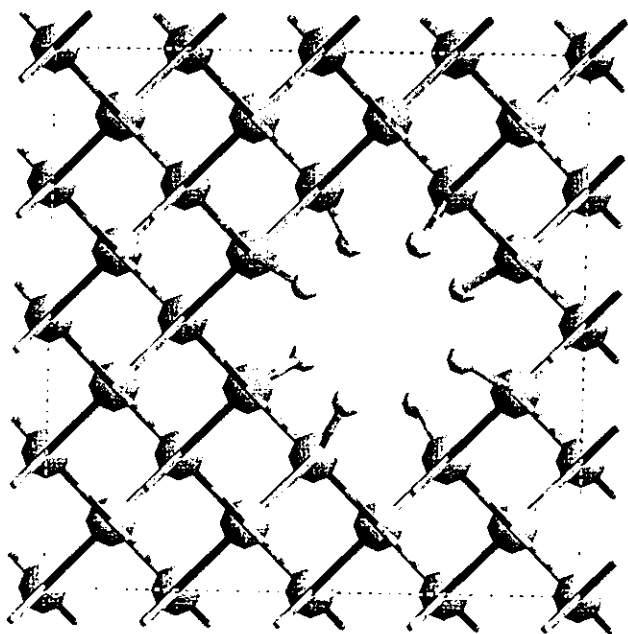


Figura 3.3. Modelo de Silicio Poroso, supercelda con poro de cuatro átomos.

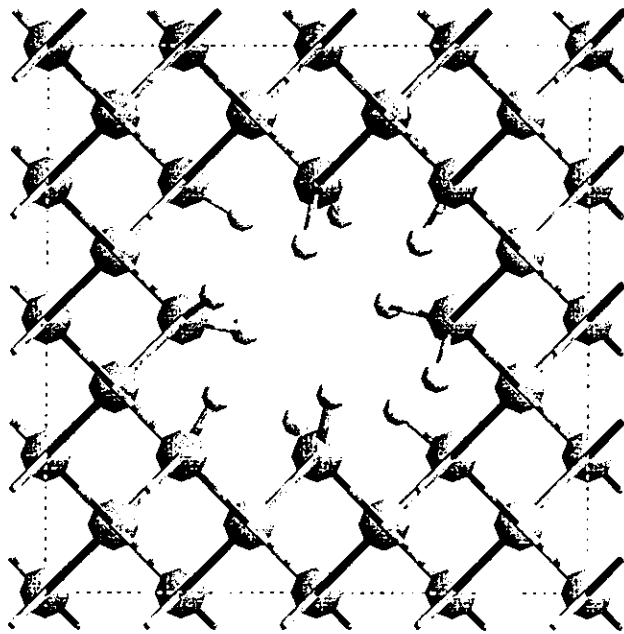


Figura 3 4 Modelo de Silicio Poroso, supercelda con poro de cinco átomos.

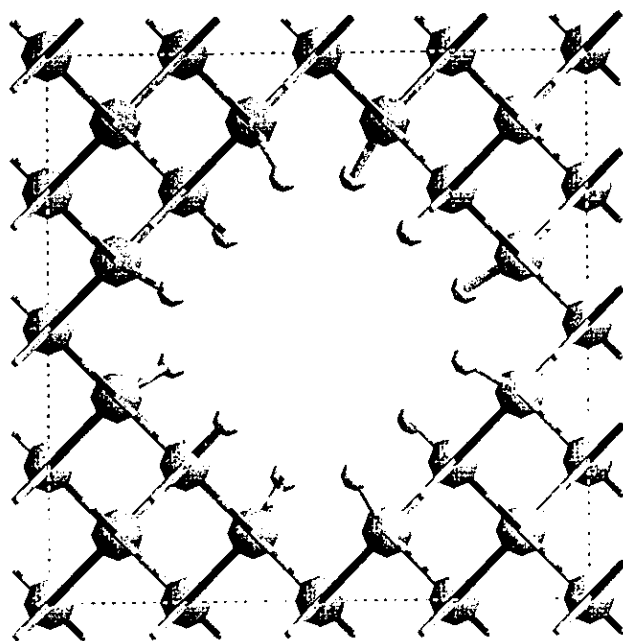


Figura 3.5. Modelo de Silicio Poroso, supercelda con poro de nueve atomos

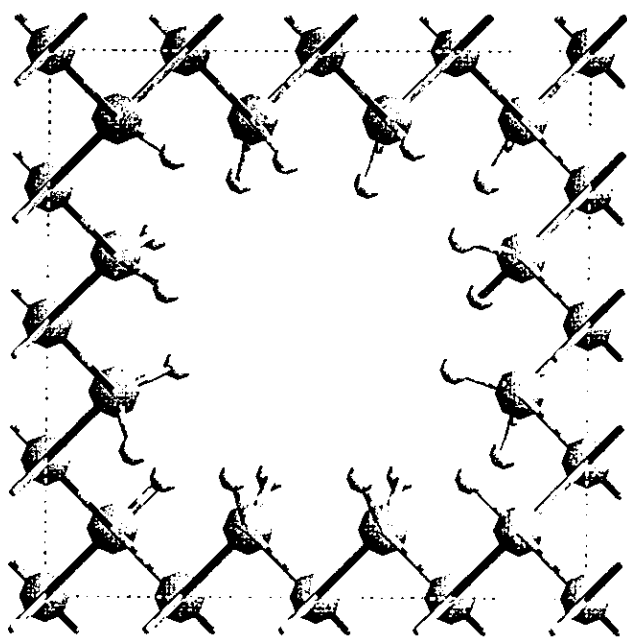


Figura 3.6 Modelo de Silicio Poroso, supercelda con poro de trece atomos

3.3. Relajación de la superficie

Como siguiente paso se lleva a cabo la relajación de la superficie en los modelos presentados con ayuda del método LDA/GGA (aproximación de la densidad local-gradiente corregido) mediante el Código CASTEP. Es importante considerar que este programa da una de las configuraciones relajadas y el resto del sistema se reacomoda a esa configuración. En algunas situaciones podría pasar que hubiera configuraciones relajadas de igual energía, por ejemplo cuando se ligan dos átomos de hidrógeno que podrían intercambiar direcciones.

Cada caso se relajó mediante minimización de la geometría dentro de CASTEP haciendo las consideraciones siguientes para decidir las constricciones en las muestras:

En el primer capítulo se comenta que experimentalmente se observa que los parámetros de red “laterales” del por-Si permanecen inalterados respecto del c-Si original, pero en cambio el parámetro de red perpendicular a la superficie sufre una variación. Por este motivo se considera que en este cálculo que el parámetro perpendicular a la superficie, el parámetro c , quedará libre.

En cuanto a las constricciones en los ángulos de la estructura, se recuerda del mismo capítulo 1, que la cristalinidad original se conserva en las fibras que forman al por-Si. En resumen, para relajar las muestras se consideran las siguientes constricciones: parámetros de red: a , b , fijos, c variable. Ángulos α, β, γ fijos.

La minimización de la energía total se calculó con la técnica banda por banda, donde cada función de onda se optimiza independientemente.

3.3.1. Detalles de los cálculos computacionales

En la tabla 3.1 se resumen datos del programa con el que se realiza la optimización.

Tabla 3.1.

Muestra	Parámetro de la malla de M-P	No. de puntos k	No. de ondas planas	Malla de integración	Energía de corte $E_{cut}(eV)$
Silicio	[444]	32	11099	54 x 54 x 27	400.0
SiP1Hr	[222]	4	39240	80 x 80 x 40	900.0
SiP4Hr	[222]	4	39240	80 x 80 x 40	900.0
SiP5Hr	[222]	4	39808	80 x 80 x 40	900.0
SiP9Hr	[222]	4	39240	80 x 80 x 40	900.0
SiP13Hr	[222]	4	40565	80 x 80 x 45	900.0

Los modelos ya relajados se muestran en las páginas 67-71 en las figuras 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11. Se observa como resultado general de la relajación, un acomodamiento en la superficie del poro. Se observan los poros más abiertos, tendiendo a la formación de círculos o formas más simétricas, como se muestra en las figuras 3.12 y 3.13. En todos los casos se observa un aumento del parámetro de la red, como se explicará en el inciso siguiente.

3.4. Parámetro de la red

Como se acaba de mencionar, se encuentra que existe un incremento en el parámetro c al relajar las muestras de Silicio Poroso. En la tabla 3.2 se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 3.2

Muestra	Porosidad (%)	Δc (Å)	$\Delta c/c$	Número de H
Silicio	0	0	0	0
SiP1Hr	4.4	0.0388	0.00714548803	4
SiP4Hr	13.635	0.0668	0.01230202578	8
SiP5Hr	16.8	0.104148	0.019180110497	12
SiP9Hr	28.9	0.101682	0.018725966851	12
SiP13Hr	41.34	0.211998	0.0390419889	20

De esa forma se encuentra que, en promedio, hay un aumento en el parámetro perpendicular a la superficie (parámetro c) cuando aumenta la porosidad. En este trabajo se encuentra ese aumento, excepto para las porosidades de 16.8 y 28.9 % para las cuales se obtiene casi el mismo aumento del parámetro c , como se puede observar en la gráfica de la figura 3.14. En cambio al considerar el número de hidrógenos como variable independiente se encuentra que el aumento del parámetro de red varía proporcionalmente con el número de átomos saturadores (átomos de hidrógeno), como se ve en la gráfica de la figura 3.15.

Como se acaba de mencionar, en la simulación realizada tomamos dos muestras con diferentes porosidades, pero la misma cantidad de saturadores (SiP5Hr y SiP9Hr) y se obtiene prácticamente el mismo incremento del parámetro de red (ligeramente mayor en la muestra de menor porosidad). En el trabajo de Barla et al. [50], mencionado en el primer capítulo, se encuentra por medio de difracción de rayos X de alta resolución un aumento en el parámetro de red cuando las muestras son secadas en el aire. Pero cuando son tratadas con pentano, el aumento es aún mayor, con muestras de la misma porosidad. Se considera que ese cambio se debe a que el pentano, que es aplicado después de la reacción de anodización, elimina enlaces Si-O permitiendo que se de un número mayor de enlaces Si-H. Además podría suceder que en el pentano se den rupturas en algunos enlaces de C-H y el hidrógeno se una a enlaces sueltos de silicio de la muestra, resultando un aumento en el

número de enlaces S-H y por ello, un aumento en el parámetro de red. Todo esto es compatible con nuestros resultados.

Es explicable por qué experimentalmente se observa el aumento del parámetro de red proporcional a la porosidad. Considerando que el por-Si crece a partir de una oblea de silicio cristalino (c-Si), se permite más libertad en la dirección [001], es decir, al corroerse en dirección perpendicular a la superficie, esa dirección permite libertad para ese parámetro, en cambio para los parámetros *a* y *b* no existe esa posibilidad y no hay cambio en éstos, de acuerdo a lo observado experimentalmente. La razón por que aumenta y no disminuye o se queda estable se puede explicar de la forma siguiente: al aumentar la porosidad en general aumenta la cantidad de saturadores que están interactuando, "empujando" hacia adentro, en el interior del poro, debido a la repulsión entre los átomos de hidrógeno, los cuales al relajarse se acomodan y se alejan en promedio en la dirección del único parámetro que se encuentra libre dando como resultado que los diámetros de los poros se abran. En el caso de los modelos SiPHr, SiP4Hr y SiP9Hr donde se obtienen claramente poros circulares con mayor diámetro al original. En el caso del resto aunque es menos claro por la morfología del poro irregular, sin embargo, en promedio el diámetro del poro ha aumentado. Pero ¿qué pasará en el caso del hilo cuántico, donde los hidrógenos rodean al silicio?

Para realizar este estudio comparativo del parámetro de red, se propuso un segundo modelo que se ha utilizado teóricamente: el hilo cuántico. En este segundo modelo se partió de una supercelda de $15 \times 15 \times 5.43$ (Å³) de silicio en la cual se eliminaron los átomos de alrededor, hasta obtener un hilo de silicio de 5.43 Å. Posteriormente se saturó la superficie con átomos de hidrógeno, como se ve en la figura 3.16. Este modelo se relajó de igual forma que las muestras anteriores con los siguientes parámetros, detallados en la tabla 3.3, como se puede ver en la figura 3.17 (a) y 3.17(b):

Tabla 3.3

Muestra	Parámetro de la malla de M-P	No. De puntos k	No. De ondas planas	Malla de integración	Energía de corte E _c (eV)
Hilo Si	[222]	4	74871	120 x 120 x 40	900 eV

El resultado para este segundo modelo es que, el parámetro c no aumenta, contrariamente, disminuye ligeramente, como se aprecia en la tabla 3.4.

Tabla 3.4

Muestra	Δc (Å)	$\Delta c/c$	Número de H
Hilo Si	-0.0007871	$-1.44953959 \times 10^{-4}$	12

Por lo anterior se puede concluir que el modelo del hilo cuántico no cumple con las propiedades observadas en el por-Si.

En resumen, la variación del parámetro de la red, da valores de 7×10^{-3} hasta 39×10^{-3} en el modelo de poros, datos comparables con lo resultados reportados experimentalmente, que son de esa magnitud. Es interesante comentar que en las muestras de por-Si de diferentes porosidades pero igual número de átomos de hidrógeno saturando la superficie se obtiene una variación casi igual. Esto puede ayudar a entender el experimento de Barla mencionado, donde se encuentra un aumento en ese parámetro de la red por la presencia de hidrógeno. En cuanto al hilo cuántico, se encuentra una variación negativa de -1.449×10^{-4} , por lo que se concluye que una vez más son los hidrógenos atrapados en un poro los que cambian el parámetro de la red. En el caso del hilo a pesar de estar saturado con hidrógeno, no existe esta restricción.

Como se mencionó anteriormente, para entender el por-Si es muy importante el estudio de la estructura electrónica, en la próxima sección se analizan las características resultantes de la misma.

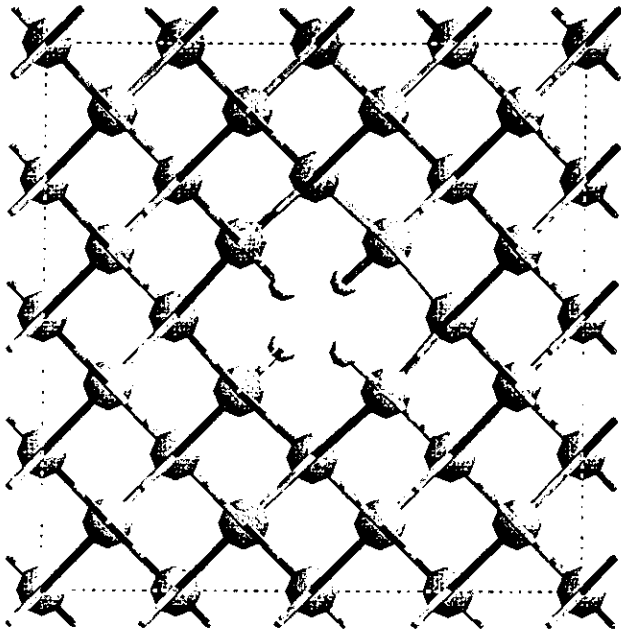


Figura 3.7. Modelo relajado de Silicio Poroso, supercelda con poro de un átomo.

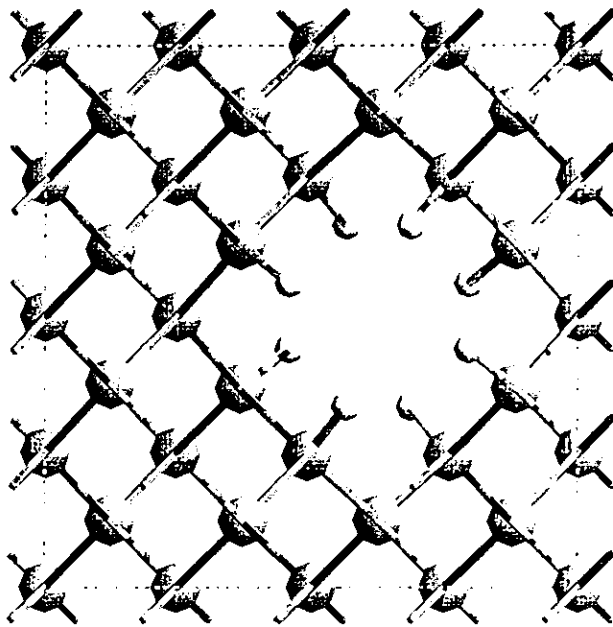


Figura 3.8 Modelo relajado de Silicio Poroso, supercelda con poro de cuatro átomos

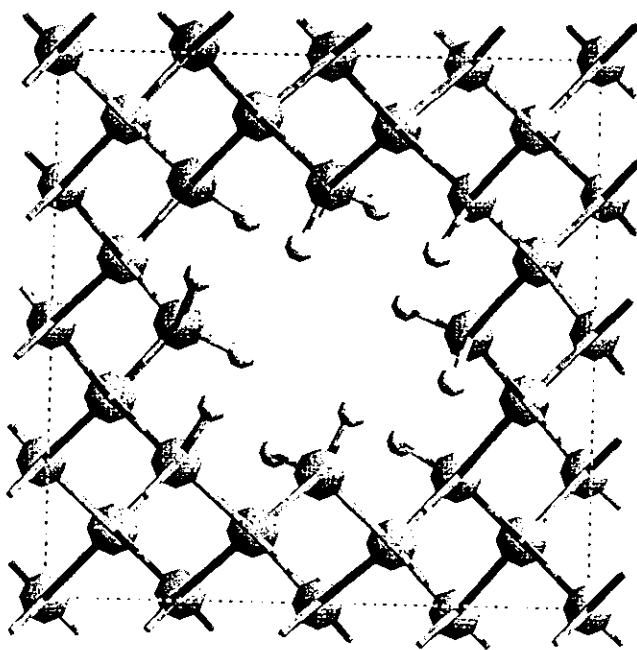


Figura 3.9 Modelo relajado de Silicio Poroso, supercelda con poro de cinco atomos

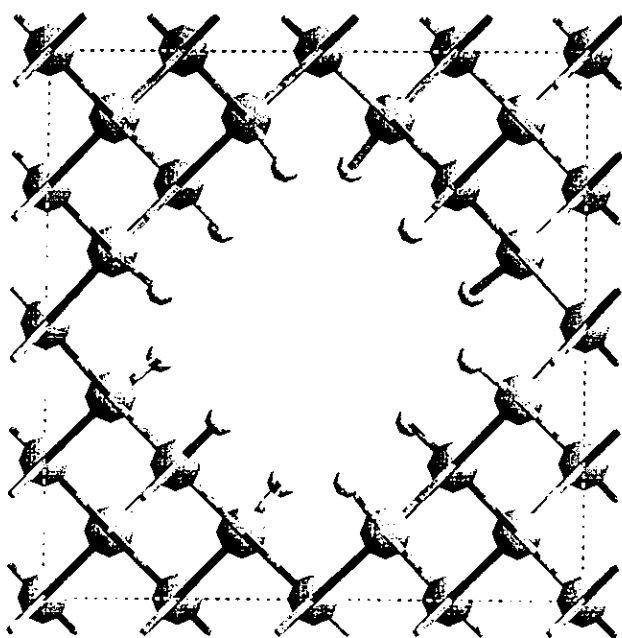


Figura 3 10 Modelo relajado de Silicio Poroso, supercelda con poro de nueve átomos.

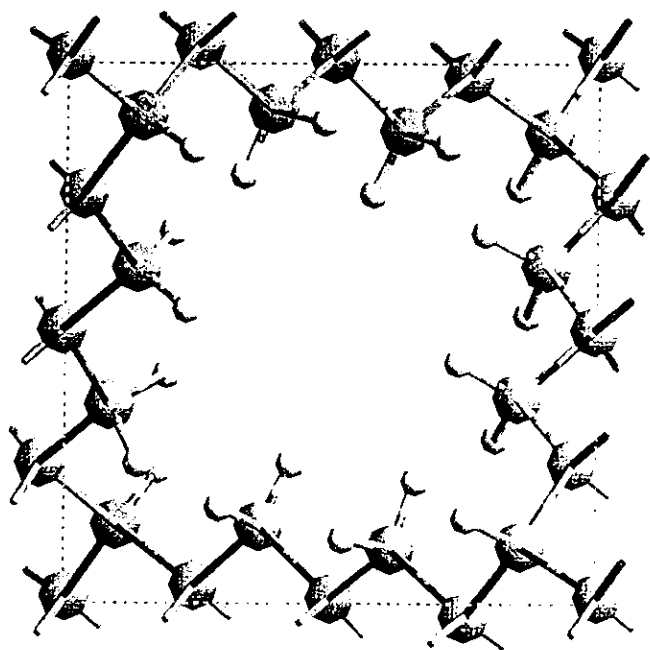


Figura 3 11. Modelo relajado de Silicio Poroso, supercelda con poro de trece átomos.

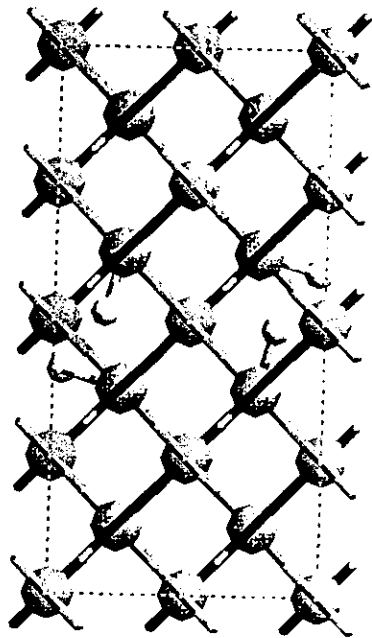


Figura 3.12. Vista lateral del Silicio Poroso sin relajar, con poro de un átomo

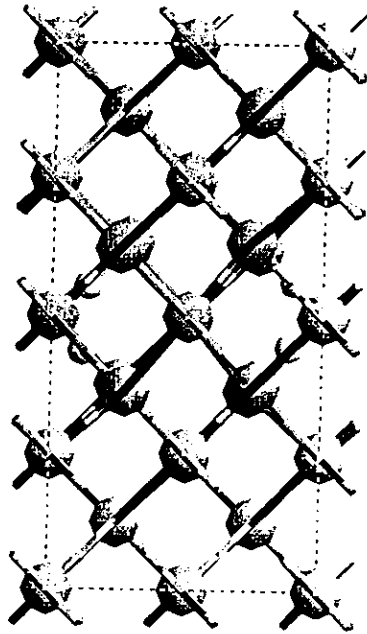


Figura 3.13. Vista lateral del Silicio Poroso relajado, con poro de un átomo.

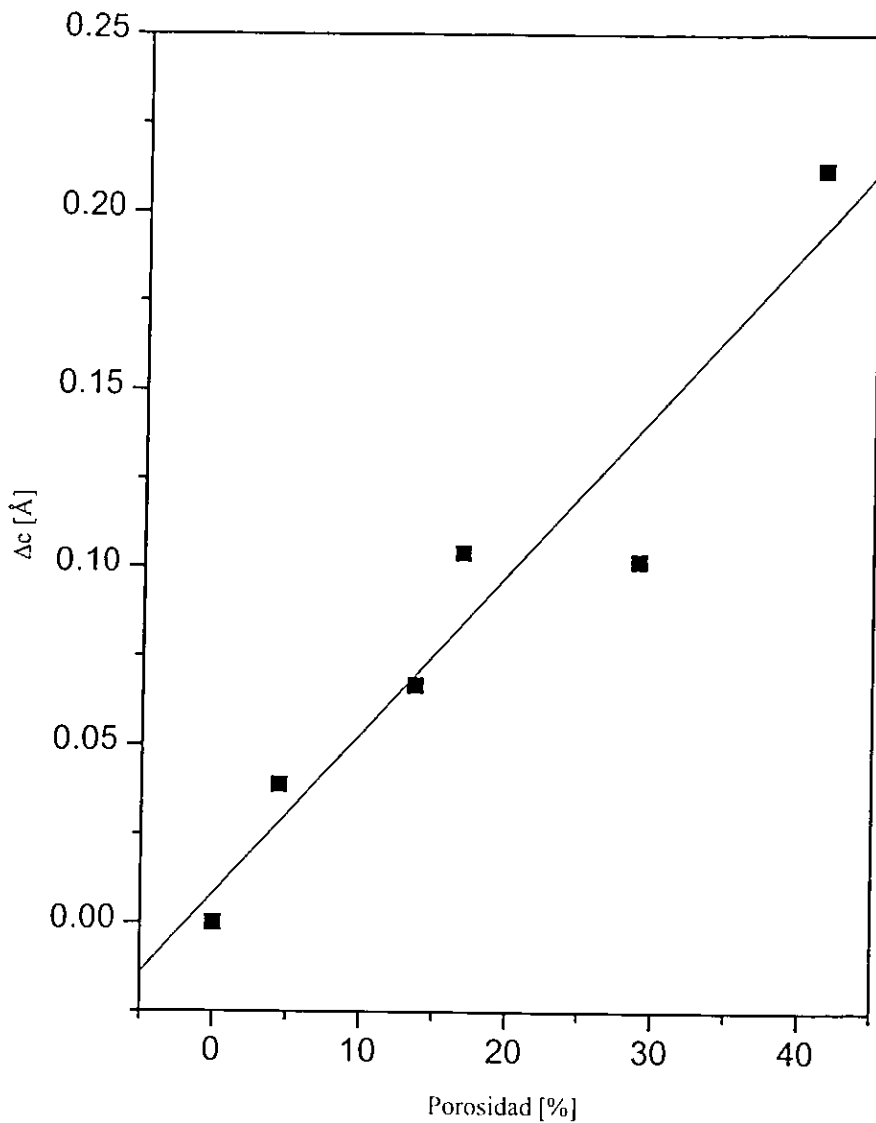


Figura 3.14. Gráfica del incremento en c vs porosidad

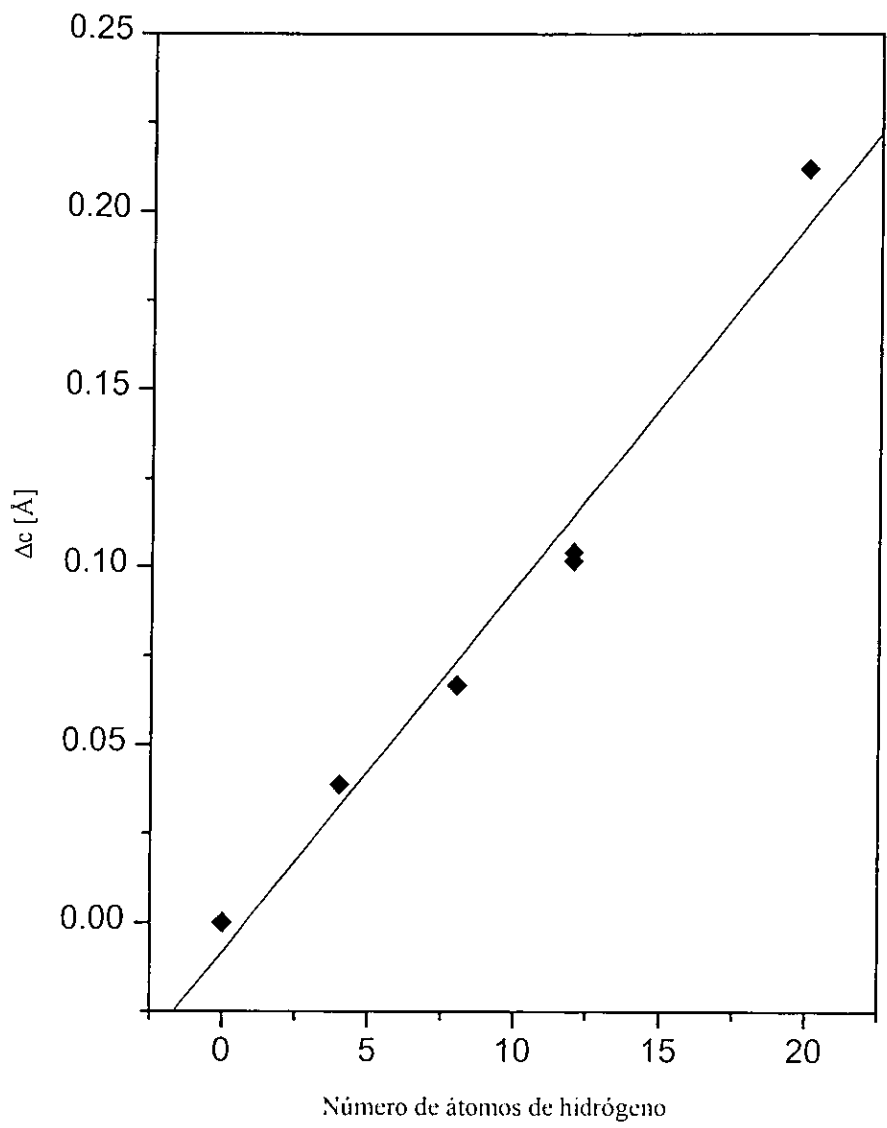


Figura 3.15. Gráfica del incremento en c vs número de átomos de hidrógeno.

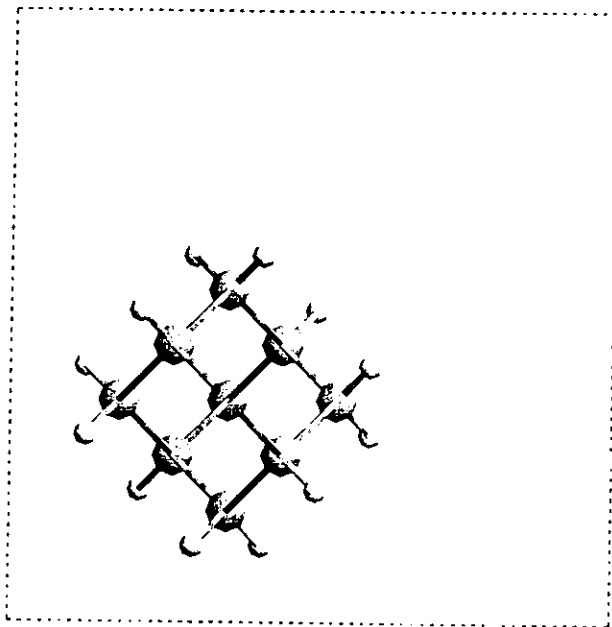


Figura 3.16. Modelo de hilo del Silicio Poroso sin relajar.

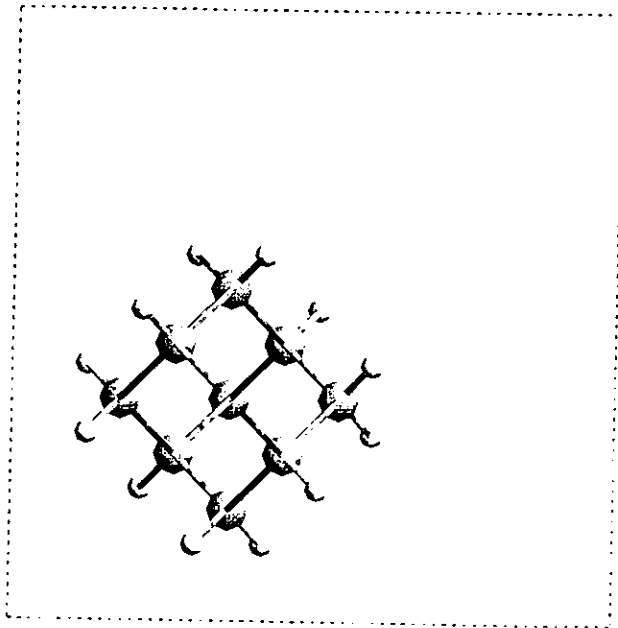


Figura 3.17(a) Modelo de hilo del Silicio Poroso relajado.

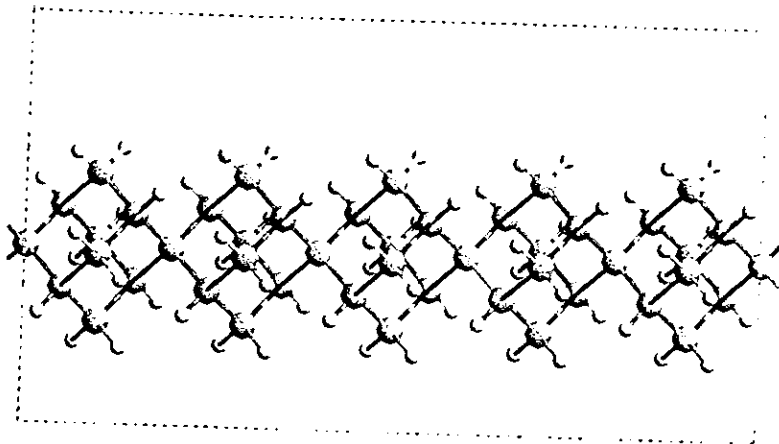


Figura 3.17(b). Vista lateral del modelo de hilo del Silicio Poroso relajado

3.5. Estructura de bandas

Después de la relajación de la superficie, se realiza con la ayuda del mismo programa el cálculo de la estructura de bandas, del material ya relajado.

Como se mencionó en el primer capítulo, es muy importante conocer la brecha energética, la condición de la misma, así como las masa efectivas para el estudio de este material, por lo que se hará un análisis de éstos. Sin embargo, como se mencionó en el capítulo 2, es conocido que los valores de la brecha están subestimados, problema asociado a la aproximación LDA, que no considera la interacción de muchos cuerpos. Esto no invalida que la tendencia obtenida sea la correcta.

Las direcciones que se presentan en las estructuras de bandas son:

$$[0, 0, 0], [0, \frac{1}{2}, 0], [0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}], [0, 0, \frac{1}{2}] \text{ y } [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}].$$

Los esquemas de las estructuras de bandas para las cinco muestras del modelo se muestran en las páginas siguientes en las figuras 3. 18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 y 3.23.

Al analizar las estructuras de bandas cercanas a la brecha, se observa que al aumentar la porosidad, las bandas se van haciendo planas. Primero se observa claramente en la banda de conducción desde la porosidad de 4.4 % y a porosidades mayores, se aplana la de valencia. Al analizar los valores de la energía de las bandas de valencia y conducción, se observa un corrimiento de ambas, el corrimiento de bandas es más rápido en la banda de valencia ver figura 3.24. Un resumen de los resultados se presenta en las tablas 3.5 y 3.6:

Tabla 3.5

Muestra	Porosidad (%)	Tipo de brecha	Brecha (eV)	Masa efectiva (valencia)
Silicio	0	Indirecta	0.610051	0.8711
SiP1Hr	4.4	Directa	0.768493	0.9118
SiP4Hr	13.635	Directa	1.192798	1.228
SiP5Hr	16.8	Indirecta	1.30606	1.72199
SiP9Hr	28.9	Indirecta	1.798828	2.616629
SiP13Hr	41.34	Directa	2.286271	3.208778

Tabla 3.6

Muestra	Brecha (normalizada)	Distancia de confinamiento d (Å)	Masa efectiva de valencia (normalizada)
Silicio	1	0	1
SiP1Hr	1.259719	11.181	1.0854287
SiP4Hr	1.955243	9.463	1.461835
SiP5Hr	2.1409029	7.4915	2.04989
SiP9Hr	2.9486518	7.466	3.114886
SiP13Hr	3.7476714	3.725	3.819792

En cuanto a bandas profundas se tiene un aplanamiento de las mismas, aunque más lento al aumentar la porosidad que en el caso de las bandas cercanas a la brecha; tanto para las bandas profundas de conducción como para las bandas profundas de valencia. Se empieza a notar ligeramente el aplanamiento a partir de la porosidad 13.63 %, siendo claro este comportamiento a la porosidad de 28.9 %. Para el caso de porosidad de 41.34 %, para ambos grupos de bandas este efecto mucho más claro.

Encontramos que, en los modelos estudiados, la brecha energética es directamente proporcional a la porosidad, resultado que indirectamente coincide con el trabajo de Lugo et al. [115], los cuales obtienen una relación lineal entre la porosidad y el coeficiente de absorción efectiva, el cual es directamente proporcional a la brecha energética, como se ve en la gráfica de la figura 3. 25.

Así mismo se analiza la relación de la brecha con la distancia de confinamiento, buscando la forma $E \propto d^\alpha$. La gráfica de la figura 3.26 muestra $\ln(E)$ vs $\ln(d)$. En ella no se observa una relación lineal como se espera de acuerdo a la teoría de masa efectiva. El comportamiento no lineal se puede interpretar como un efecto de confinamiento cuántico incompleto, conforme d disminuye el confinamiento debe aumentar y por tanto α debe tender a -2 [116]. En este trabajo se utilizan los tres puntos de mayor porosidad se obtiene un valor de $\alpha = -1.26442 \pm 0.6243$. Si se usan los dos últimos puntos se obtiene $\alpha = -2.321$. En la misma figura se observa que el punto que corresponde a la muestra SiP5Hr (16.8 % de porosidad) presenta un comportamiento distinto al resto de las muestras, lo cual puede deberse a la definición utilizada de distancia de confinamiento. En este trabajo se define la

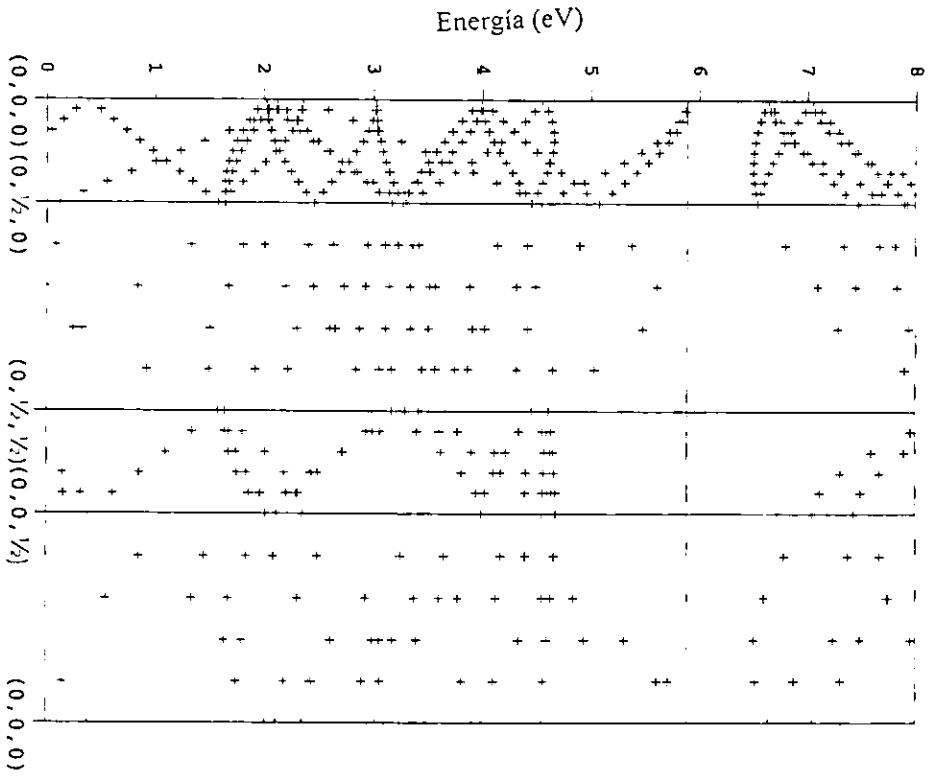


Figura 3.18. Estructura electrónica del Silicio Cristalino

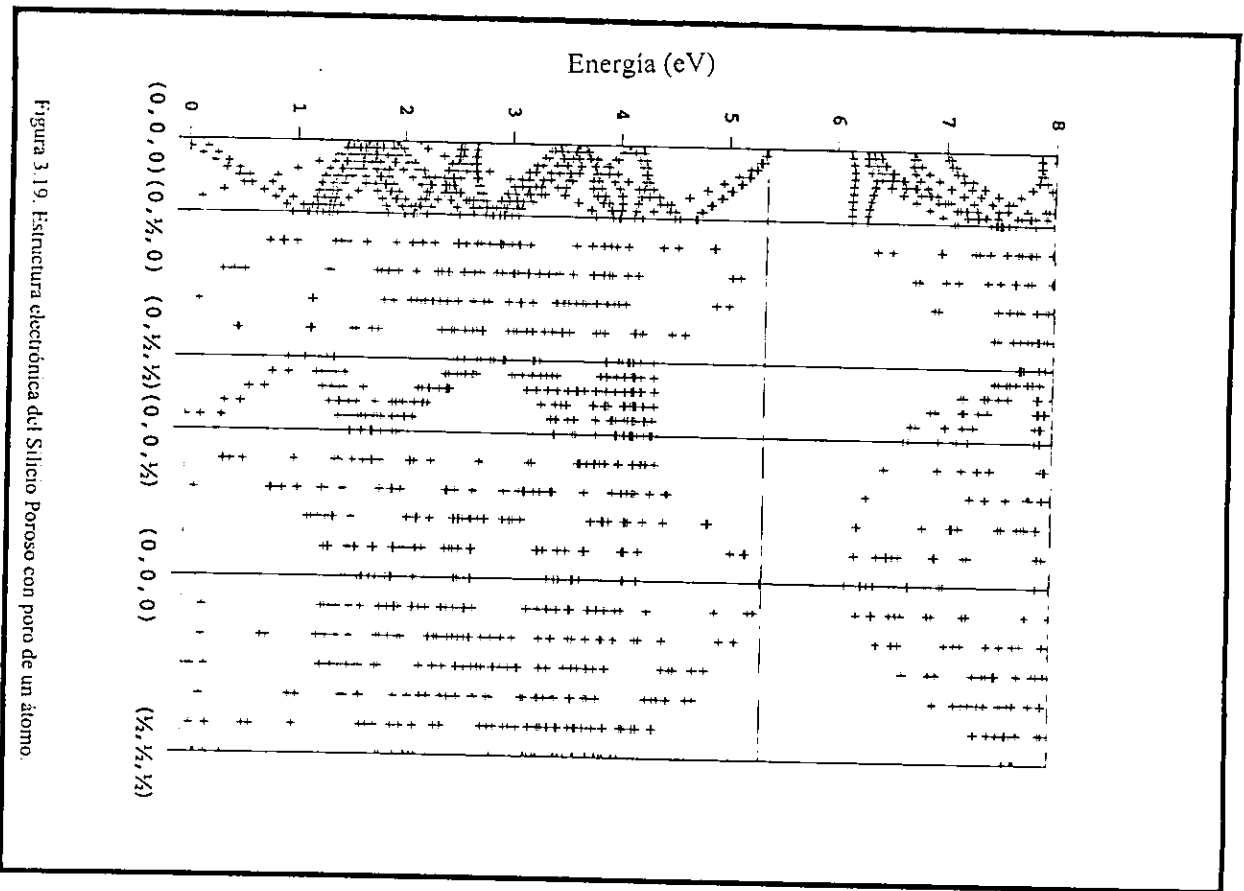


Figura 3.19. Estructura electrónica del Silicio Poroso con poro de un átomo.

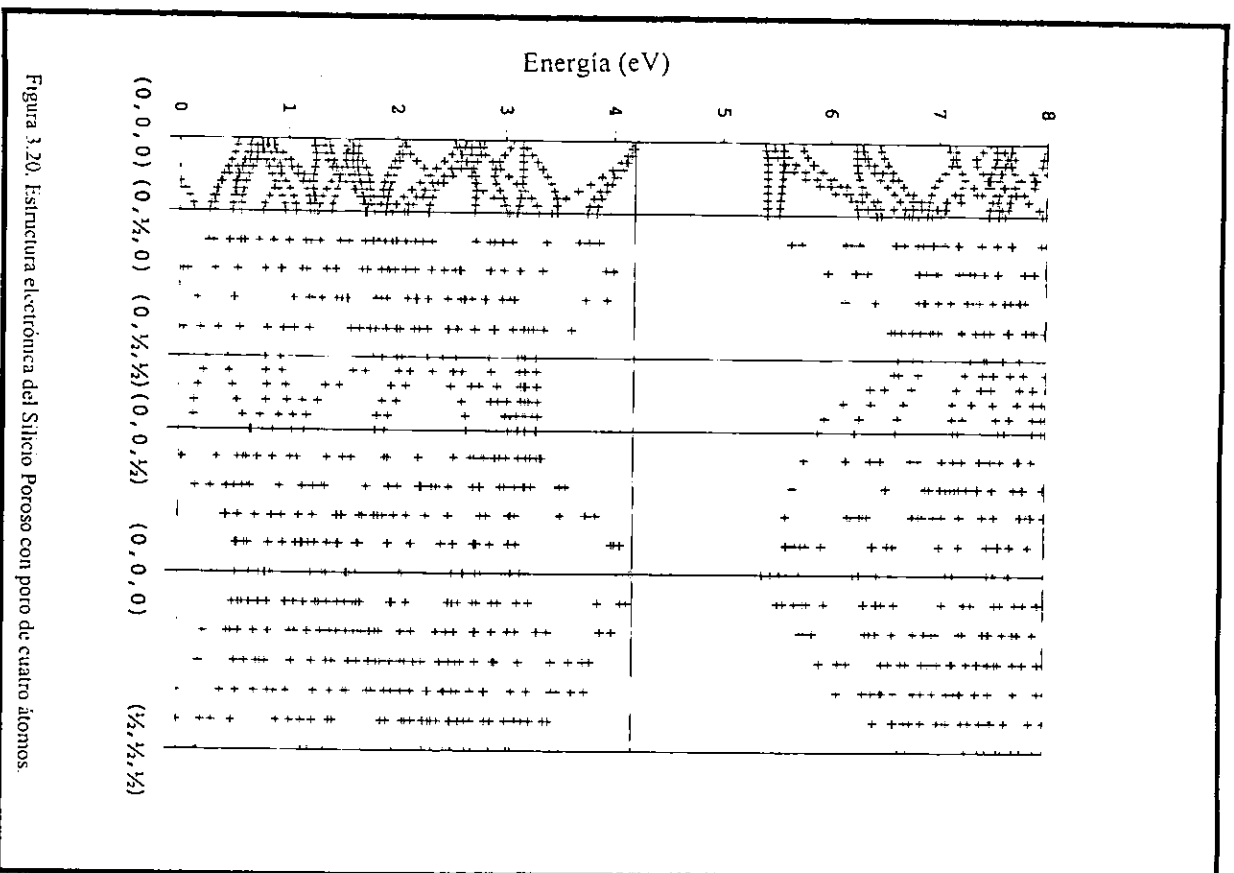


Figura 3. 20. Estructura electrónica del Silicio Poroso con poro de cuatro átomos.

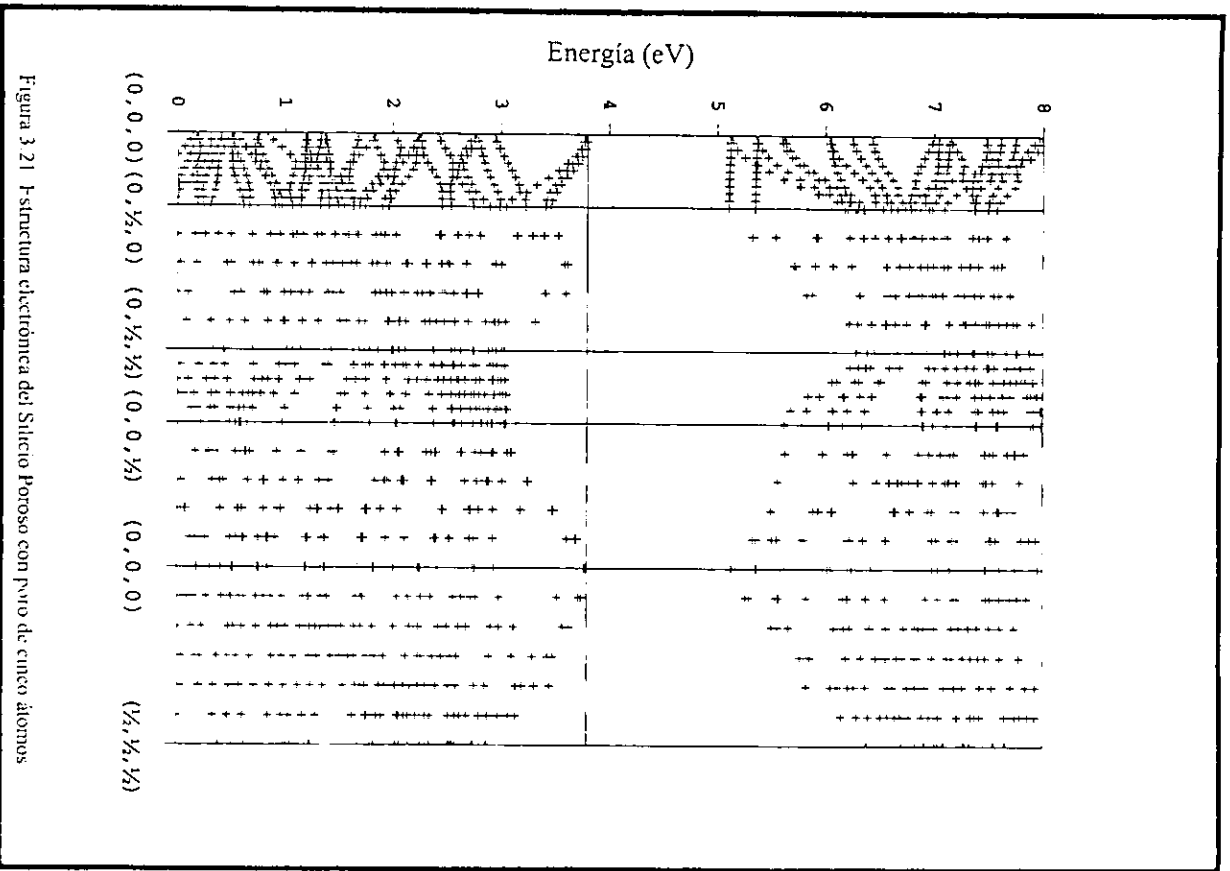


Figura 3.21 - Estructura electrónica del Silicio Poroso con cinco átomos

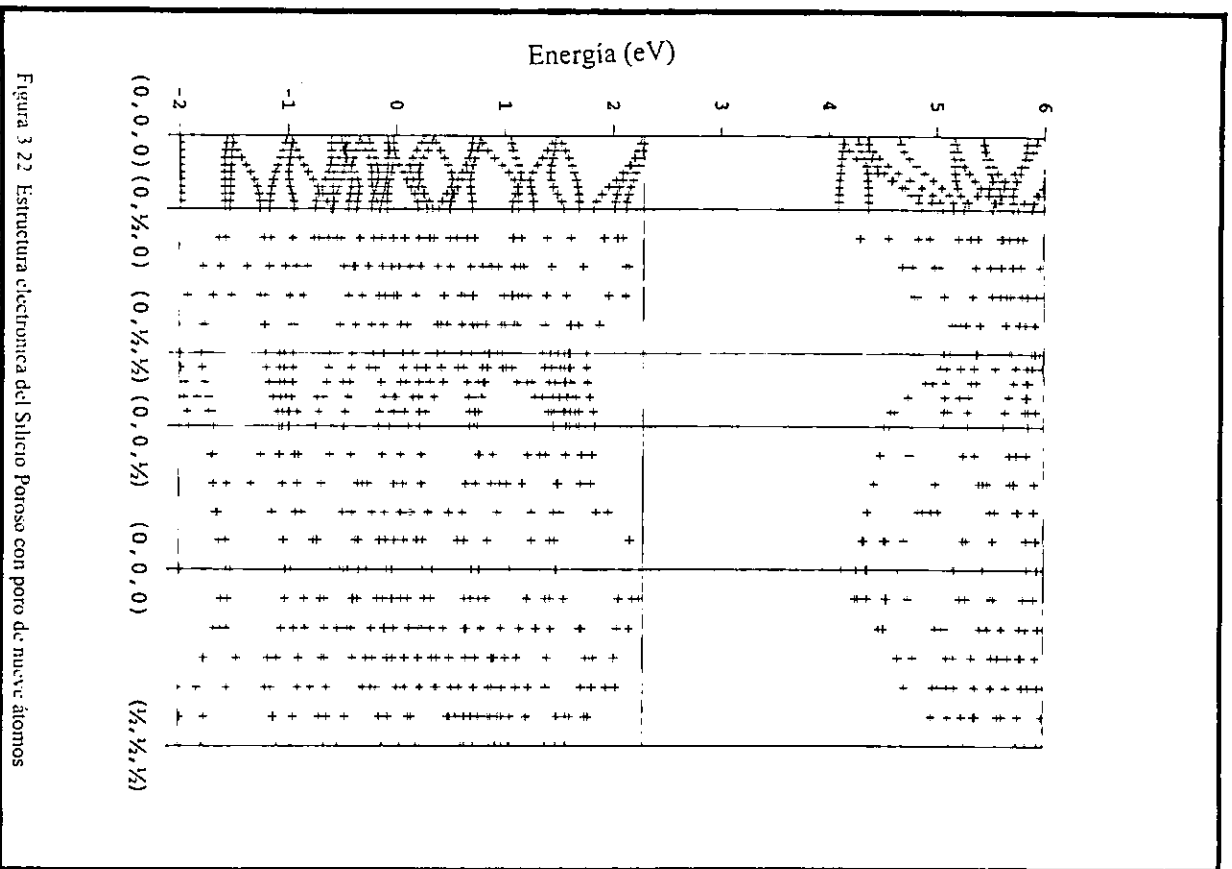


Figura 3.22 Estructura electrónica del Silicio Poroso con poro de nueve átomos

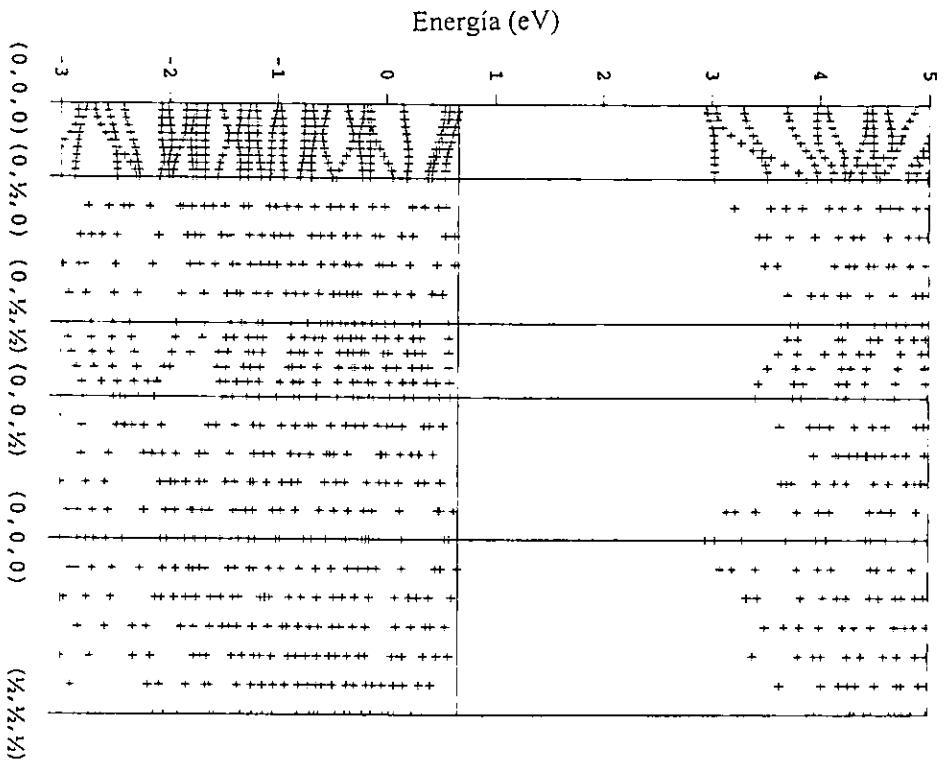


Figura 3.23 Estructura electrónica del Silicio Poroso con poro de trece átomos.

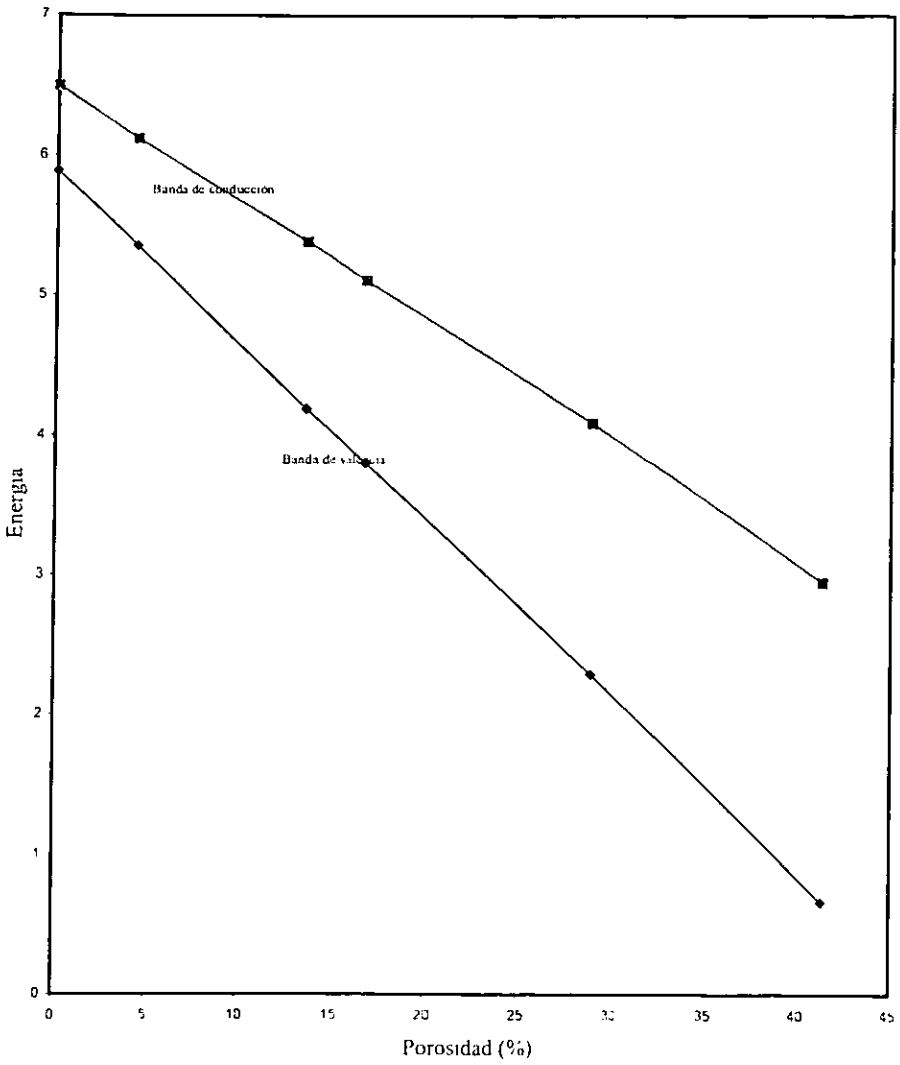


Figura 3.24 Gráfica de energía vs porosidad

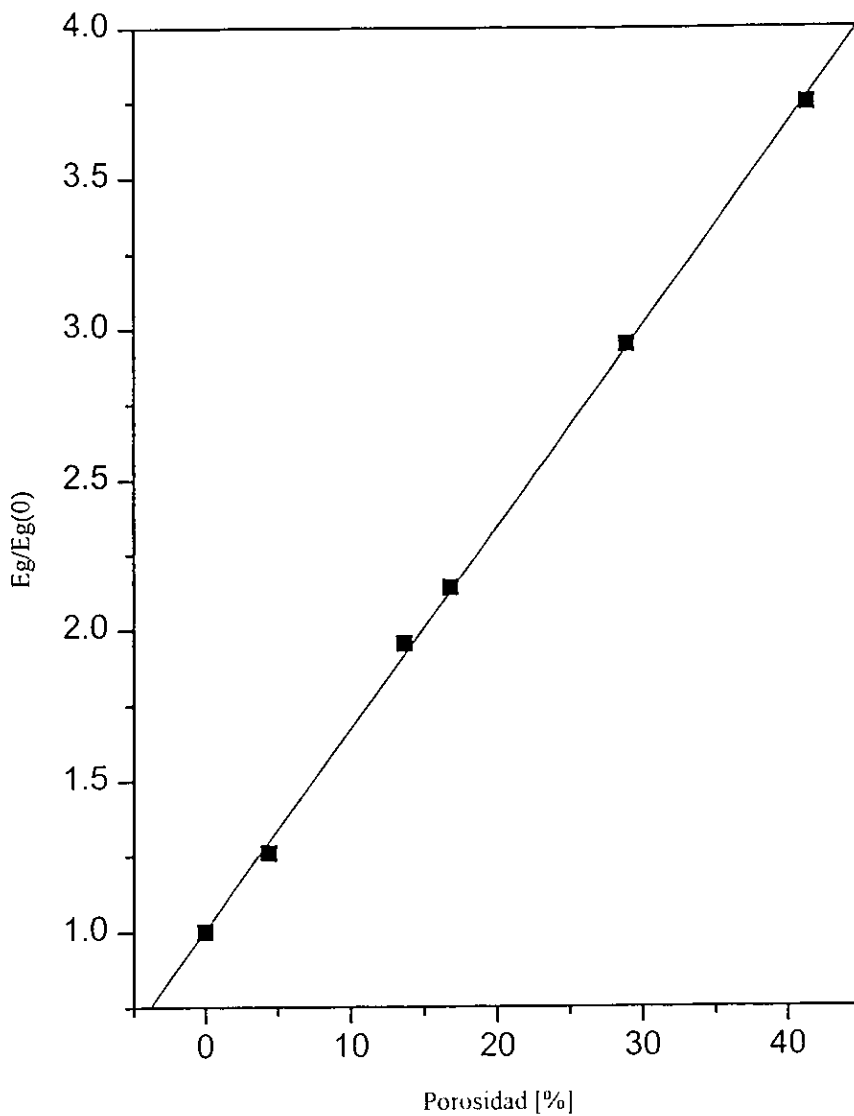


Figura 3.25. Gráfica de la brecha vs porosidad

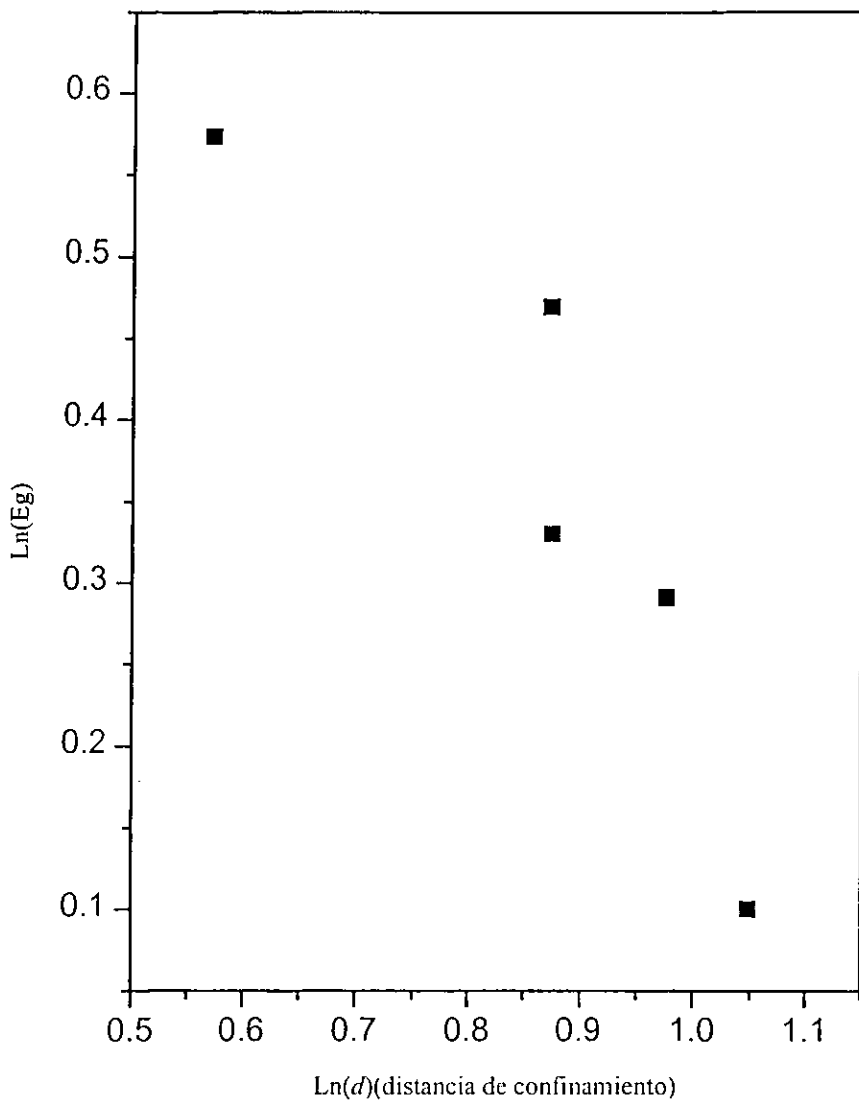


Fig. 3.26. Gráfica de $\ln(E_g)$ vs $\ln(\text{distancia de confinamiento})$.

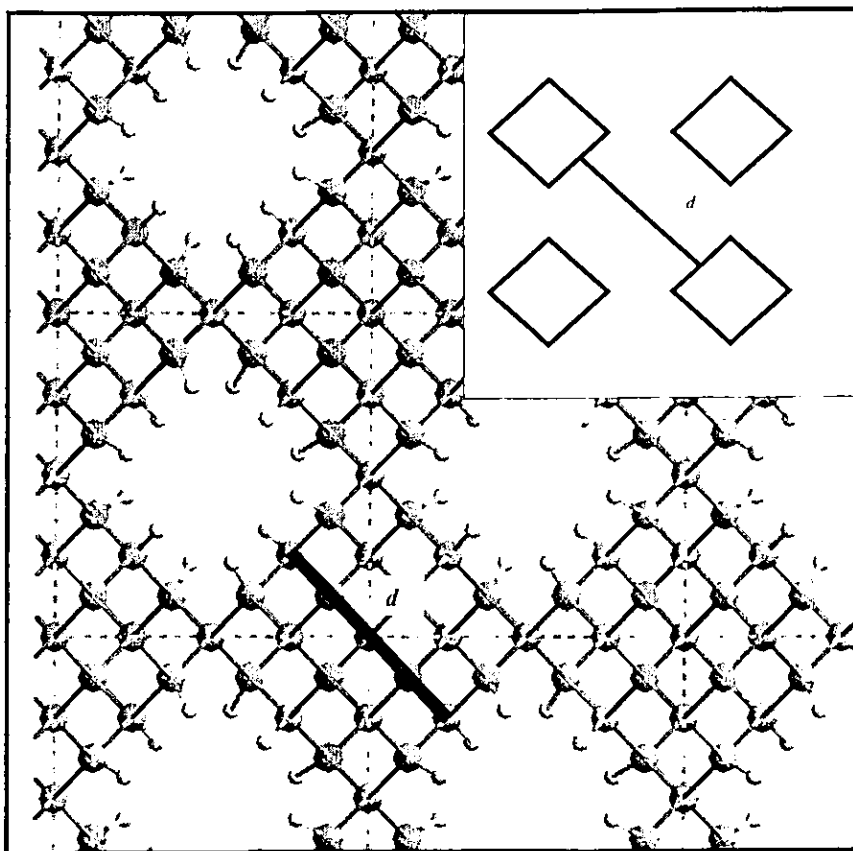


Figura 3.27 La distancia de confinamiento d se define como la diagonal entre poro y poro, arriba a la derecha un esquema de la misma.

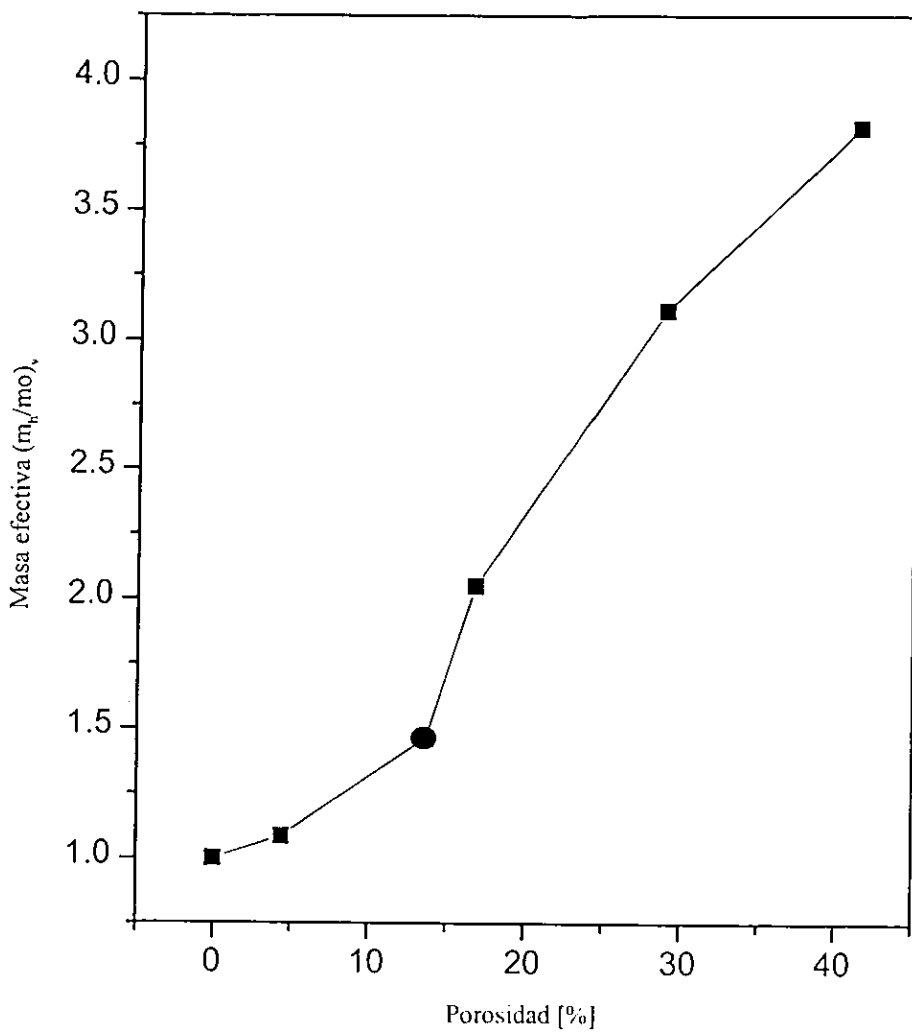


Figura 3.28. Gráfica de masa efectiva vs porosidad

distancia de confinamiento d como la diagonal entre poro y poro, como se muestra en el recuadro de la figura 3.27. La distribución de poros a esa concentración (16.8 % de porosidad) tiene otra geometría por lo que esa definición no se aplica, lo cual afecta los resultados en este trabajo. En general, tanto en los resultados experimentales [117] como en los teóricos[61] no se han obtenido resultados convincentes.

De forma experimental no se ha podido obtener una relación entre la brecha y las distancia de confinamiento, por las dificultades de medir con precisión en tres dimensiones el tamaño de las fibras. Además, por la inhomogeneidad en los tamaños de las mismas, no se obtiene una correlación entre los anchos de las fibras y los picos de luminiscencia obtenidos, que son el resultado de diferentes regiones de la muestra. En cuanto a los resultados teóricos, como se vio en primer capítulo, utilizando métodos como pseudopotencial empírico y amarre fuerte predicen una dependencia de $d^{1.39}$ de la energía [61]. Los resultados de cálculos teóricos utilizando datos experimentales muestran una dependencia complicada.

En cuanto a las masas efectivas estudiadas en este trabajo (masas efectivas pesadas de valencia) se encuentra que hay un incremento de ese valor conforme aumenta la porosidad. Primero ligeramente, en la porosidad de 4.4% apenas se observa un aumento, pero a porosidades de 16.8% se observa un incremento importante así como en las siguientes porosidades.

Hay que recordar que existe una muestra de morfología distinta, SiP4Hr, donde el poro no es central. Es importante recordar que no pertenece a la secuencia del poro "abriéndose", como el resto de las muestras, que intentan dar una perspectiva de por-Si cuando el poro se abre y aumenta la porosidad. En la gráfica de la figura 3.28 se muestra la relación de masas efectivas y porosidad, el punto encerrado en un círculo corresponde al valor de la muestra SiP4Hr, que presenta un comportamiento distinto del resto de las muestras.

Frente a los estudios experimentales los resultados parecen ser contradictorios pues esos reportan un aumento de la brecha, aumento de las masas efectivas y aparición de la luminiscencia a porosidades altas (más del 65%), mientras que en este caso, el aumento del valor de la masa efectiva aparece a porosidades del 16.8 %. De acuerdo a los estudios

teóricos se tiene este aumento de las masas efectivas a porosidades menores. Se considera que el aumento de la brecha y masas efectivas no sólo están en función de la porosidad, sino de la distancia de confinamiento.

En particular, se analiza la masa efectiva de valencia pesada, se encuentra un aumento inicial casi imperceptible a porosidades de 4.4%, pero ya a 16.8 % se observa un aumento notable. El análisis de la banda de conducción no se hizo, pues existe una variación en la condición de la brecha por rompimiento de la simetría, lo cual no permite hacer comparaciones entre las diferentes masas efectivas de los distintos modelos. Es posible que se vean efectos como el aumento de la brecha a porosidades menores que los experimentales porque las distancias de confinamiento son lo suficientemente pequeñas.

3.6 Conclusiones.

En este capítulo se han presentado los cálculos de la estructura electrónica y cambios estructurales cuando, en un modelo de supercelda para simular al silicio poroso, se permite la relajación de la superficie. Este estudio ha permitido compararlo con el llamado hilo cuántico y parece ser que es más adecuado considerar agujeros vacíos en una matriz de silicio que hilos de silicio rodeados por aire. El modelo de supercelda permite estudiar el efecto de la porosidad y la morfología del poro. Se observa además la importancia del número de hidrógenos saturando el poro. Se comprueba la importancia de la distancia de confinamiento, que según cada modelo varía en forma diferente con la porosidad.

Conclusiones

Las conclusiones en este trabajo son las siguientes:

1. Las herramientas computacionales permiten resolver mediante la metodología explicada sistemas complejos como sólidos, en este caso por-Si.
2. Mediante la simulación del por-Si como una supercelda donde los poros son columnas vacías, al relajar la superficie se obtiene por primera vez el aumento del parámetro de la red en los órdenes de magnitud reportados experimentalmente, mientras que el modelo de hilo cuántico no logra este aumento.
3. Se observa que el aumento del parámetro de la red no es linealmente proporcional a la porosidad, sino al número de átomos de hidrógeno que estén saturando la superficie.
4. En cuanto a propiedades electrónicas, se obtiene un aumento de la brecha energética lineal con respecto a la porosidad, como se observa experimentalmente.
5. Al relajar la superficie, la estructura electrónica sufre un importante cambio. Desde la porosidad de 4.4% se observa un aplanamiento de las bandas de conducción cercanas a la brecha y a porosidades mayores, de las de valencia. Aunque de forma más lenta, se observa el aplanamiento de las bandas profundas. De esta forma, a las porosidades más altas la estructura de bandas tiende a ser un conjunto de líneas horizontales.
6. La condición de brecha indirecta del c-Si original cambia en algunos casos a directa, debido a la ruptura de la simetría de algunas muestras.
7. En cuanto a las masas efectivas de valencia, se obtiene un incremento casi imperceptible a la porosidad de 4.4 %, mientras que en porosidades mayores se observa un incremento muy importante en este valor.

8. Al comparar las bandas de valencia y conducción se presenta un corrimiento de ambas, permitiendo un ensanchamiento de la brecha ya mencionado. Se observa un corrimiento más rápido en la banda de valencia que en las bandas de conducción.
9. En cuanto a la relación de la brecha-distancia de confinamiento se obtiene que E_d , con un valor de α muy cercano a -2 .
10. En general, los resultados obtenidos en este trabajo permiten entender propiedades que aún no se podían explicar, como por ejemplo, el aumento del parámetro de la red observado en el por-Si con respecto al del c-Si.
11. Se observa la importancia de la presencia del hidrógeno. Sería interesante extender este trabajo a la presencia de otros posibles saturadores, como oxígeno, y a cambios de morfología en los poros.

Referencias

- [1] A. Uhlir, *Bell. Syst. Tech. J.* **35**,(1956) 333
- [2] C. Pickering, M.J. Beale, J.D. Robbins, P.J. Pearson y R. Greef, *J. Phys. C, J. Appl. Phys.* **17**,(1984) 6535.
- [3] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990)1046.
- [4] V. Lehmann y U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1991) 856.
- [5] L. T. Canham *et al.*, *Proc.21 st International Conference on Physics of Semiconductors*, editado por P. Jiang y H. Z. Zang, Word Scientifics, Singapur (1993)1423.
- [6] D.R. Turner, *J.Electrochem. Soc.* **105** (1958) 402.
- [7] S. Nakajima,, K. Kato, *Rev. Electr. Commun. Lab.* **25** (1977)1039.
- [8] A. Richter, P. Steiner , F. Kozlowki, W. Lang. *IEEE Electron Devise Lett.* **12** (1991) 691.
- [9] L. Tsybeskov, S. Duttagupta, K. Hirschman, P. Fauchet. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 2059; K. Hirschman, L. Tsybeskov , S. Duttagupta. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **452** (1997)705.
- [10] C. Tsai, K.H Li, J. Campbell, A. Tasch. *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 2818.
- [11] P. Menna, G. Di Francia, V. La Ferrara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **37** (1995) 13.
- [12] J. Von Behren, K.B. Ücer, L.Tsybeskov, Ju V.Vandyshev y P.M. Fauchet, *J. Vac. Sci.* **B13**(1995)1225.
- [13] H. Föll, *Appl. Phys.* **A53**, (1991) 8.
- [14] G. Bomchil, Halimaoui, A. Sagnes, I.Badoz, P. A.Berbezier, I. Perret, P. Lambert, B. Vicent, G.Garchery, y L.Regolini. *App. Surf. Sci.* **65**, (1993) 394.
- [15] Smith, R.L. Collins, S.D. J. *Appl. Phys.* **71**(1992)R1.
- [16] D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, T. Baumbach, F. Rietord *Solid.State Comm.* **109**(1999) 1.
- [17] D. Buttard, D. Bellet y G. Dolino, *J..Appl. Phys.* **83**,No. 11(1998) 5814.
- [18] Jesús Eduardo Lugo, *Tesis doctoral*, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Morelos,(CIE), (1997).

- [19] V. Lehman y U.Göselc *Adv. Materials* 4 (1992)114.
- [20] L. T. Canham, A. G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dossier, T.I. Cox y T.P. Lynch, *Nature* 368(1994)133.
- [21] J. Von Behren, L.Tsybeskov y P.M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* 66(1995) 1663.
- [22] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew y A.G. Cullis. *J. Cryst. Growth*, 75 (1985)622.
- [23] R. L. Smith, S.F. Chuang y S.D. Collins, *J. Electron. Mater.* 17(1988)533.
- [24] V.Lehman y Göselc. *Appl. Phys. Lett*, 60(1992) 639.
- [25] D.R.Turner, *J. Electrochem Soc.*105(1958)402.
- [26] R. Memming y G. Schwandt. *Surf. Sci.* 4(1966)109.
- [27] V. Lehman y U. Göselc. *Appl. Phys. Lett*, 58(1993)856
- [28] Miguel Cruz, *Tesis doctoral(IIM)*, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México,26 (1999).
- [29] L. Tsybeskov, J. V. Vandyshev y P.M. Fauchet, *Phys. Rev.* B49(1994)7821.
- [30] P. Gupta, A.C. Dillon, A. S. Bracker y S. M. George, *Surf. Sci.*245(1991)360.
- [31] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B.K. Meyer, F. Koch y V. Lehman, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 943.
- [32] X. G. Zhang *J. Electrochem. Soc.* 138 No. 12(1991)3750.
- [33] H. Unno, K. Imai y S. Muramoto. *J. Electrochem. Soc.* 134(1987)645.
- [34] Leigh Canham (editor) *Properties of Porous Silicon* Datareviews EMIS Series No. 18, (INSPEC, London UK, 1997)
- [35] K.S.W. Sing et al *Pure Appl. Chem.*57,No.4 (1985)603.
- [36] M.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J.Uren, N.G. Chew y A.G. Cullis, *J. Cryst. Growth* 73 (1985)622.
- [37] H. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand y J.L. Ginoux *J. Electrochem. Soc.*134 (1987) 1994.
- [38] O. Teschke *Appl. Phys. Lett.*68 No.15 (1996) 2129.
- [39] J.P. Gonchond, A. Halimaoui, y K. Ogura *Microscopy of Semiconducting Materials*, edit. Por A. G. Cullis y N. J. Long IOP Publishing Ltd., Briston (1991)235.

- [40] T. George, M.S. Anderson, W.T. Picke, T. L. Lin, R.W. Fathauer, K.H. Jung, y D.I. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2359.
- [41] L.T.Canham, a.G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dosser, T.I. Cox y T.P. Lynch *Nature* **368** (1994) 133.
- [42] V. Lehman, F. Hofmann, F. Möller y U. Grüning, *Thin Solid Films* **255** (1995) 20.
- [43] G. Bomchil, A. Halimaoui, y R. Herino *Microelectronic engineering* **8** (1988) 293.
- [44] D. Buttard, D. Bellct, y G. Dolino *J. Appl. Phys.* **83**, No. 11(1998)5814.
- [45] M. Binder, T. Edelman, T.H. Metzger, G. Goerigk, J. Peisl *Thin Solid Film* **276** (1996) 65.
- [46] H. Sugiyama y O. Nittono, *J. Cryst. Growth* **103**(1990)156.
- [47] Ulrike Grüning y Arthur Yelon *Thin Solid Films* **255** (1995) 135
- [48] Gerardo Dolino y Daniel Bellet *Thin Solid Film* **255** (1995)132
- [49] K. Barla, G. Bomchil, R.Herino, J.C. Pfister y J. Baruchel *J. Cryst. Growth* **68** (1984) 727.
- [50] T.H. Metzger, M. Binder y J. Peisl (1997) *Propiedades of Porous Silicon*, Editado por Leigh Canham.IEEemis Datareviews No. 18, p.116.
- [51] P. M. Fauchet, L Tsybeskov, S.P. Duttagupsa, K.D.Hirschman *Thin Solid Films* **297** (1997) 254.
- [52] G. Mauckener, W. Rebitzer, K. Thomke y R. Sauer *Solid State Commun* **91** (1994) 717.
- [53] L. Dorigoni, O. Bisi, F. Bernardini, S. Ossicini *Phys. Rev. B***53**(1996) 4557
- [54] H. Mizuno, H. Koyama, N. Koshida *Appl. Phys. Lett* **69** (1996) 3779.
- [55] P. D.J. Calcott, K. J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead *J. Phys. Condens. Matter.* **5** (1993) L91.
- [56] Y. Suda, K. Obata y N. Koshida *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998) 3559
- [57] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7^a edición (John Wiley & Sons Inc.,1996) 254.
- [58] M. Cruz, M.R. Beltran, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez y Y. G. Rubo *Phys. Rev. B* **59** (1999).
- [59] F. Buda, J. Kohanoff y M. Paricello *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992)1272.
- [60] A. M. Saitta, F. Buda, G. Fiumara, P.V.Giaquinta *Phys. Rev. B* **53** (1996)1446.

- [61] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin *Thin Solid Films* **255** (1995)27
- [62] M. Hybertsen, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994)1514.
- [63] Z. Sui, P.P. Leong, I.P. Herman, G.S. Higashi, H. Temkin *Appl. Phys. Lett.* **60** No.17 (1992)2086.
- [64] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov, V. Gavrilenko, *Mater. Res. Symp. Proc.* **283** (1993) 97.
- [65] L. T. Canham, A.G. Cullis, C. Pickering, O.D.Dosser, T.I.Cox y T.P. Lynch, *Nature* **368** (1994) 133.
- [66] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J.Weber y M. Cardona, *Solid State Commun.* **81** (1992) 307.
- [67] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Hoch y V. Lehman, *Appl. Phys. Lett.* **61**,(1992) 307.
- [68] T. Wadayama, S. Yamamoto y A. Hatta, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1983.
- [69] A. Anedda, G.L. McLendon, L. Tsybeskov y P.M. Fauchet, *Appl.Phys. Lett.* **66** (1995)3669.
- [70] A. Kux, D. Kovalev y F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995)49.
- [71] C.C. Matthai, J.L. Gavartin, A.A. Cafolla, *Thin Solid Films* **255** (1995) 174.
- [72] W.A.Harrison *Phys. Rev B* **10**, (1974)1515.
- [73] S. Y Ren. y W.A Harrison. *Phys. Rev B* **23** (1981)762
- [74] T Hoshino. y K. Susuki *Prog. Theor. Phys.* **57** (1975) Suppl. 87.
- [75] Y. Li y P.J. Lin-Chung *Phys. Rev. B* **27** (1983) 3465.
- [76] A.Kobayashi, O.F. Sankey, S.M. Volz y J.D. Dow, *Phys. Rev B* **28** (1983) 935.
- [77] M.L.Cohn y T.K.Bregssstresser *Phys. Rev.* **141** (1966) 789.
- [78] J.P. McKelvey, *Física del Estado Sólido*, Ed. Limusa (1976).
- [79] F. Herman y J. Callaway, *Phys. Rev.* **89** (1953) 518.
- [80] D.J. Stuke y R.N. Enwema, *Phys. Rev. B1* (1970) 1635
- [81] Ming-Fu Li, *Modern, Semiconductor Quantum Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.,(1994)21.
- [82] D.R. Hamann, M. Schluter y C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494.
- [83] Robert S. Mulliken *Science* **157** No. 3784(1967) 13.
- [84] C.S. Wang y B.M. Klein, *Phys. Rev. B24* (1981) 3393.

- [85] S.G. Louie, *Phys. Rev B* **22**(1980) 1933.
- [86] D.R. Hamann, *Phys. Rev Lett.* **42** (1979) 662.
- [87] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias y J.D. Joannopoulos.*Rev. Mod. Phys.* **64**, No. 4 (1992) 4013.
- [88] Neil W. Ashcroft y N. David Mermin *Solid State Physics*. Holt-Saunders International Editions (1976)p.331.
- [89] J.C. Slater *Phys. Rev* **81** (1951)385.
- [90] C.C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** No.2 (1951) 69.
- [91] A.L. Fetter y J.D. Walecka *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (Mc Graw-Hill, Nueva York, 1971)p. 121
- [92] J.C. Slater *Phys. Rev* **91** (1953)528.
- [93] Ming-Fu Li, *Modern Semiconductor Quantum Physics*, World Scientific Publishing co. Pte. Ltd.,(1994)p21.
- [94] E.S. Kryachko y E.V. Ludena, *Energy Density Funtional Theory of Many-Electron Systems* (1990).
- [95] R.G. Parr y W. Yang, *Density-Funtional Theory of Atoms y Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [96] P. Hoberberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** No. 3 B (1964) 864.
- [97] W. Kohn y L.J. Sham *Phys. Rev. A* **140**, (1965) 1133.
- [98] G.P. Francis y M.C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter* **17** (1990) 1643.
- [99] J.P. Perdew, y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
- [100] John P. Perdew *Phys. Rev. B* **33**, (1986) 8822.
- [101] Chengteh Lee, Weitao Yang y Robert G. Parr, *Phys. Rev B* **37** (1988) 785.
- [102] A.D.Becke, *Phys. Rev. A* **38**, (1988) 3098.
- [103] J.C. Phillips, *Phys. Rev.* **112** (1958) 685.
- [104] M.L. Cohen y V. Heine, *Solid State Physics* Vol.24,(1970) p. 37.
- [105] Michael Schüler y Lu Jeu Sham *Physics Today*, (febrero 1982)36
- [106] M.L. Cohen, *Phys. Today* (julio 1979) 40.
- [107] N.Trouillier y J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.
- [108] T. Starkloff y J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 5212.
- [109] G.B.Bachelet, D.R. Hamann y M. Schlüler, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 4199.

- [110] G.A. Baraff y M.A. Schluter, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 4965.
- [111] P.P. Ewald *Ann. Phys.* **64** (Leipzig, 1921) 253.
- [112] Cerius² *User Guide*, Month 1994. San Diego: *Molecular Simulation Inc.*, (1997).
- [113] J.D. Pack y H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **16** No.4, (1977) 1748.
- [114] N. Troullier y Jose Luis Martins *Phys. Rev B* **43**, No. 3 (1991) 1993.
- [115] J.E. Lugo, J.A. del Rio y J. Tagüeña-Martínez, *J. Appl. Phys.* **81**(1997) 1923.
- [116] M. Cruz, C. Wang, M.R. Beltran y J. Tagüeña-Martínez, *Phys. Rev. B* **53**, N. 7, (1996) 3827.
- [117] S. Schupplet et al. *Phys. Rev. B* **52** (1995) 4910.