

00323

71



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR
DE SILICIO AMORFO POROSO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F I S I C A
P R E S E N T A :
EMILYE ROSAS LANDA LOUSTAU

DIRECTOR DE TESIS DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE

2003

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

PAGINACION DISCONTINUA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo académico.
NOMBRE: Emilye Rosas Landa Loustau
FECHA: 17 de Octubre de 2003
FIRMA: [Signature]

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FÍSICA

TESIS

"Simulación por dinámica molecular de silicio amorfo poroso"

Presenta

Emilye Rosas Landa Loustau

México, D.F., octubre del 2003.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA

Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a Usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Simulación por Dinámica Molecular de Silicio Amorfo Poroso"

realizado por Emilye Rosas Landa Loustau con número de cuenta 9323736-5

quién cubrió los créditos de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

Propietario

Dr. Luis Fernando Magaña Solís

Propietario

Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez

Suplente

Dr. Armando Ortiz Rebollo

Suplente

Dr. Alexander Valladares McNelis

Consejo Departamental de



Patricia Goldstein Menache

Dra. Patricia Goldstein Menache

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

C

*A mis padres y a mi hermana,
Catherine Loustau LaBourdette,
Raúl Rosas Landa Vilchis
Y
Sabyne Rosas Landa Loustau*

A mi querida universidad.

E

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a mis padres y hermana por el apoyo y por el amor que me brindan.

A mi muy querida universidad, de la que aprendí muchísimo y gracias a la cual descubrí mi pasión por la física y la esgrima.

Agradezco a mi asesor el Dr. Ariel Valladares Clemente por su infinita paciencia e inteligente discusión, además de todas las porras, para el feliz término de mi tesis y de mis otros proyectos.

Al Dr. Fernando Álvarez Ramírez, Dra. Renela Valladares Mc Nelis y Dr. Alexander Valladares Mc Nelis por sus ideas y colaboración.

La DGAPA-UNAM apoyó este trabajo a través del proyecto IN100500.

La DGSCA-UNAM nos proporcionó el tiempo de cómputo necesario para realizar las simulaciones con FAST STRUCTURE.

F

ÍNDICE

	Pág.
Introducción.....	1
 CAPÍTULO I. EL SILICIO	
1.1 Silicio cristalino.....	3
1.2 Silicio poroso.....	16
1.3 Silicio amorfo.....	19
 CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR	
II.1 Fundamentos de la dinámica molecular.....	24
II.2 Funcionales de la densidad.....	30
 CAPÍTULO III. LA SIMULACIÓN DE SILICIO AMORFO POROSO (<i>ap-Si</i>)	
III.1 Parámetros de la simulación del silicio amorfo poroso.....	36
III.2 Estructura del silicio amorfo poroso.....	38
III.3 Brecha óptica del silicio amorfo poroso.....	43
III.4 Análisis de Resultados.....	49
 CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.....	
Bibliografía.....	52

ÍNDICE DE TABLAS.

No.	Contenido	Página
1	Clasificación de las muestras porosas de acuerdo al tamaño de sus poros.	17
2	Parámetros para el proceso de relajación de las muestras generadas.	37
3	Pasos en el proceso de amortización de las muestras.	38
4	Posición del primer pico en las funciones de distribución radial de las muestras generadas.	42
5	Valores de las brechas ópticas de las muestras generadas.	48

ÍNDICE DE FIGURAS.

No	Contenido	Página
1	Posiciones atómicas en la celda tipo diamante.	4
2	Enlaces tetraédricos en la estructura tipo diamante.	4
3	Primera zona de Brillouin de la red recíproca en una red fcc.	5
4	Celda primitiva del silicio y celda de la simulación.	5
5	Función de correlación de pares atómicos para el silicio cristalino.	6
6	Función de distribución radial típica para materiales amorfos.	7
7	Distancia a primeros y segundos vecinos y ángulo diedral del silicio.	8
8	Esquema de bandas para aislantes, metales y semiconductores cristalinos.	8
9	Energía de un electrón en libertad y en una red monoatómica lineal.	10
10	Energía potencial de un electrón en el campo de una red iónica lineal.	12
11	Densidad de estados electrónicos del silicio.	14
12	Estructura de bandas electrónicas del silicio.	15
13	Fotografías de microscopía electrónica de silicio poroso.	17
14	Patrones de difracción de silicio poroso.	18
15	Función de distribución radial simulada del silicio amorfo puro.	21
16	Densidad de estados para un cristal perfecto y con impurezas.	23
17	Condiciones periódicas de la frontera en dinámica molecular.	28
18-23	Funciones de distribución radial de las muestras generadas.	39-42
24	Proceso para calcular la brecha óptica.	44
25-30	Brechas ópticas de las muestras generadas.	45-48
31	Comportamiento de la brecha óptica de las muestras generadas.	48

RESUMEN

En esta tesis se generó una muestra de silicio amorfo poroso (*ap-Si*) a partir de una simulación por dinámica molecular utilizando métodos *ab initio*.

Esencialmente, se partió de una estructura cristalina de silicio de 216 átomos a la que se le cavó un poro de alrededor de 13 Å de diámetro, posteriormente se le relajó para obtener su estructura de mínima energía.

Se aplicó el proceso de amorfización y relajación a la muestra mencionada en el párrafo anterior para finalmente generar la estructura *ap-Si*.

Las estructuras fueron diseñadas en la interfaz CERIOUS 2 y con el código Fast Structure, se simularon las muestras en la supercomputadora ORIGIN2000, llamada Berenice, en la UNAM.

Como resultado de la simulación de la muestra *ap-Si*, se obtuvo información de su función de distribución radial y brecha óptica.

La distancia interatómica entre primeros vecinos del silicio amorfo poroso fue de 2.55 Å, 8.5 % mayor con respecto a la del silicio amorfo puro y silicio cristalino.

La brecha óptica calculada para el silicio amorfo poroso fue de 0.58 eV que es considerablemente menor que las brechas ópticas obtenidas experimentalmente para el silicio cristalino, amorfo puro o poroso hidrogenados. Sin embargo, la brecha del *ap-Si* coincide con el valor reportado [1] para la simulación por dinámica molecular con métodos *ab initio* del silicio amorfo puro.

INTRODUCCIÓN

El objetivo de la presente investigación es generar una muestra de silicio amorfo poroso y conocer su estructura, a partir de métodos *ab initio* de la dinámica molecular y estudiar algunas de sus propiedades electrónicas y ópticas.

El descubrimiento y el uso de nuevos materiales a lo largo de la historia han determinado, en gran medida, el desarrollo tecnológico de la sociedad. Es por lo anterior que la búsqueda de nuevos y mejores materiales se justifica. Mi tesis además de sumarse a esta búsqueda, ampliará los conocimientos que hasta ahora se tienen sobre el silicio amorfo poroso. Quiero remarcar que los trabajos sobre silicio amorfo poroso que se encuentran en la literatura, son principalmente experimentales y muy pocos de carácter teórico. No existe hasta el momento ningún trabajo publicado acerca de simulaciones por métodos *ab initio* de la estructura del silicio amorfo poroso utilizando dinámica molecular.

Por otra parte, son muchas las referencias que uno puede encontrar, ya sean teóricas, experimentales ó simulacionales sobre silicio cristalino, amorfo ó poroso. Estos trabajos servirán como guía en el análisis de resultados. Obviamente, como no se refieren al silicio amorfo poroso de manera concreta, no servirán como patrones de comparación directos.

La presente tesis se basa en procesos computacionales desarrollados en el IIM de la UNAM para la simulación de silicio amorfo, investigación concluida en febrero del 2002 por el Dr. Ariel Valladares Clemente y el Dr. Fernando Álvarez Ramírez, [1]. La interfaz computacional que se usa para las simulaciones es la Cerius2 específicamente, con su código FAST STRUCTURE.

La herramienta que se usará para generar la estructura del silicio amorfo poroso será la técnica *ab initio* de la dinámica molecular, basada en la funcional de Harris. Dentro de las propiedades electrónicas y ópticas de la muestra de silicio amorfo poroso, se calcula su brecha óptica acudiendo a un método similar al método experimental de Tauc.

Aunque se construyeron cerca de 40 muestras de silicio poroso en el período de la investigación, son sólo 6 las que se presentan y analizan en esta tesis. El resto de las muestras fueron construidas por haberse encontrado aspectos interesantes del material y que requerían ser estudiadas con mayor detalle pero que escapaban al objetivo de la tesis. Así, las casi 34 muestras que restan siguen siendo estudiadas por el grupo que comanda el Dr. Ariel Valladares Clemente en el Departamento de Materia Condensada del IIM de la UNAM.

INTRODUCCIÓN

Tomando como referencia los resultados sobre silicio amorfo puro reportados, [1], las hipótesis sobre las que se apoya esta tesis son las siguientes:

- a) Si en el silicio amorfo puro (*a-Si*) los primeros vecinos se hallan a una distancia de 2.35 Å, entonces al cavar por lo menos un poro en la muestra, y llevarla a su estructura de mínima energía, los átomos de silicio restantes tenderían a llenar el hueco y así, la distancia entre los primeros vecinos en la muestra de silicio amorfo poroso (*ap-Si*) debería de ser mayor a 2.35 Å.
- b) De acuerdo a [2], la brecha óptica de una muestra de silicio poroso aumenta conforme la porosidad de la misma se incrementa. Considerando lo anterior y que además el estudio de la brecha óptica para el silicio poroso resulta complicado por el gran número de estructuras que se pueden generar con una misma porosidad, se obtendrá el valor de la brecha óptica para la muestra de silicio amorfo poroso.

En el primer capítulo se estudiarán algunas de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del silicio en sus diversas fases, como la cristalina, la amorfa y la porosa, mientras que en el segundo capítulo se explicarán las bases teóricas del código y los parámetros de la simulación. Los resultados de las simulaciones de las muestras de silicio amorfo poroso aparecen en el capítulo tercero y serán analizadas en función de las propiedades estudiadas en el primer capítulo. Por último, las conclusiones, capítulo 4, reúnen las características de las muestras y de nuestros resultados.

CAPÍTULO I. EL SILICIO

El silicio fue descubierto por Jóns Jacob Berzelius en Suecia en 1824; su nombre proviene del latín *silicis* que significa pedernal. Cuenta con una densidad en el estado sólido de 2330 kg/m^3 , un volumen molar de 12.03 cm^3 y una temperatura de fusión de 1687 K .

Es un elemento del grupo IV de la tabla periódica que destaca por su importancia tecnológica como semiconductor. El silicio está presente en el sol y en las estrellas y es componente principal en una clase especial de meteoritos, llamada aerolitos. El 25.7 % del peso de la corteza terrestre se debe al silicio y ocupa el segundo lugar en abundancia, después del oxígeno. El silicio es necesario para la vida de las plantas y de los animales; sin embargo, la exposición prolongada a polvo de silicatos puede producir la silicosis. El silicio puro transmite el 95 % de la radiación y se le ha usado para la fabricación de láseres con luz coherente de 456 nm . Con silicio dopado con boro, galio, fósforo o arsénico se producen transistores, celdas solares, rectificadores y otros dispositivos electrónicos. El silicio también se usa en los circuitos integrados de computadoras, como lubricantes, para fabricar concreto y tabiques y en la medicina, en implantes de silicón, entre otras cosas.

La masa atómica del silicio es de 28.086 u.m.a. , tiene un número atómico de 14 y su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, en donde los $1s^2 2s^2 2p^6$ son los electrones de la coraza (core).

I.1 EL SILICIO CRISTALINO

Generalidades [3].- El silicio cristalino tiene estructura tipo diamante; es decir, una estructura tipo cúbica centrada en las caras, fcc. La base primitiva (donde entendemos base como el conjunto de átomos asociados a un punto de la red, que al ser trasladados a lo largo de cada dirección pueden reproducir la totalidad del material) tiene dos átomos idénticos en (000) y en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ asociados con cada punto de la red fcc, como se ve en la figura 1.

Así, el cubo convencional contiene ocho átomos. No existe ningún procedimiento para seleccionar la celda primitiva de tal forma que la base del diamante contenga sólo un átomo. Los enlaces tetraédricos característicos de la estructura del diamante se indican en la figura 2. Cada átomo tiene cuatro vecinos próximos y 12 segundos vecinos. La estructura tipo diamante es un ejemplo del enlace covalente direccional típico de los elementos del grupo IV de la Tabla Periódica.

El carbono, el silicio, el germanio y el estaño pueden cristalizar en la estructura tipo diamante con constantes de red $a = 3.56, 5.43, 5.65$ y 6.46 \AA , respectivamente. Indicamos por a la arista de la celda cúbica convencional.

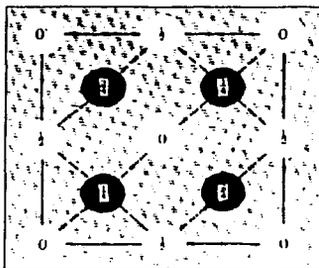


Fig.1 Posiciones atómicas en la celda cúbica de la estructura tipo diamante proyectada sobre una cara del cubo. Las fracciones indican la altura sobre la base en unidades de una arista del cubo. Los puntos en 0 y $\frac{1}{2}$ son de la red cúbica centrada en las caras; los situados en $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ están sobre una red semejante pero desplazada a lo largo de la diagonal principal $\frac{1}{4}$ de su longitud.

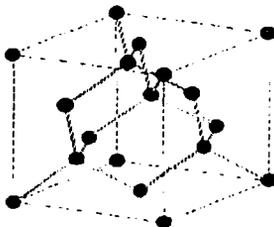


Fig.2 Enlaces tetraédricos en la estructura tipo diamante.

En la figura 3 se muestra la primera zona de Brillouin de la red recíproca de una red cúbica centrada en las caras, fcc. Se sabe que la red recíproca de una fcc es una red cúbica centrada en el cuerpo, bcc, y para obtener la primera zona de Brillouin se procede de la siguiente manera: del centro de la zona, llamado Γ , se trazan rayos que unen este punto con todos los puntos vecinos y se bisectan con planos perpendiculares a los rayos. El volumen encerrado por estos planos que contenga a Γ , es la primera zona de Brillouin.

El silicio, como varios de los elementos del grupo IV de la Tabla Periódica, forman estructuras cristalinas en las cuales cada átomo se encuentra tetraédricamente enlazado y que se conocen como estructuras del tipo diamante; ver figura 2. En la figura 4 se muestra la celda cúbica utilizada en las simulaciones realizadas por el

grupo de investigación en el que desarrollé mi tesis, la cuál contiene varias celdas primitivas del silicio.

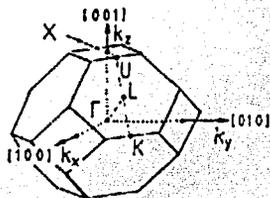


Fig. 3. Primera zona de Brillouin de la red recíproca de una red fcc [3].

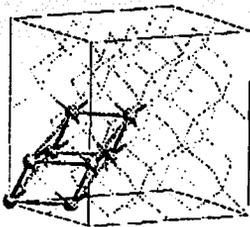


Fig. 4 Relación entre la celda primitiva del silicio (en tinta oscura) y la celda cúbica de simulación. Ambas generan la estructura tipo diamante del silicio [1].

Topología atómica.- Para determinar la estructura tridimensional de un material cristalino, nos apoyamos en su estructura atómica. A la representación unidimensional de su estructura atómica se le llama función de distribución radial. Es común en la literatura referirse a la función, $J(r)$, que se define como el número de átomos que se encuentran a una distancia entre r y $r + dr$ del centro de un átomo dado:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r),$$

donde a la $\rho(r)$ se le conoce como la función de correlación de pares atómicos; su primer máximo se da a la distancia promedio de primeros vecinos (r_1) y tiende al valor de la densidad del material ρ_0 para distancias grandes. Sin embargo, a lo largo de esta investigación me voy a referir a la $g(r)$ de una muestra como su **función de**

distribución radial (FDR), donde la $g(r)$ se interpreta como la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia r de otro átomo cualquiera del material. La $g(r)$ es una función adimensional dada por:

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0$$

Como esta función refleja las cualidades estructurales de la muestra, independientemente de su densidad, es muy útil en el estudio de los materiales amorfos, pues la densidad de éstos depende en gran medida de su modo de preparación. Se trata entonces de establecer un conjunto de parámetros con base en el cuál se puedan comparar las muestras de silicio involucradas en el proyecto; es decir, la muestra cristalina, las porosas, las amorfas, y finalmente las porosas-amorfas. La $g(r)$ es uno de estos parámetros.

En la figura 5 se muestra como se distribuyen los vecinos alrededor de un cierto átomo en la estructura cristalina tipo diamante; esto es, se muestra la función de correlación de pares atómicos para la estructura cristalina. La distancia promedio en los enlaces Si-Si cristalino entre primeros vecinos es de 2.3516 Å, el segundo pico se encuentra a una distancia de 3.8401 Å y el tercer pico a una distancia de 4.5029 Å.

La figura 6 muestra la FDR típica de los elementos del grupo IV en su fase amorfa. A partir de la FDR es posible determinar algunas propiedades promedio del material amorfo; por ejemplo, las distancias interatómicas más probables en el ensamble. Para sistemas monoatómicos, la distancia más probable entre primeros vecinos corresponde al máximo del primer pico de la FDR, mientras que para sistemas poliatómicos los picos de cada función de distribución radial parcial, g_{ij} , dan la probabilidad de encontrar un átomo de la especie j alrededor de cualquier átomo de la especie i .

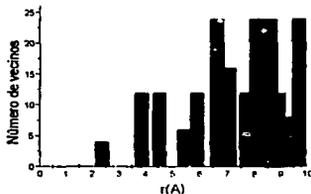


Fig. 5. Función de correlación de pares atómicos de una muestra cristalina con 216 átomos. El primer pico se encuentra a una distancia de 2.3516 Å, el segundo pico se encuentra a una distancia de 3.8401 Å y el tercer pico a una distancia de 4.5029 Å.

Otro parámetro del material, que se obtiene de la FDR es el **ángulo plano promedio** (θ) entre los enlaces de un átomo con sus vecinos próximos, suponiendo enlaces simétricos. El ángulo plano θ se calcula como: $\theta = 2\text{sen}^{-1}(r_2/2r_1)$ donde r_1 y r_2 son la distancia a primeros y segundos vecinos respectivamente. Para una muestra de silicio cristalino el ángulo plano es de $109^\circ 28.27'$ o 109.4712° [1].

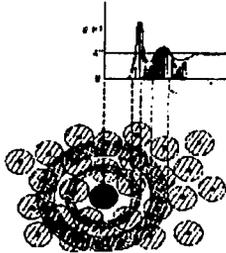


Fig. 6. Función de Distribución Radial típica para materiales amorfos[1].

Existen otros parámetros, como los **ángulos diedrales**, que aunque no se calculan directamente de la FDR nos dan información sobre la estructura de la muestra. Los ángulos diedrales o torsiones se definen como los existentes entre las proyecciones de las posiciones de dos átomos, unidos a otros dos, sobre un plano perpendicular a un enlace entre estos dos últimos, y nos orientan sobre la estructura de la muestra a una distancia correspondiente a terceros vecinos.

Las posiciones de los tres primeros picos de la FDR determinan el ángulo diedral promedio. Variaciones en su distribución se encuentran estrechamente relacionadas con los cambios en la FDR. Para el caso del silicio cristalino la distribución de ángulos diedrales sólo puede tomar los valores de $\pm 60^\circ$ y $\pm 180^\circ$ [2].

La **distribución de anillos** en el material es otro parámetro más a considerar. En el caso del silicio cristalino únicamente existen anillos de seis átomos, pero en las fases amorfas aparecen anillos de menos y de más de seis átomos, hecho que modifica notoriamente las propiedades electrónicas de la muestra¹.

¹ Propiedades topológicas, electrónicas y ópticas de silicio amorfo puro y contaminado. Tesis de doctorado presentada por Fernando Álvarez Ramírez. UNAM. Abril del 2002.

$$\theta = 2 \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{r_2}{2r_1} \right)$$

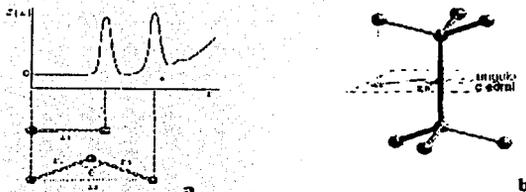


Fig. 7. a) Determinación de la distancia a primeros y segundos vecinos, r_1 y r_2 , así como del ángulo plano θ a partir de la FDR. b) Forma en que se define el ángulo diedral [1].

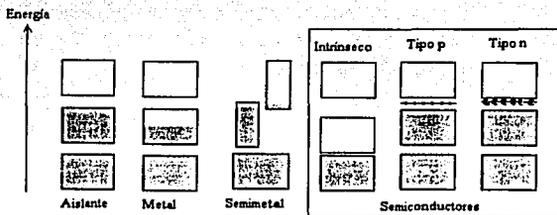


Fig. 8. Esquemas de la ocupación electrónica de las bandas permitidas de energía correspondientes a aislantes, metales, semimetales y semiconductores (intrínseco, tipo p, tipo n) cristalinos a temperatura 0 K. La dimensión vertical de las cajas indica las regiones de energía permitida; las zonas sombreadas indican las regiones ocupadas por electrones.

Propiedades electrónicas y ópticas [3].- La diferencia entre un buen conductor y un buen aislante es muy notable. La resistividad eléctrica de un metal puro puede ser tan baja como 10^{-10} ohm-cm a la temperatura de 1 K, aparte de la posibilidad de la superconductividad. La resistividad de un buen aislante puede ser tan alta como 10^{22}

ohm-cm. Este intervalo de 10^{32} puede que sea el más amplio entre todas las propiedades físicas comunes de los sólidos.

Todo sólido contiene electrones. La cuestión importante por lo que se refiere a la conductividad eléctrica es cómo responden los electrones a un campo eléctrico aplicado. Los electrones en los cristales están repartidos en bandas de energía (Fig. 8) separadas por regiones de energía en las que existen estados electrónicos prohibidos para los electrones. A estas regiones se les denominan bandas prohibidas o bandas de energía prohibida y son el resultado de la interacción de las ondas de los electrones de conducción con los núcleos iónicos periódicos del cristal.

El cristal se comporta como un aislante si las bandas permitidas de energía están totalmente llenas o totalmente vacías, porque entonces no hay ningún electrón que pueda moverse bajo la acción de un campo eléctrico sin ser antes promovido a través de una banda prohibida, que en general son muy grandes, del orden de varios electrón volts, eV. El cristal se comporta como un metal si una o más bandas están parcialmente llenas (del orden del 10 al 90 %). El cristal es un semiconductor o un semimetal si una o dos bandas están ligeramente llenas o ligeramente vacías. En un semimetal una banda está casi llena y la otra está casi vacía en el cero absoluto, pero un semiconductor puro (como el silicio) se transforma en un aislante en el cero absoluto. De los dos semiconductores de la figura 8, el de la izquierda está a una temperatura finita, con algunos portadores excitados térmicamente, el otro semiconductor tienen un déficit de electrones debido a impurezas, y el semiconductor de la derecha tiene un exceso de electrones por contaminación de impurezas donadoras.

Tanto en los semiconductores tipo-p como en los de tipo-n se reduce eficazmente la brecha energética entre las bandas de valencia y de conducción, de modo que sólo se requiere de una pequeña cantidad de energía para excitar a los electrones. Por lo común, la conductividad de un semiconductor se incrementa en un factor de 100 000 por la presencia de átomos de impurezas.

Para entender la diferencia entre conductores y aislantes hay que considerar el modelo de electrones casi libres para tener en cuenta la red periódica del sólido. La propiedad nueva más importante que aparece es la posibilidad de la existencia de una banda prohibida de energías, como se mencionó anteriormente, y como se verá a continuación.

Modelo de electrones casi libres.- En el modelo de electrones libres los valores de energía permitidos están distribuidos en una forma esencialmente continua desde cero hasta infinito. Las funciones de onda de los electrones libres son de la forma:

$$\psi_k(r) = \exp(ik \cdot r),$$

que representan ondas móviles que transportan una cantidad de movimiento $p = \hbar k$. Con frecuencia puede explicarse la estructura de bandas de un cristal con el modelo de electrones casi libres en el que se tratan a los electrones en las bandas como si estuvieran sólo débilmente perturbados por el potencial periódico de los núcleos iónicos. Este modelo responde a casi todas las cuestiones cualitativas acerca del comportamiento de los electrones en los metales. La reflexión de Bragg es entonces una reflexión de las ondas de los electrones en los cristales la cuál da origen a las bandas prohibidas de energía.

Para un sólido lineal con una constante a de la red la región de baja energía de la estructura de bandas se muestra cualitativamente en la figura 9 para el caso de electrones totalmente libres y para el caso de electrones que son casi libres, pero con una banda prohibida en $k = \pm\pi/a$.

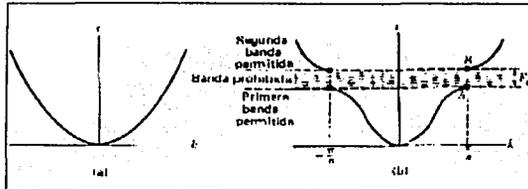


Fig. 9. (a) Representación de la energía ϵ en función del vector de onda correspondiente a un electrón libre. (b) Representación de la energía en función del vector de onda para un electrón en una red monoatómica lineal con constante a de la red. La banda de energía prohibida E_g está asociada con la primera reflexión de Bragg en $k = \pm\pi/a$.

La condición de Bragg: $(k+G)^2 = k^2$ para la difracción de una onda de vector de onda k se transforma, en una dimensión, en

$$k = \pm(1/2)G = \pm n\pi/a,$$

en donde $G = 2\pi n/a$ es un vector de la red recíproca y n es un número entero. Las primeras reflexiones y la primera banda prohibida se presentan en $k = \pm\pi/a$. La región en el espacio k entre $-\pi/a$ y $+\pi/a$ es la primera zona de Brillouin de esta red. Aparecen otras bandas prohibidas de energía en $\pm n\pi/a$, para valores enteros de n .

Las funciones de onda en $k = \pm\pi/a$ no son las ondas móviles $\exp(i\pi x/a)$ o $\exp(-i\pi x/a)$ de los electrones libres. Para estos valores especiales de k las funciones de onda están constituidas por partes iguales de onda que se mueven hacia la derecha y hacia la izquierda. Cuando una onda satisface la condición de la reflexión de Bragg $k = \pm\pi/a$ la onda que se mueve hacia la derecha, debido a la reflexión de Bragg, ahora se

moverá hacia la izquierda, y viceversa. Cada reflexión de Bragg invertirá el sentido del movimiento de la onda. Una onda que no se mueve ni a la derecha ni a la izquierda es una onda estacionaria. El estado independiente del tiempo se representa por ondas estacionarias. Podemos formar dos ondas estacionarias diferentes a partir de las dos ondas móviles $\exp(\pm i\pi x/a)$, a saber:

$$\psi(+) = \exp(i\pi x/a) + \exp(-i\pi x/a) = 2\cos(\pi x/a)$$

$$\psi(-) = \exp(i\pi x/a) - \exp(-i\pi x/a) = 2i\text{sen}(\pi x/a)$$

Las ondas estacionarias se designan con (+), o con (-), según cambien, o no, de signo cuando se sustituye x por $-x$: $\psi(+)$ y $\psi(-)$. Ambas ondas estacionarias están compuestas por partes iguales de ondas móviles hacia la derecha y hacia la izquierda. Las dos ondas estacionarias $\psi(+)$ y $\psi(-)$ acumulan electrones en regiones diferentes del sólido y, por tanto, las dos ondas tienen valores diferentes de energía potencial. La densidad de probabilidad ρ de una partícula es $\psi^*\psi = |\psi|^2$. Para la onda estacionaria $\psi(+)$ tenemos que:

$$\rho(+) = |\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a.$$

Esta función acumula electrones *sobre* los iones positivos centrados en $x = 0, a, 2a, \dots$, de la figura 10, en donde es mínima la energía potencial.

La figura 10(a) muestra la variación de la energía potencial electrostática de un electrón de conducción en el campo de los iones positivos. Los núcleos iónicos poseen una carga neta positiva porque los átomos están ionizados en el metal, como resultado del salto de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. La energía potencial de un electrón en el campo de un ión positivo es negativa, de forma que la fuerza entre ellos es positiva.

En el caso de la otra onda estacionaria $\psi(-)$, la densidad de probabilidad es:

$$\rho(-) = |\psi(-)|^2 \propto \text{sen}^2 \pi x/a$$

que concentra los electrones *entre* los núcleos iónicos. En la figura 10(b) se muestra la distribución de la concentración de los electrones en el sólido unidimensional.

Esto nos da una idea de cómo calcular el valor de la energía de la banda prohibida E_g con base en la diferencia $\rho(+)$ - $\rho(-)$. En la figura 9 inmediatamente debajo de la banda prohibida, punto A, la función de onda es $\psi(+)$; inmediatamente arriba de las banda prohibida, punto B, la función es $\psi(-)$. Entonces la E_g se puede calcular como:

$$E_g = \int_0^1 dx U(x) [|\psi(+)|^2 - |\psi(-)|^2]$$

donde la energía del electrón en el punto x del cristal es:

$$U(x) = U \cos 2\pi x / a$$

Bandas de energía y densidad de estados.- Como hemos visto, lo que caracteriza estructuralmente a un cristal es la existencia de una celda unitaria que al ser repetida a lo largo de los tres ejes cristalinos reproduce la totalidad del material. Dado que la estructura determina las propiedades eléctricas y ópticas, es de esperarse que éstas guarden una estrecha relación con la periodicidad y la simetría propia del cristal. Una primera relación es la forma en la que el potencial de los iones atómicos se distribuye espacialmente; como es de esperarse, presenta la misma periodicidad de la red cristalina y como consecuencia su simetría. Para mostrar lo anterior, tomemos el caso de una red unidimensional de átomos del mismo tipo separados entre sí por una distancia $|T|$; en este caso el potencial $V(r)$ de los iones atómicos se encuentra centrado en cada una de las posiciones atómicas, como en la figura 10.

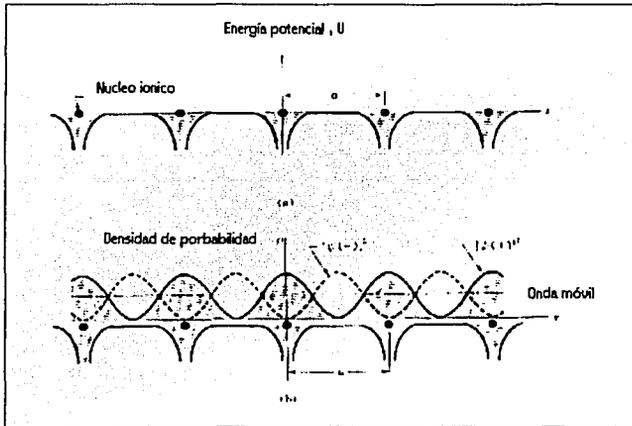


Fig. 10 (a) Variación de la energía potencial de un electrón de conducción en el campo de los núcleos iónicos de una red lineal. (b) Distribución de la densidad de probabilidad en la red para las ondas estacionarias $\psi(+)$ y $\psi(-)$ y para una onda móvil.

Así, la forma en la que se distribuyen los electrones en el espacio, y tanto las propiedades electrónicas como las ópticas quedan determinadas por la solución de la Ecuación de Schrödinger:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_i \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - E \right] \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = 0 \quad (1.1)$$

La solución de esta ecuación no es trivial, por lo que se plantea como primera aproximación una solución de partículas independientes, lo cual se traduce en suponer que la función de onda ψ puede escribirse como $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi(r_1) \varphi(r_2) \dots \varphi(r_N)$ donde las φ son funciones de onda de partículas independientes. Al sustituir esta aproximación en la ecuación (1.1) se obtiene la ecuación monoeléctrónica:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) - \epsilon_n \right] \varphi_n(r) = 0 \quad \text{con} \quad U(r) = V(r) + \frac{1}{2} \int \frac{\varphi(r')}{|r - r'|} dv(r') \quad (1.2)$$

Dados los argumentos de simetría anteriormente mencionados es de esperarse que $U(r)$ cumpla también con las propiedades de simetría $U(r) = U(r + T)$. La solución de la ecuación de onda (1.2) para la función de onda φ es periódica, con el periodo de la red, en el espacio de configuración excepto por un factor de fase; es decir:

$$\varphi_{nk}(r + T) = e^{ik \cdot r} \varphi_{nk}(r); \quad (1.3)$$

La función de onda monoeléctrónica se puede escribir como

$$\varphi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad \text{donde} \quad u_{nk}(r + T) = u_{nk}(r), \quad (1.4)$$

con $\varphi_{nk}(r)$ el eigenestado enésimo de la ecuación monoeléctrónica (1.2) con eigenvalor ϵ_n y con vector de onda k . Este es el Teorema de Bloch.

A su vez la función de onda es periódica en el espacio recíproco, lo cual trae como consecuencia que los valores de la energía sean también periódicos en este espacio. Así, los valores de la energía en todo el espacio recíproco se pueden visualizar en la primera zona de Brillouin mediante translaciones con vectores de la red recíproca,

$$\varphi_{n(k+G)}(r) = \varphi_{nk}(r) \Rightarrow \epsilon_{n(k+G)} = \epsilon_{nk}. \quad (1.5)$$

De la forma de la solución propuesta, observamos la presencia de un nuevo parámetro: k , el cual, a diferencia de n , es un índice continuo. Como consecuencia, en un sistema infinito, para cada valor de n podemos tener un número continuo de

soluciones en k , lo cual indica la presencia de bandas de energía $\epsilon_{nk} = \epsilon_n(k)$; es decir, para cada n existe un conjunto continuo de soluciones $\varphi_{nk}(r)$ de la ecuación (1.2) cuyas eigenenergías dependen del vector k , dando así origen a bandas de energía, tal como se muestra en la figura 11.

La suma de todos los estados cuya energía se encuentre entre $E-dE/2$ y $E+dE/2$, dividido entre dE nos da la **densidad de estados** en el espacio de energías $D(E)$. Por otra parte hay que destacar que en el silicio cristalino la función de onda es deslocalizada; es decir, extendida, pues la probabilidad de encontrar al electrón es la misma para cada uno de los puntos equivalentes en la red cristalina; además, la función de onda es coherente, lo que implica que al conocer la fase en algún punto del cristal también se le puede conocer en otra parte de éste.

El número de orbitales en una banda es $2N$, siendo N el número de celdas primitivas de la muestra. El diamante, el silicio y el germanio tienen cada uno de ellos dos átomos dentro de su celda primitiva y, cada uno de éstos átomos tiene cuatro electrones de valencia, de modo que existen ocho electrones de valencia por celda primitiva; las bandas no se traslapan y los cristales puros son aislantes en el cero absoluto.

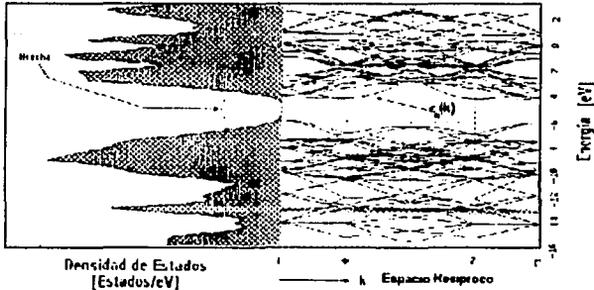


Fig.11. Construcción de la densidad de estados $D(E)$ a partir de las bandas $\epsilon_n(k)$ para el silicio. Véase la referencia [1].

La banda prohibida es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia. El punto más bajo de la banda de conducción se denomina borde de la banda de conducción; el punto más elevado de la banda de valencia se llama borde de la banda de valencia.

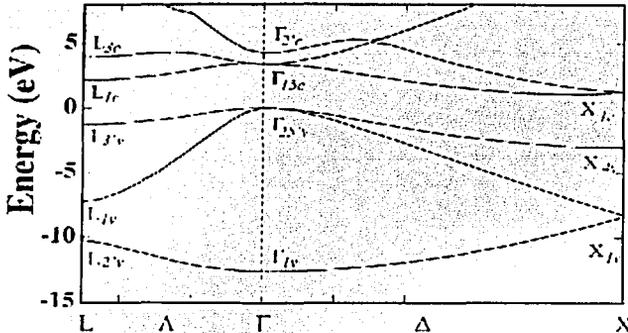


Fig. 12. Estructura de bandas del silicio. La brecha es indirecta ya que el borde de la banda de valencia no corresponde al mismo valor de k que el borde de la banda de conducción [4].

De la figura 12 se observa que el silicio es un semiconductor de brecha indirecta. Se considera un valor promedio para la banda prohibida del silicio cristalino de 1.11 eV a 300 K y de 1.17 eV a 0 K, [4].

Absorción óptica.- Los sólidos se pueden caracterizar también por sus propiedades ópticas. Los espectros de absorción y reflexión ultravioleta de los cristales son únicos y generalmente dependen menos de los defectos o trazas de impureza que otras propiedades físicas como la conductividad eléctrica. Además, los resultados de las medidas ópticas en los sólidos pueden a menudo utilizarse para suministrar una información precisa acerca de la estructura de bandas, la brecha energética y la conductividad eléctrica.

Los sólidos poseen una absorción óptica fuerte a energías lo suficientemente altas como para excitar electrones desde las bandas llenas hasta las bandas vacías. Para muchos semiconductores estas transiciones entre bandas ocurren en el visible o en el infrarrojo cercano.

La brecha en un semiconductor se puede determinar por métodos eléctricos o por métodos ópticos y los resultados que se obtienen son en general diferentes. En un cristal existen dos procesos principales mediante los cuales un fotón puede ser absorbido. El primero es un **proceso directo** en el cual el fotón es absorbido por un electrón promoviéndolo a la banda de conducción, generándose un hueco en la de

valencia. El segundo es un proceso **indirecto** en el que la absorción es asistida por un fonón.² En este trabajo solo nos ocuparemos de los procesos directos.

Para estudiar la absorción óptica de un material, nos ayudamos de su espectro de absorción y del valor de su coeficiente de absorción óptica α , definido como la fracción de energía perdida por una onda electromagnética al pasar a través de una unidad de espesor del material.

1.2 SILICIO POROSO

Generalidades [5].- En la presente tesis entenderemos el término "porosidad" por la porción vacía dentro de la muestra.

El silicio es hasta la fecha uno de los materiales más importante para la tecnología humana. Aunque se han logrado construir dispositivos de celda líquida bastante eficientes, el objetivo principal es la construcción de dispositivos de estado sólido. En los últimos años la integración de estos últimos se ha incrementado por más de cuatro órdenes de magnitud y la tecnología parece seguir empujando estos logros.

El reciente interés en el mundo por el silicio poroso resulta del descubrimiento, en 1990, de que el silicio altamente poroso puede emitir en el rango visible por efectos de confinamiento cuántico. Los dispositivos de silicio poroso basados en esta propiedad podrían desembocar en una nueva generación de chips de silicio y extender la funcionalidad de este material de la microelectrónica a la opto-electrónica.

Como dato curioso tenemos que el silicio no poroso es completamente ineficiente en la emisión de luz. El silicio poroso no es un material nuevo pero sólo recientemente es que su microestructura y propiedades se han estudiado. El primer silicio poroso fue fabricado hace como 50 años en los laboratorios Bell de Estados Unidos.

Una gran variedad de materiales, naturales y artificiales, exhiben altos grados de porosidad. El control de la porosidad es de vital importancia en la industria, es por eso que es conveniente revisar una clasificación de los materiales porosos realizada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

De acuerdo a esta Asociación, la clasificación de los medios porosos debe darse en función del tamaño de los poros aunque el problema radica en que las propiedades opto-electrónicas del silicio poroso dependen del tamaño del esqueleto y no del tamaño de los poros.

² El fonón es la unidad cuántica vibracional dentro de los sólidos.

Tabla.1 Clasificación de las muestras porosas según el tamaño de sus poros.

TIPO DE MUESTRA	TAMAÑO DE LOS POROS(μm)
Microporoso	≤2
Mesoporoso	2-50
Macroporoso	>50

Hay sin embargo un nuevo término, “nanoporoso”, que se usa para cuando el esqueleto de la muestra es suficientemente pequeño como para considerarse como una nanoestructura.

Topología atómica.- Las siguientes aseveraciones se derivan de estudios experimentales:

i) La porosidad de las muestras de silicio varía de acuerdo a la técnica usada para volverlo poroso y de la profundidad a la que se revisa la porosidad, siendo menor conforme aumenta la profundidad de la muestra. En la figura 13 se presentan algunas imágenes de microscopía electrónica para los tres regímenes de porosidad del silicio.

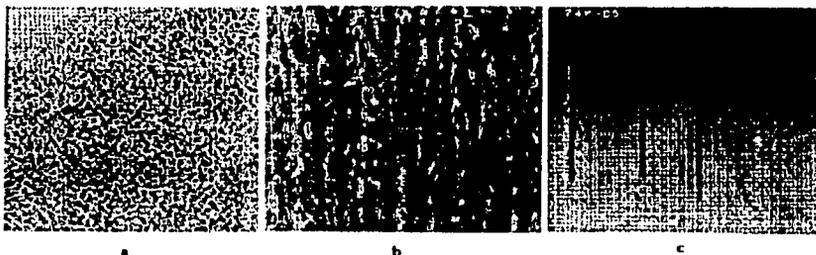


Fig.13 Muestra fotográfica de microscopía electrónica de silicio :

- a) microporoso (escala: $0.4\text{cm}=10\text{nm}$, la base de la imagen corresponde a 195nm) [2].
 b) mesoporoso (escala: $1.4\text{cm}=0.1\ \mu\text{m}$, la base de la imagen tiene $4.64\ \mu\text{m}$) [2].
 c) macroporoso (escala: $0.2\text{cm}=100\text{nm}$, la base de la imagen tiene $3.250\ \mu\text{m}$) [2].

ii) De las imágenes resulta claro que se forman poros largos perpendiculares a la superficie. Para la muestra macroporosa el diámetro de los poros alcanza hasta $100\ \text{nm}$. Se observa que para la muestra mesoporosa los poros tienen una estructura ramificada, mientras que en la macroporosa se parecen más a tubos.

iii) En todos los casos, y sorprendentemente, las muestras porosas son fundamentalmente cristalinas, según los estudios de difracción de rayos X, esto a pesar de las altas porosidades, cercanas al 95 %, de algunas de ellas.

A la fecha no se sabe de estudios topológicos del silicio poroso, ya sean teóricos, experimentales o simulacionales, que permitan tener información de sus FDRs, de sus ángulos, tanto planos como diedrales o de la estructura atómica de sus anillos. Sin embargo, con base en su supuesta cristalinidad, estos parámetros tendrían valores cercanos a los del silicio cristalino.

Propiedades electrónicas y ópticas.- En los últimos 5 años se ha reportado la luminiscencia del silicio poroso en un intervalo muy amplio, desde el infrarrojo cercano, hasta el cercano ultravioleta, pasando por la región visible. A diferencia del silicio cristalino, que emite apenas débilmente en el infrarrojo, la fotoluminiscencia del silicio con más de 80% de porosidad puede registrarse en el visible.

Fotoluminiscencia: La fotoluminiscencia es la excitación producida por la luz de una determinada longitud de onda, en la que se produce otra onda de salida como respuesta del material ante la onda de estímulo.³

La diferencia entre el espectro del silicio cristalino y el del silicio poroso es la medida directa de la energía del confinamiento cuántico en el interior de las nanoestructuras del silicio poroso.⁴

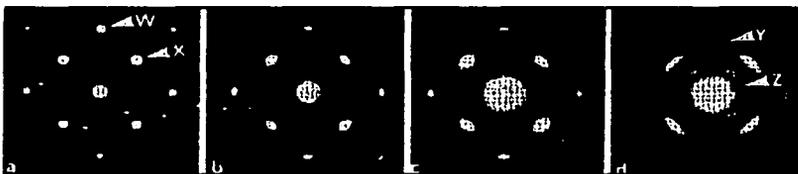


Fig.14 Muestra de patrones de difracción de a) muestra no-luminiscente y b)-d) luminiscentes. Véase referencia [2].

En el silicio cristalino el término “brecha de energía prohibida” no es ambiguo: se refiere a la brecha de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. La magnitud de esta brecha de energía se puede obtener de manera sencilla en los materiales cristalinos. Sin embargo, la carencia de

³ La fotoluminiscencia pertenece al conjunto de fenómenos luminosos sin desarrollo térmico (luz fría) y que constituyen la luminiscencia.

⁴ R.B. Wehrspoln, J.N. Chazalviel, F. Ozanam, and Solomon, *Spatial versus quantum Confinement in porous amorphous silicon nanostructures*, Eur. Phys. J. B. 8, 179-193 (1999).

homogeneidad en el silicio poroso resulta en que la asignación de un valor a la brecha energética ya no es una tarea sencilla, ya que existe un abanico de diagramas de bandas para el silicio poroso. Considerar uno sólo de estos diagramas de bandas como único sería una simplificación burda pero, en general se pueden tomar los valores promedio. Es decir, las comparaciones entre los diagramas de bandas de diferentes muestras de silicio poroso es posible, siempre y cuando se proceda cautelosamente.

Absorción óptica [6].- El problema principal para medir el coeficiente de absorción óptica del silicio poroso es que las propiedades ópticas de la muestra dependen fuertemente de las condiciones en las que fue fabricada; así, las a veces grandes diferencias entre los α reportados por diferentes grupos pueden ser entendidas, en parte, por las particularidades de las técnicas experimentales usadas en la fabricación de las muestras. A pesar de los diferentes coeficientes de absorción del silicio poroso reportados, se ha llegado al acuerdo de que, las propiedades de absorción están gobernadas por la coraza de silicio y que el confinamiento cuántico de los electrones y los cristalitas nanométricos de silicio junto con la brecha óptica, ocasionan el aumento en el corrimiento hacia el azul de la curva de absorción conforme la porosidad de la muestra aumenta.

También se consiente que el corrimiento de la curva de absorción depende del tipo de muestra de silicio poroso, es decir, los coeficientes α son diferentes si se tienen silicio poroso tipo p, p⁺ o n.⁵ También se confirma que el silicio poroso continua siendo un semiconductor de banda prohibida indirecta a porosidades por debajo del 90%.

Podemos decir sin embargo que la brecha prohibida del silicio poroso (con hidrógeno) está entre 1.26 eV (53% de porosidad) y 1.95 eV (80% de porosidad), donde la brecha depende del tipo de contaminante (p o n) y además aumenta cuando la porosidad de la muestra se incrementa [7].

1.3 SILICIO AMORFO.

La importancia de estudiar semiconductores amorfos radica en la aplicabilidad que estos materiales han encontrado recientemente en dispositivos electrónicos. La versatilidad de sus estructuras se debe a la variedad de formas en que sus átomos se agrupan; de estas estructuras dependen en gran medida, sus propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas.

⁵ Silicio tipo "p" es aquel al que se le contamina con impurezasceptoras, tipo "n" al que se le contamina con impurezas donadoras. Los tipos p⁺ son aquellos semiconductores en los que la contaminación por impurezasceptoras produce una transición de los electrones y por lo tanto de generación de huecos, mayor a 10¹⁵ partículas.

Podemos considerar a los materiales amorfos como un subconjunto de los materiales no cristalinos. En general podemos decir que en un material desordenado alguna de sus componentes (tipo de átomo, espín, posición geométrica, etc.) no presenta un arreglo periódico a lo largo del material; es decir, no presenta un ordenamiento de largo alcance.

El cristal es un estado ordenado de la materia, haciendo abstracción de la agitación térmica de los átomos, pues se consideran como pequeñas vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio.

Generalidades [1].- En los líquidos y en los sólidos amorfos, el desorden no es perfecto sino a “grandes distancias”, es decir cuando se consideran dos “moléculas” de su estructura separadas por varios diámetros moleculares. Para las moléculas vecinas el ordenamiento no es realmente aleatorio a causa de las interacciones mutuas. Lo anterior es lo que debe entenderse por orden parcial, o de corto alcance. Este orden se pierde progresivamente a medida que nos alejamos de una “molécula” dada.

Tipos de desorden.- Hablar de desorden en sólidos implica precisar a que se está un refiriendo, ya que hay una variedad de tipos de desorden, algunos de los cuales listaremos a continuación:

Desorden topológico: Se pierde por completo la noción de periodicidad del cristal al no poderse encontrar una celda base tal que a partir de ella sea posible reproducir la totalidad del material. Sin embargo, aun en los materiales amorfos, existe un orden a corto alcance.

Desorden Substitucional: Aunque las posiciones de los átomos corresponden a las de la fase cristalina, al menos una de ellas no cumple con la condición de translación. Es decir, al trasladarse a lo largo de uno de los vectores de la red, \mathbf{R} , el átomo que se encuentra no es del mismo elemento químico:

$$\mathbf{R} = l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3, \quad \text{con } l, m, n, \text{ en } \mathbb{Z}$$

Desorden Magnético o de Espín: La estructura del material puede permanecer cristalina en el sentido topológico pero la orientación de los espines en cada posición es aleatoria.

Desorden Vibracional: Aún cuando se trate de un material cristalino, los átomos presentan pequeñas desviaciones topológicas debidas a temperaturas no nulas, perdiendo así su cristalinidad.

Topología atómica.- Mientras que para un material cristalino el conocimiento de su patrón de difracción nos permite determinar en forma absoluta la estructura del material, en un material amorfo esto no es cierto pues, aún conociendo su patrón de difracción es imposible determinar la estructura en forma unívoca, esto hasta en los

materiales amorfos más simples, su patrón de difracción es difuso y no se cuenta con suficiente información como para generar una imagen tridimensional de su estructura.

Sin embargo como se dijo anteriormente, dentro de los materiales amorfos existe un orden a corto alcance a unos cuantos Å alrededor de cada átomo y, por fortuna, se puede obtener información valiosa de su función de distribución radial.

Resultado de los numerosos trabajos sobre silicio amorfo, son las distintas funciones de distribución radial que se tienen de este material, todas ellas, empero, guardan cierta similitud. Para el presente trabajo, se tomará como referencia la FDR teórica obtenida por Álvarez, [1] para 216 átomos.

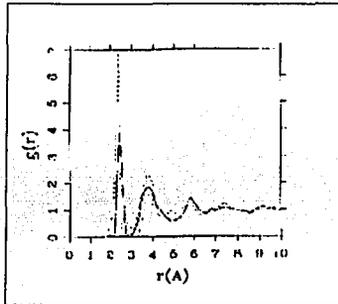


Fig. 15. FDR de una muestra amorfa de 216 átomos de silicio, usando un suavizador de Fourier, comparada con las cotas experimentales (curvas grises) [1].

Para hablar de defectos topológicos en un material amorfo debemos definir algo así como una red amorfa ideal, en la que cada átomo tiene satisfecha su valencia. Así, tanto en materiales cristalinos como en amorfos podemos tener defectos de coordinación como enlaces sueltos pero en el amorfo, a diferencia de la situación en el cristal, estos defectos pueden estar aislados. Por ejemplo, supongamos que quitamos un átomo en una red cristalina, entonces tendremos cuatro enlaces sueltos, mientras que para el caso amorfo se puede tener un enlace suelto aislado. En el caso de un enlace suelto, el átomo podrá ionizarse, liberando a este electrón y cargándose positivamente, o podrá atrapar otro electrón para "satisfacer" su valencia cargándose negativamente.

En la literatura se reportan para el silicio amorfo defectos de subcoordinación (que implican la existencia de un enlace suelto) y de sobrecoordinación (en la red amorfa se puede presentar un átomo pentaenlazado unido a átomos tetraenlazados). Para el silicio amorfo hidrogenado se presentan enlaces con los átomos de hidrógeno para

satisfacer la valencia de los átomos que tengan enlaces sueltos. Como se verá más adelante la forma de definir si un átomo está enlazado o no depende en gran medida del criterio que se tome para definir cuál es la longitud del enlace atómico.

Propiedades electrónicas y ópticas.- Una consecuencia del desorden es la pérdida del concepto de bandas de energía electrónicas, sin embargo el concepto de densidad de estados $D(E)$ sigue siendo válido para materiales amorfos. Otra diferencia fundamental entre las fases cristalina y amorfa del silicio, es que en esta última los estados son localizados. Anderson [9] fué quien introdujo el concepto de estados localizados en su célebre artículo "Absence of diffusion in certain random lattices" en 1958. Primero consideró una red tridimensional de pozos de potencial (simulando átomos) donde cada uno posee una energía E_n ; si las energías E_n son iguales se genera una banda de energía de ancho B .

Para el caso desordenado, Anderson mantiene las posiciones atómicas en la red, pero toma valores de E_n distribuidos estadísticamente en un intervalo de ancho W , demostrando que la cantidad W/B determina si un estado está o no localizado.

Ahora, ¿dónde se ubican los estados localizados en la densidad de estados $D(E)$? Consideremos el caso más simple de desorden en el que se tiene una imperfección puntual en el cristal, por ejemplo una imperfección en una red cristalina de un semiconductor. La imperfección provoca una desviación ΔV del potencial V cristalino, esta situación puede abordarse como un problema de dispersión en el cristal; es decir, las ondas electrónicas juegan el papel de ondas incidentes y la imperfección el papel de dispersor. A medida que ΔV se incrementa, una estructura resonante se desarrolla en la densidad de estados, cerca de la cima de la banda de conducción para $\Delta V < 0$, o cerca de la cima de la banda de valencia para $\Delta V > 0$.

A medida que ΔV aumenta la resonancia sale de la banda y aparece como una función δ en la brecha de energía, el estado asociado a tal δ se encuentra ligado y, consecuentemente, localizado alrededor de la imperfección.

A las energías E_c y E_v en las que el material experimenta un cambio abrupto en la movilidad de los electrones, se les conoce como bordes de movilidad.

Los estados localizados son generados por el desorden en el material; a medida que el desorden aumenta E_c y E_v se desplazan hacia el interior de la banda hasta que coinciden, generándose así la llamada transición de Anderson.

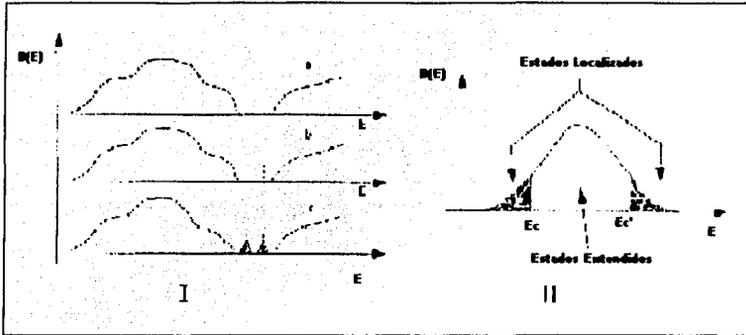


Fig. 16. (Ia) Densidad de estados para un cristal perfecto, (Ib) Densidad de estados para un cristal que contiene una sola imperfección, (Ic) Densidad de estados para un cristal que contiene una pequeña concentración de defectos. (II) Densidad de estados para el modelo de Anderson de los semiconductores amorfos.

Para concluir diremos que, la determinación experimental de la brecha electrónica para las muestras amorfas (con hidrógeno) del silicio no es directa, lo que se determina es la brecha óptica cuyos valores fluctúan entre 1.36 y 1.8 eV [1], dependiendo tanto del proceso de producción del material como de la temperatura a la cual se lleva a cabo la medida. En el capítulo tres se presenta el valor de la brecha óptica de la muestra simulada de silicio amorfo poroso y se describe brevemente el método por el cual se le calcula, a partir de los datos de la simulación.

CAPITULO II. DINÁMICA MOLECULAR Y FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

Se sabe que el problema de los 3 cuerpos no ha sido analíticamente resuelto hasta ahora; entonces, ¿Cómo esperamos resolver el problema de millones de partículas que forman un fluido?, la solución detallada de este problema es imposible pero tenemos esperanza de resolverlo en forma aproximada. Afortunadamente ha habido mucho progreso desde la primera simulación computacional de un líquido (*Los Alamos National Laboratory*, en los Estados Unidos, en 1953). Se han propuesto diferentes técnicas computacionales que permiten la solución numérica de las ecuaciones de Newton para el conjunto de partículas que forman al fluido. Aunque existen varias de estas técnicas, en este trabajo yo aplico la llamada Dinámica Molecular (MD).

En este capítulo presento una descripción detallada de sus cualidades así como una lista de los pasos a seguir para realizar una simulación. Cabe mencionar sin embargo que la simulación computacional ha servido para mejorar nuestro conocimiento sobre las transiciones de fase y las condiciones en las fronteras de varios sistemas y más recientemente, con la introducción de la versión de No-Equilibrio de estas mismas técnicas, se pueden calcular los coeficientes de transporte del sistema, incorporar efectos cuánticos, dinámica estocástica, etc. La simulación computacional provee una ruta directa de los detalles microscópicos del sistema (las masas de los átomos, el ordenamiento de los mismos, las interacciones entre ellos, la geometría molecular,...etc.) a las propiedades macroscópicas de interés experimental (la ecuación de estado, coeficientes de transporte, parámetros de orden, las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas,...etc.).

II.1 FUNDAMENTOS DE LA DINÁMICA MOLECULAR

Bosquejo histórico [10].- La dinámica molecular es una de las técnicas usadas dentro de lo que se conoce como simulación computacional. Este campo surgió por la necesidad de entender el comportamiento de los líquidos. Los líquidos no cuentan aún con modelos analíticos sencillos como los de algunos sólidos, que permitan prever de forma satisfactoria su respuesta a la aplicación de ciertos campos externos.

Así que lo primero que se pensó fue en crear modelos físicos de los líquidos. La idea fue de Morrell y Hildebrand en 1936 e involucraba la manipulación y análisis del empaquetamiento de pelotas gelatinosas que representaban a las moléculas. Aunque su modelo permitía apreciar la estructura tridimensional de un líquido, se requería de mucho tiempo para manipular las pelotas, limitaba los tipos de interacciones entre ellas y no se podía eliminar el efecto de la gravedad. Entonces, 17 años después en los Estados Unidos, en *Los Alamos National Laboratory*, se hizo la primera simulación computacional de un líquido en una de las computadoras más poderosas

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

de aquellos tiempos, que se llamaba MANIAC (Mathematical Analyzer, Numerical Integrator and Computer)¹.

La explosión en la rapidez de procesamiento en las computadoras favoreció la simulación computacional, considerada ya como la tercera forma de hacer física pues, compara las hipótesis teóricas con los resultados experimentales dentro de un "laboratorio cibernético", más versátil que uno real y que permite conocer estados del sistema en estudio que serían difíciles de recrear en la realidad.

La simulación computacional, apoyada en los adelantos en las computadoras, desarrolló técnicas de simulación, la primera de ellas (1953) es el método de Monte Carlo por la importancia que en ella merecían los números aleatorios. Fue por la técnica de Monte Carlo que se pudo comparar por primera vez los resultados experimentales del argón líquido con los datos termodinámicos generados por computadora después de la simulación del modelo del argón. La técnica mencionada se sigue usando hasta la fecha y es de vital importancia para la simulación de fenómenos de carácter estocástico.

Sin embargo, la necesidad de conocer las propiedades dinámicas de sistemas de muchas partículas forzó el nacimiento de la dinámica molecular en 1957. Esta técnica de simulación computacional se encarga de resolver las ecuaciones de movimiento de Newton, por integración, de sistemas de muchas partículas, y da información sobre sus propiedades dinámicas.

Alder y Wainwright, en 1957 y 1959 simularon a las moléculas como un sistema de esferas duras; las moléculas se mueven a una velocidad constante, tiene colisiones elásticas, y las ecuaciones de movimiento se resuelven sin hacer aproximaciones, dentro de los límites impuestos por la precisión de la máquina.

En 1964 Rahman resuelve las ecuaciones de movimiento para un conjunto de partículas que interactúan mediante un potencial Lennard-Jones. Desde ese momento y hasta ahora el modelo de Lennard-Jones es uno de los más estudiados y usados para simular infinitud de sistemas.

La simulación computacional siguió fortaleciéndose y no sólo se realizaban simulaciones con sistemas monoatómicos sino también biatómicos. En 1969 se intentó simular al agua por la técnica de Monte Carlo, y en 1971 por Dinámica Molecular. Aún así el agua continúa siendo uno de los líquidos más interesantes y difíciles de estudiar.

¹ www.lanl.gov

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

Se dice que una amplia gama de fenómenos físicos, desde la escala molecular a la galáctica se pueden estudiar usando alguna forma de simulación computacional y de ahí la importancia de su desarrollo y de la preparación de científicos en este campo de la ciencia.

La dinámica molecular [11].- Nuestro objetivo ahora es alcanzar la correspondencia entre las tres posibles descripciones de un fenómeno natural: teoría, experimento y simulación computacional. Esta meta ha resultado en nuevos métodos que mejoran nuestro entendimiento de los sistemas con respecto al que se podía tener hace 100 años, pero claro, conceptos que hace 100 años no tenían una gran importancia, ahora surgen junto con el desarrollo de la computación.

Las simulaciones computacionales generan información a nivel microscópico como posiciones y velocidades de los átomos o moléculas. Las simulaciones moleculares son formas de teoría, ya que ellas no involucran muestreos reales en el sistema. La Dinámica Molecular (MD)² se concentra en la dinámica de muchos cuerpos y del cómo interactúan, y es el método más determinístico dentro de la simulación computacional, pues las posiciones de las moléculas dependen del tiempo.

Por lo general, para simular un sistema, primero hay que identificar a la sustancia y los observables que queremos estudiar. Construimos un modelo de la sustancia y finalmente realizamos la simulación del modelo.

Hay que subrayar que no se hacen simulaciones de los sistemas reales sino de sus modelos moleculares. Entonces hay que aclarar primero la diferencia entre modelación y simulación de un sistema. El modelo de un sistema real consiste en la representación matemática de los fenómenos físicos más importantes a estudiar. Dado que el sistema físico no está aislado completamente, siempre hay efectos (la mayoría de las veces pequeños) que no se consideran para el efecto del modelado; esto es, al modelar un sistema intentamos desacoplar y remover aquellas interacciones que tienen poca o nula relevancia sobre los observables que se están estudiando. Debido a esto, un modelo es más sencillo que el mismo sistema y se le permite una cantidad menor de estados accesibles en el espacio fase; el número de variables independientes es, en general mucho menor que las necesarias para describir la realidad física. El conjunto de los estados del modelo contiene, algunos de los estados accesibles por el sistema real y estados a los que no accedería el sistema original por tratarse de una situación artificial. Por eso es muy importante que en una simulación, se consideren sólo aquellos elementos del conjunto de estados del modelo, que también pertenezcan al conjunto de estados del sistema real.

Los modelos para las simulaciones computacionales suelen abarcar dos aspectos, el modelo de las interacciones entre las moléculas del sistema y el modelo de la interacción del sistema con su entorno.

² MD son las siglas en inglés de Molecular Dynamics.

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

Modelo Simulado = Modelo de la interacción entre moléculas + Modelo de la interacción del sistema con su entorno.

Los modelos de las interacciones entre las moléculas del sistema se generan con la información de la simetría de las moléculas, si son rígidas o flexibles (grados de libertad), número de interacciones por molécula (vecinos), y además una forma cualitativa de la función potencial a través de la cual interactúan, para el caso de sistemas clásicos.

Los modelos de la interacción del sistema con su entorno son las condiciones de frontera, es decir, el cómo interactúan las moléculas con sus alrededores.

Una vez creado el modelo del sistema de interés, mediante la simulación por dinámica molecular se obtienen las trayectorias de las moléculas, con las que, después de un análisis, se calculan los valores de las propiedades u observables que escogimos.

La MD ofrece una evaluación eficiente de propiedades del sistema en equilibrio, así como capacidades caloríficas, compresibilidades, y propiedades de interfases, pero también da información sobre cantidades dinámicas como los coeficientes de transporte y funciones de correlación temporal.

Simular la estructura atómica y electrónica de semiconductores amorfos es una tarea difícil. Para lograrlo, se han creado dos líneas: por una parte se han estudiado varias muestras de elementos puros, con decenas de miles de átomos, modelando potenciales interatómicos clásicos, por otra parte, los métodos cuánticos, parametrizados y *ab initio*, tratan de describir el sistema sin el recurso de potenciales clásicos, que por necesidad dejan fuera interacciones y correlaciones propias de las entidades cuánticas del sistema.

Las técnicas *ab initio* son el mejor camino para obtener buenos resultados cualitativos y también para obtener nuevos parámetros que serán usados en las técnicas de aproximación clásicas. Las técnicas *ab initio* no requieren de parámetros iniciales, sino que calculan directamente el valor de las variables de interés. El inconveniente de estas técnicas radica en que, la gran cantidad de cálculos realizados por los procesadores, resulta en un costo computacional muy alto. Debido a lo anterior, el número de átomos que se usan durante las simulaciones por técnicas *ab initio* es sólo de algunos cientos de átomos [12].

Condiciones a la frontera [10].- Las simulaciones computacionales se realizan usualmente para un número pequeño de moléculas (de 10 a 10000 partículas). Se limita el número de partículas N por el tiempo computacional requerido para ejecutar el programa. Otra limitante de la simulación computacional es que aún para una muestra pequeña, por cada 1000 moléculas que estén en un espacio de $10 \times 10 \times 10$ casi la mitad están sobre las caras del cubo. Las partículas que están sobre las caras del

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

cubo experimentan una fuerza distinta de las que sienten las partículas que están en el interior del cubo.

Condiciones periódicas a la frontera [10].- El problema de los efectos de superficie puede solucionarse implementando condiciones periódicas a la frontera. La celda cúbica es replicada en todo el espacio hasta obtener una red infinita. En el transcurso de la simulación, conforme una molécula en la celda original se mueve, su imagen periódica en las celdas vecinas se mueve exactamente igual. Por lo tanto, mientras una molécula deja la celda central, una de sus imágenes entra por la cara opuesta. No hay muros en la frontera de la celda central ni moléculas en la superficie. En la siguiente figura 17 se muestra el proceso en 2D. Cuando una partícula en la celda central se mueve hacia sus fronteras, sus imágenes se mueven hacia sus fronteras correspondientes. La densidad en la celda central se conserva. No es necesario guardar las coordenadas de todas las moléculas durante la simulación (un número infinito) sino sólo las que están en la celda central.

Para un cubo de lado L , la periodicidad suprimirá cualquier cantidad de ondas con una longitud de onda mayor a L . La celda cúbica ha sido la más usada en la mayoría de las simulaciones por su geometría sencilla.

Hasta ahora se ha considerado que no existe un potencial externo; para aplicar un potencial externo con condiciones periódicas a la frontera, éste deberá ser también periódico o el enfoque de las condiciones periódicas en la frontera no podrá usarse.

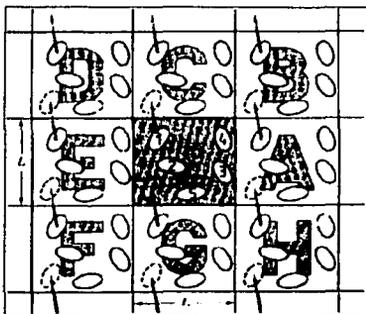


Fig.17. Las celdas réplica se identifican de manera arbitraria: A, B, C, etc. Cuando una partícula 1 se mueve hacia la frontera, sus imágenes 1_A , 1_B , 1_C , etc., (el subíndice indica la celda en la que se encuentra la partícula) se mueven hacia sus fronteras correspondientes [10].

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

Pasos dentro de una simulación por dinámica molecular.- La simulación es el resultado de ejecutar (muchas veces y con variaciones) un programa escrito en algún lenguaje de programación conveniente y que refleja las condiciones del modelo del sistema de estudio a lo largo de sus códigos.

Por diferentes que sean dos programas de simulación por MD, ambos contienen en su algoritmo computacional tres etapas esenciales: la Inicialización, la Relajación y la Producción. Veamos el sentido de cada una de ellas.

Inicialización.- El programa crea un estado inicial que es termodinámicamente artificial (poco probable) pero que garantiza la caracterización de las condiciones primarias como las que se desean simular. Una posible manera de llevar a cabo esta etapa consiste en asignar las posiciones de las partículas suponiendo una red cristalina preferentemente parecida a aquella en la que cristaliza la sustancia escogida, y asignándole a cada partícula, de manera aleatoria, valores a las componentes de la velocidad que cumplan con una distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura de interés.

Relajación.- En esta etapa y a pesar de las condiciones iniciales anómalas de no-equilibrio termodinámico, al avanzar la simulación en el tiempo el sistema se relaja alcanzando un estado de equilibrio macroscópico válido termodinámicamente. La evolución del sistema se logra cuando el programa ejecuta un "loop" (proceso repetitivo) de un algoritmo numérico con el que se obtienen velocidades, posiciones y aceleraciones en función del tiempo, y que reflejan el proceso de relajamiento real que ocurre en el sistema. Al final, se tiene un sistema, termodinámicamente consistente, que además tiene las velocidades y posiciones completamente aleatorias, y con el cual se puede ahora empezar una fase de simulación con campos de fuerzas externos. A esta etapa se le conoce como la semilla de las simulaciones. En general, y puesto que las posibles configuraciones o el ordenamiento microestructural son de interés, es conveniente realizar varias simulaciones, totalmente equivalentes, en los que el único cambio consiste en el uso de diferentes semillas.

Producción.- Como condiciones iniciales para esta etapa se toman las posiciones y velocidades obtenidas en la etapa de relajación, pero ahora la simulación (que básicamente utiliza el mismo algoritmo que en la etapa anterior) se complementa con las condiciones de campos externos, que afectan el flujo de partículas en las fronteras. Igualmente, se requiere agregar un proceso de control de la temperatura del sistema, pues como resultado del flujo, a partir de este momento se puede tener disipación viscosa. Los datos de interés (la etapa de producción de información) se muestrean de la simulación para intervalos largos de tiempo, esto es, cada determinado número de pasos, el cual debe ser suficientemente largo para que la información no esté correlacionada con la muestra anterior (estadísticamente independiente). En cada instante de muestreo, el código almacena una copia de los valores calculados para propiedades de interés, tales como la energía cinética, esfuerzos, energía potencial, temperatura, etc.

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

Como ya se mencionó anteriormente, en las simulaciones por dinámica molecular se pueden incluir efectos cuánticos de los sistemas. Es precisamente en este esquema que este trabajo se desarrolla, pues en lugar de resolver las ecuaciones de movimientos considerando un potencial clásico, se hallarán los estados del sistema a partir del valor de la energía con ayuda de la funcional de Harris por métodos cuánticos. Para entender como se obtienen los estados del sistema, es necesario que revisemos un poco sobre la teoría de las funcionales de la densidad.

II.2 FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

A causa de las enormes dificultades que se tienen al expresar todas las interacciones coulombianas entre los electrones de un sólido, muchas de sus propiedades se obtienen considerando criterios generales de interacción. El principio de mínima acción en mecánica clásica, el principio de Fermat en óptica, el principio variacional en mecánica cuántica, etc., son algunos ejemplos en donde esta visión integral de abordar los problemas ha dado frutos. En la teoría de funcionales de la densidad la energía no se escribe en términos de las funciones de onda de los electrones, sino como una función de la densidad. Kohn y Sham fueron quienes en 1965 mostraron por primera vez, como la teoría de campo podría aplicarse para resolver el problema de la energía de un sistema con muchos electrones. Al método que propusieron se le llama "teoría de las funcionales de la densidad" y es general por lo que se aplica a muchas otras cosas.

En esta parte de la tesis revisaré el principio variacional de la mecánica cuántica en términos de la densidad electrónica del sistema, y su relación con el código FAST STRUCTURE SIMULATED ANNEALING usado durante las simulaciones.

Principio Variacional [1].- Este principio originalmente se propone en términos de la función de onda del sistema pero, veremos que también es válido respecto de una variable más general como la densidad electrónica.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - E \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = 0 \quad (2.1)$$

ya que se conocen las soluciones algebraicas de la Ecuación de Schrödinger (2.1) sólo para algunos casos particulares, la multitud de problemas en física obliga a buscar caminos alternos como, por ejemplo, en términos variacionales.

Sean $E_0, E_1, E_2, \dots, E_N$, eigenenergías asociadas a los eigenestados: $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$ donde E_0 es la eigenenergía del estado base Ψ_0 y $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_N$, con $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Supongamos que el estado de un sistema se encuentra dado por una

función de prueba Ψ , la cual en general es una combinación lineal de los eigenestados del sistema,

$$\Psi = \sum_{i=0}^N C_i \Psi_i, \quad (2.2)$$

donde, por normalización, $\sum_i |C_i|^2 = 1$, por lo que el valor esperado de la energía $\langle E \rangle$ está dado por:

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \left\langle \sum_{i=0}^N C_i \Psi_i \left| \hat{H} \right| \sum_{j=0}^N C_j \Psi_j \right\rangle \quad (2.3)$$

$$= \sum_{i,j=0}^N C_i C_j E_i \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{i=0}^N |C_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_{i=0}^N |C_i|^2 = E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

$$\langle E \rangle \geq E_0$$

de la ecuación anterior se concluye que dada cualquier función de prueba el valor esperado de la energía siempre será mayor que la energía del estado base. Este resultado es conocido como *el principio variacional de Rayleigh-Ritz*:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.4)$$

Problema de muchas partículas [1].- Una de las primeras aproximaciones a la solución de la ecuación 2.1 para un sistema con varios electrones fue desarrollada por Hartree. Supuso el hamiltoniano del sistema como la suma de la energía cinética de partículas independientes, más un término de interacción coulombiana entre ellas:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

donde

$$\hat{H}_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v(r_i),$$

y

$$v(r_i) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

es el potencial externo debido al núcleo de carga Z_{α} actuando sobre el electrón i . Para evaluar este hamiltoniano Hartree expandió la función de onda como el producto de funciones monoeléctricas de partículas no interactuantes. Posteriormente Fock y Slater incorporaron el principio de exclusión de Pauli, al proponer una función de onda total como el producto antisimetrizado de las funciones de onda de cada

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

partícula. Para ello reemplazaron el producto de funciones de onda monoeléctricas por una función determinantal,

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N)] \quad (2.6)$$

de la combinación de (2.6) con (2.5) se obtiene el esquema de Hartree-Fock del cual su principal desventaja es que la energía que se obtiene de los cálculos, E_{HF} , difiere de la real E . Es justo este error en la energía a lo que se le llama *energía de correlación*, que se define como:

$$E_{HF}^{corr} = E - E_{HF} \quad (2.7)$$

otra desventaja es la manipulación de las ecuaciones en términos de las coordenadas r_i , lo cual hace al problema computacionalmente muy demandante. Esta problemática inspiró a la gente a preguntarse si existía una forma de describir al sistema, no en términos de la función de onda, sino en términos de una cantidad que dependa de un número menor de variables. El candidato natural para sustituir a la función de onda es la densidad del sistema $\rho(r) = \rho(x, y, z)$; emplear a esta cantidad supone una reducción en el número de variables de $3N$ a tan sólo 3. A continuación se bosqueja el trabajo de Hohenberg y Kohn en 1964 quienes fueron los primeros en establecer, en forma rigurosa, a la densidad como una variable válida para describir al sistema.

Teoremas de Hohenberg-Kohn [1].- Hohenberg y Kohn formularon dos teoremas que en esencia establecen lo siguiente:

Teorema 1.- Si denotamos por E_0 , $\Psi_0(r)$, $\rho_0(r)$ a la energía, función de onda y densidad del estado base respectivamente, entonces se afirma que:

$$\int V_{ext}(r)\rho_0(r)dr + F[\rho_0(r)] = E_0 \quad (2.8)$$

lo cual implica que existe una funcional de la densidad que al ser evaluada en la densidad del estado base nos da la energía del estado base, donde $F[\rho_0(r)]$ es una funcional universal que más adelante definiremos. V_{ext} es algún potencial externo que interactúa con los electrones, por ejemplo puede representar iones atómicos.

Teorema 2.-

$$E[\rho(r)] \equiv \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \geq E_0, \quad (2.9)$$

que establece la existencia de un principio variacional para esta funcional.

Ecuaciones de Kohn-Sham [1].- En 1965 Kohn y Sham desarrollaron un esquema que permite expresar la funcional universal $F[\rho(r)]$ como la energía cinética de partículas independientes que reproducen la densidad del estado base $\rho_0(r)$, más dos términos en los que se incluyen la energía electrostática entre electrones y un término

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

que recoge la energía de intercambio³ y correlación. De esta manera el problema de N electrones interactuantes se traduce en el de N ecuaciones de partículas independientes en donde cada partícula se mueve en forma independiente de las demás pero, experimenta un potencial efectivo que reproduce las interacciones con las demás partículas. Todo lo anterior permitirá calcular $\rho_0(r)$.

Como se dijo antes, en la teoría de funcionales la energía no se escribe en términos de las funciones de onda sino en función de la densidad electrónica. Kohn y Sham propusieron que la funcional para un sistema de electrones bajo un campo externo $V_{ext}(x)$ se puede escribir como:

$$E_{ks}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)], \quad (2.10)$$

donde el primer término se refiere a la energía cinética de los electrones no interactuantes con densidad $\rho(r)$, y el segundo a la energía de correlación, y energía potencial de electrones que no interactúan con densidad $\rho(r)$ en un campo externo V_{ext} . El avance más importante de Kohn y Sham fue la corrección de los errores en las anteriores funcionales. Lo anterior se logra a partir del término de energía cinética expresado con orbitales φ_i que emanan de la función de onda de Schrödinger de una partícula:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^N \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.11)$$

la relación entre T_s y la densidad es indirecta entonces, vía los orbitales φ_i en términos de los cuales:

$$\rho(r) = \sum_i a_i |\varphi_i|^2 \quad (2.12)$$

donde a_i son los números de ocupación que determinan la configuración del electrón.

Para propósitos prácticos, la funcional de Kohn-Sahm debe de ser complementada con una aproximación de la energía de correlación y de intercambio. La aproximación más común es la *aproximación de la densidad local* (LDA) y toma la forma:

$$E_{xc}^h[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}^h(\rho(r)) \quad (2.13)$$

donde ϵ_{xc}^h es la energía de correlación de un gas de electrones homogéneo con densidad ρ . Esta cantidad ha sido calculada por varios grupos y se obtienen resultados que difieren muy poco. El software FASTSTRUCTURE SIMULATED ANNEALING, en la

³ La antisimetría espacial de la función de onda de dos electrones con el mismo espín provoca una separación espacial entre ellos, lo que lleva a una reducción de la energía coulombiana del sistema. Es precisamente a esta reducción de la energía a la que llamamos energía de intercambio, E_x .

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

interface Cerius2, ofrece varias opciones de las cuales se escogió para todas las simulaciones la LDA calculada por Vosko, Wilks y Nusair (VWN).

La funcional de Harris [1].- Otra forma de calcular la energía y la fuerza es vía una funcional alternativa desarrollada por Harris en 1985:

$$E_h[\rho(x)] = \sum_n a_n \varepsilon_n - \int dx \rho(x) \left[\frac{1}{2} \Phi(x) - \varepsilon_{xc}^h + \mu_{xc}^h(\rho(x)) \right] \quad (2.14)$$

donde $\mu_{xc}^h(\rho) \equiv \frac{d}{d\rho} [\rho \varepsilon_{xc}^h(\rho)]$ es el potencial Coulombiano correspondiente a $\rho(x)$, y ε_n son los eigenvalores de la ecuación de Schrödinger para una partícula en un potencial de la siguiente forma:

$$V_{eff}(x) = V_{ext}(x) + \Phi(\rho(x)) + \mu_{xc}(\rho(x)) \quad (2.15)$$

El proceso que consume más tiempo de cómputo es determinar la solución de la ecuación monoeléctronica de Schrödinger. Para su solución cada orbital se expande en una base de orbitales atómicos. El proceso para el cálculo de la funcional de Harris es:

- 1) Dar una densidad de prueba
- 2) Construir el potencial
- 3) Resolver la ecuación cuántica correspondiente
- 4) Calcular la funcional a partir de las funciones de onda encontradas

La posibilidad de calcular la fuerza entre elementos de un sistema (átomos o moléculas) con funcionales de la densidad, abre la puerta para formar un esquema que incluya tanto a la MD como a la mecánica cuántica, a través de las funcionales de la densidad. Históricamente se han empleado potenciales empíricos para determinar tales fuerzas, con la consecuente falta de extrapolación de un sistema a otro. Por su parte el empleo de las técnicas *ab initio* como lo es el uso de funcionales de la densidad, hace viable tal extrapolación, aunque es muy demandante computacionalmente, lo que la restringe a sistemas de pocos átomos.

El código FASTSTRUCTURE SIMULATED ANNEALING de Cerius2 usa el método de Lin y Harris con la funcional de Harris para realizar las simulaciones. Este método permite relajar en forma simultánea todos los grados de libertad involucrados en el sistema, al conocer las fuerzas que actúan en el sistema. De este modo es posible actualizar las fuerzas de los iones atómicos, dadas las coordenadas de estos, en cada paso.

CAPÍTULO II. LA DINÁMICA MOLECULAR

De inicio se dan las coordenadas, las cuales por lo común son coordenadas de algún cristal conocido. Posteriormente se evalúa la funcional de Harris, que una vez construida permite calcular las fuerzas que actúan sobre los iones a medida que la temperatura se incrementa, dando así lugar al desorden de la red cristalina y a la generación de una estructura amorfa. Los iones se mueven en la dirección de las fuerzas durante un tiempo Δt (ver apéndice2) hasta llegar a sus nuevas coordenadas, reiniciándose una vez más el proceso.

CAPÍTULO III. RESULTADOS PARA SILICIO AMORFO POROSO (*ap-Si*)

El objetivo en este capítulo es mostrar al lector la serie de simulaciones que se llevaron a cabo para obtener finalmente la estructura topológica y las propiedades ópticas para una muestra de silicio amorfo poroso (*ap-Si*). El método que se siguió para amorfizar las muestras es el desarrollado por este grupo de investigación que da resultados coincidentes con los experimentales para el silicio y sus aleaciones. Para cada simulación parcial se muestra un aspecto de la celda de simulación y la FDR correspondiente.

Parámetros de la simulación del silicio Amorfo.- Se determinó el uso de superceldas para sortear las condiciones a la frontera de nuestro sistema. El tamaño de la celda es muy importante para el cálculo de la estructura electrónica pues, como el volumen de la celda unitaria en el espacio recíproco es inversamente proporcional al volumen de la celda unitaria en el espacio real, si la súper celda es lo suficientemente grande es posible aproximar el cálculo de la estructura electrónica a sólo el punto Γ en el espacio recíproco.

Las películas de silicio que se analizan en los laboratorios son del orden de 1μ de espesor; esto implica que las películas delgadas reales, además de ser representativas del material en bulto, son, por lo menos, tres órdenes de magnitud más gruesas que una de las aristas de las celdas utilizadas, con lo cual podemos suponer que las celdas que estamos simulando son representativas de las películas delgadas, despreciando los efectos de superficie.

Para iniciar la simulación, partimos de la estructura tipo diamante del silicio en fase cristalina. Nuestra supercelda de inicio cuenta con 216 átomos y una arista de 16.2921 \AA , y en ella se construyen los poros. Los procesos que se siguen en cada una de las etapas de la MD son los siguientes.

Inicialización.- Se conocen el número y naturaleza de los átomos dentro de la celda de simulación. La interface Cerius2, dentro de sus archivos, contiene información pertinente, como distancia de enlace, ángulos de torsión y diedrales, estructura cristalina, grupos, etc. del sistema que se desea analizar. Por ello, en esta etapa, el código es de gran ayuda ya que las celdas convencionales están construidas y el usuario puede replicarlas "a voluntad" a lo largo de los tres ejes para obtener una celda de simulación con un cierto número de átomos. Hay un límite práctico de réplicas para el silicio pues los cálculos con más de 216 átomos tardan varias semanas.

Los valores de las fuerzas interatómicas en el sistema se obtienen a partir de los valores esperados de la energía $\langle E \rangle$ y para calcular $\langle E \rangle$, con el enfoque cuántico de la teoría de funcionales de la densidad, hay que escoger una funcional de intercambio y correlación. Como se explicó en el capítulo 2 la funcional considerada en esta tesis es la calculada por Vosko, Wilks y Nusair, VWN.

Dado el enorme costo computacional que implican los cálculos *ab initio* y la MD, las ecuaciones se integran sobre puntos del sistema tales que formen una malla burda. El otro aspecto para calcular $\langle E \rangle$ es el término $\sum_n a_n c_n$ en la ecuación (2.14); ello implica escoger una base atómica para la solución de la ecuación de Schrödinger. Para elegir la base se tiene que analizar el costo/beneficio computacional para cada conjunto de ellas, razón por la cual se optó por el conjunto de base minimal que consiste de aquellos orbitales atómicos ocupados en el átomo neutro (s, p). Así, la base minimal contiene 9 orbitales por átomo (1s, 2s, 2p, 3s, 3p), ya que a los electrones de la coraza se les da el mismo status que a los electrones de valencia. Se dice entonces que la coraza está llena (full core approximation). La ocupación de los orbitales se realiza partiendo de la energía más baja, llenando cada orbital con un máximo de dos electrones hasta completar el total de electrones involucrados en los cálculos. Un factor muy importante en la simulación es el radio de corte utilizado, r_c . En la literatura se reportan diversos valores de r_c , desde 3.5 Å en el silicio amorfo con hidrógeno, hasta valores superiores a 4.5 Å. Es por lo anterior que se trabajó con un r_c de 5 Å esperando con ello reproducir de mejor manera el entorno de cada átomo en el material amorfo, hasta segundos vecinos.

Relajación.- La optimización geométrica del código FASTSTRUCTURE corresponde a la relajación del sistema de estudio. En esta etapa se ingresaron los parámetros electrónicos de la Tabla 2. Los parámetros fueron los mismos para todas las muestras.

Tabla2.

MÉTODO	RELAJACIÓN
Opciones del método	Funcional de intercambio = VWN Malla de integración = Burda Ocupación de los orbitales = Mínima energía
Bases	Coraza completa Base orbital = Minimal con $r_c = 5\text{Å}$ Base densidad = Minimal con $r_c = 5\text{Å}$

Dentro de los parámetros computacionales de la simulación se consideran temperaturas, tiempos por paso de simulación, proceso, etc. Es en este rubro donde se ubica la contribución de este grupo de investigación, al implementar un secuencia de pasos que les ha permitido amorfizar materiales cristalinos cuyas FDRs son muy semejantes a los resultados experimentales.

El proceso de amorfización, coloquialmente conocido dentro del grupo como *proceso San Diego*, se describe a continuación.

Producción.- El *proceso San Diego* (Tabla3) consiste en calentar linealmente las superceldas cristalinas desde 300 K hasta temperaturas apenas por debajo de las correspondientes temperaturas de fusión de los materiales, para después enfriarlas

linealmente hasta la temperatura (computacional) de 0 K. Este proceso es el que genera, de manera burda, la estructura de las funciones de distribución radial que están de acuerdo con el experimento y debido a que se crean esfuerzos en la estructura amorfa, a continuación se realizan varios procesos de recocido y templado simulados con objetivo de encontrar la estructura más estable del material amorfo. Las etapas, para el caso nuestro, son:

Tabla3.

PROCESO	PASOS	T _i (K)	T _f (K)
Fusión	100	300	1680
Templado	122	1680	0
NVT	30	300	300
Templado	22	300	0

donde T_i, T_f son las temperaturas iniciales y finales respectivamente y, los últimos dos pasos se repiten 5 veces más para hacer un total de 14 tareas de variación de temperatura durante la amorfización.

SECUENCIA DE SIMULACIONES PARA UNA MUESTRA CON 51 % DE POROSIDAD

1) Muestra de silicio cristalino.

Se construye una celda de silicio cristalino con 216 átomos (se replicó el modelo cristalino existente en Cerius2, 3 réplicas a lo largo de cada uno de los ejes). El lado de la celda de simulación es de 16.2921 Å y la densidad es $\rho = 2.32948 \text{ gr/cm}^3$.

2) Muestra de silicio cristalino poroso (51 %) sin optimizar.

Se crea un poro de sección circular con un diámetro de aproximadamente 13Å, por lo que casi el 50% de sus átomos fueron eliminados. La dirección del poro fue al azar aunque posteriormente se realizaron pruebas considerando varias direcciones del poro por si existía alguna dependencia, resultados que no se reportan en este trabajo. Parámetros de la muestra: 107 átomos, $\rho = 1.15396 \text{ gr/cm}^3$, porosidad $\approx 50\%$.

3) Muestra de silicio cristalino poroso optimizado.

A la muestra anterior se le aplicó una optimización geométrica para relajar la estructura y obtener la de menor energía. Los parámetros de la muestra siguen siendo los mismos.

4) Muestra de silicio amorfo poroso optimizado.

A la muestra porosa se le sometió al proceso San Diego completo, con la finalidad de obtener una muestra porosa amorfa. El proceso de amorfización se detalla en las páginas anteriores. La clave del proceso consiste en calentar la muestra hasta una temperatura (1680 K) justo por debajo del punto de fusión del silicio durante 100 pasos a partir de los 300 K, y

después bajar su temperatura en 122 pasos hasta 0 K. Después se aplican seis ciclos de 30 y 22 pasos respectivamente en los que la temperatura primero se mantiene constante a 300 K y luego se enfría a 0 K en cada ciclo. Finalmente, la muestra se optimiza geoméricamente (relajación) para obtener su estructura de mínima energía.

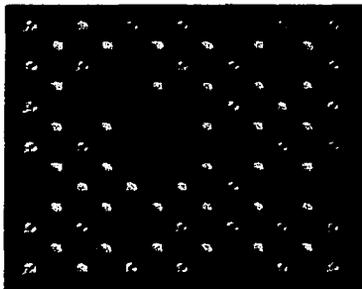
5) *Muestra de silicio amorfo poroso hidrogenado.*

A fin de saturar los enlaces sueltos de algunos de los átomos en la muestra del paso 3, se agregó hidrógeno a la celda y de esta manera se eliminaron todos los enlaces sueltos. Los átomos de hidrógeno excedentes debido al proceso de hidrogenación se eliminaron y se verificaron las distancias de enlaces Si-Si y Si-H, las que se mantuvieron a 1.5 Å.

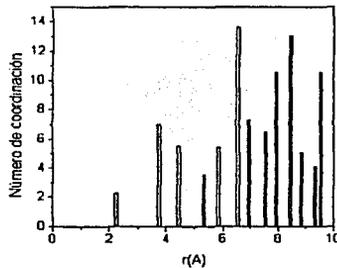
6) *Muestra de silicio amorfo poroso hidrogenado relajada.*

Finalmente se aplicó una optimización geométrica a la muestra para obtener su estructura de mínima energía.

Los resultados se muestran en las figuras 18a a 23a, para las estructuras atómicas generadas y las figuras 18b a 23b para las funciones de distribución radial.



(a)

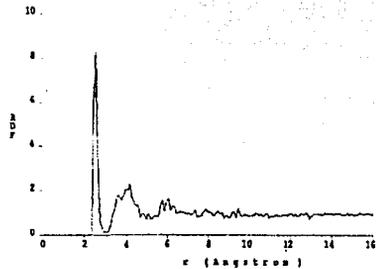


(b)

Fig. 18 (a) Muestra de silicio cristalino poroso con $\approx 50\%$ de porosidad (orientación al azar) sin optimizar, (b) FDR de la muestra de silicio cristalino poroso con $\approx 50\%$ de porosidad (orientación al azar) sin optimizar.

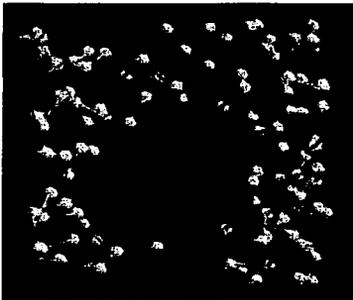


(a)

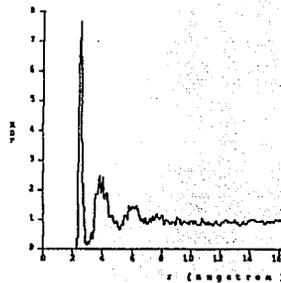


(b)

Fig. 19 (a) Muestra de Silicio Cristalino Poroso (orientación al azar) optimizado. (b) FDR de la muestra de Silicio Cristalino Poroso.



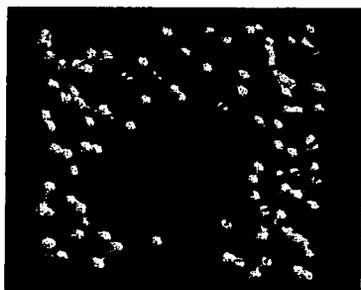
(a)



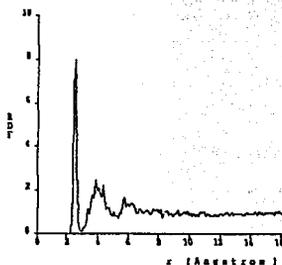
(b)

Fig. 20 (a) Muestra de silicio amorfo poroso (orientación al azar) sin optimizar, (b) FDR de la muestra amorfa porosa sin optimizar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

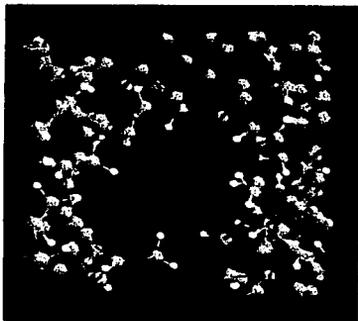


(a)

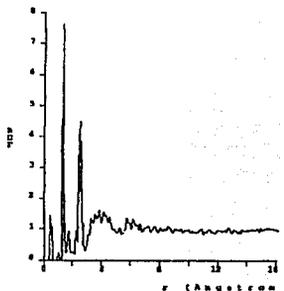


(b)

Fig. 21 (a) Muestra de silicio amorfo poroso (orientación al azar) optimizado, (b) FDR de la muestra amorfa porosa optimizada.

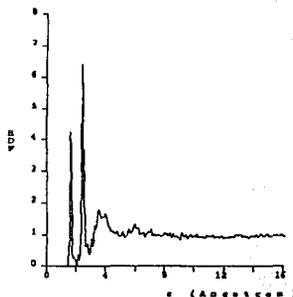


(a)



(b)

Fig. 22 (a) Muestra de silicio amorfo poroso hidrogenado sin optimizar, (b) FDR total de la muestra amorfa porosa con hidrógeno pero sin optimizar.



(a)

(b)

Fig. 23 (a) Muestra de silicio amorfo poroso hidrogenado y optimizado, (b) FDR total de la muestra amorfa porosa con hidrógeno y optimizado.

Tabla4.

MUESTRA	Primer pico(Å)
Cristal-porosa-no relajada	2.35
Cristal-porosa-relajada	2.55
Amorfa-porosa-no relajada	2.55
Amorfa-porosa-relajada	2.55
Amorfa-porosa-hidrogenada-no relajada	2.45
Amorfa-porosa-hidrogenada-relajada	2.45

Posición del primer pico de las funciones de distribución radial de las muestras usadas en la simulación de silicio amorfo poroso.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

BRECHA ÓPTICA [1].

Un método para la determinación de la brecha electrónica en un semiconductor es medir su brecha óptica. En los materiales amorfos, los métodos ópticos experimentales permiten encontrar una brecha E_g insensible a los estados localizados y a las colas de las bandas.

Para el caso de semiconductores amorfos, el coeficiente de absorción α presenta dos grandes regiones características. La primera es conocida como la región de bajas energías conocida como *borde de Urbach*, que se caracteriza por tener un comportamiento exponencial de la absorción como función de la energía del fotón. Esta es una región sensible a los defectos del material; en particular, para semiconductores amorfos se observa que los bordes de las regiones de absorción no se encuentran bien definidos generándose colas que se introducen en la brecha.

La segunda región se conoce como *región de interbandas* electrónicas donde el comportamiento es

$$\hbar\omega\alpha \approx (\hbar\omega - E_g^n)^n \text{ donde } n \text{ puede ser } 2 \text{ o } 3.$$

Para materiales amorfos el coeficiente de absorción se encuentra determinado por:

$$(\alpha(\omega)\hbar\omega)^{1/2} = \text{constante}(\hbar\omega - E_g^*)$$

fórmula que ha sido usada ampliamente por los experimentales para calcular el valor de la constante E_g^* . Para encontrar la brecha óptica en un material amorfo se grafica $(\alpha(\omega)\hbar\omega)^{1/2}$ vs $\hbar\omega$ y se encuentra la intersección de la recta extrapolada en la región de interbandas electrónicas con el eje horizontal de las energías.

Para calcular las brechas ópticas del silicio amorfo poroso, se usó un programa computacional diseñado por el Dr. Fernando Álvarez Ramírez que se basa en la idea anterior.

Para determinar el valor de la brecha óptica contamos con las estructuras electrónicas de las celdas amorfas calculadas en el punto Γ . Puesto que α es la fracción de energía perdida por una onda electromagnética al pasar a través de una unidad de espesor del material, esto implica que α es proporcional al número de transiciones electrónicas, N_t , de la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo tanto, graficando $\sqrt{N_t(\hbar\omega)\hbar\omega}$ en lugar de $(\alpha(\omega)\hbar\omega)^{1/2}$ deberá resultar en el mismo tipo de comportamiento observado experimentalmente pero con diferente pendiente; sin embargo, la intersección con la horizontal no cambiará ni tampoco la brecha óptica.

En la figura 24 se muestra el proceso general que usa el código para calcular la brecha óptica.

Las figuras 25 a 30 muestran las estructuras atómicas generadas y las brechas ópticas de cada una de las estructuras.

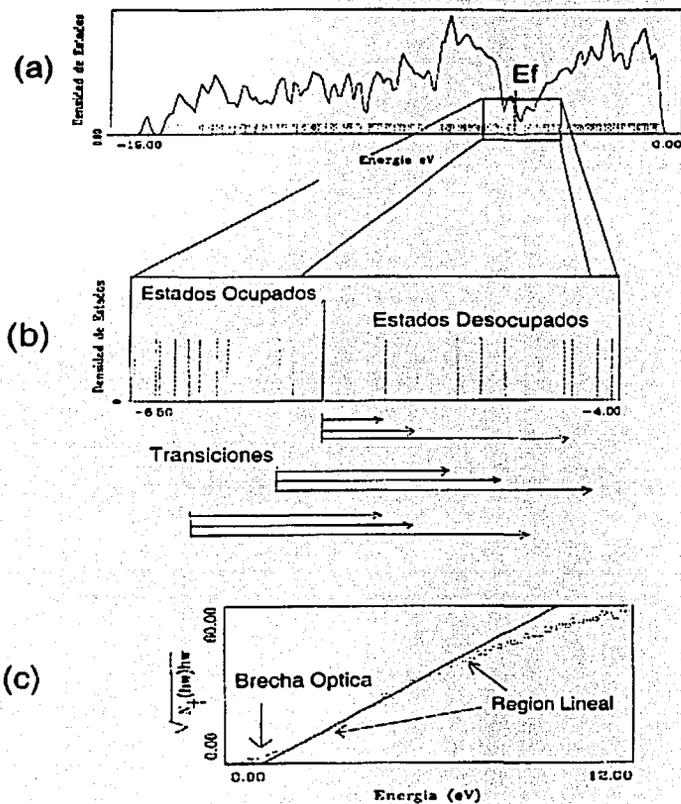
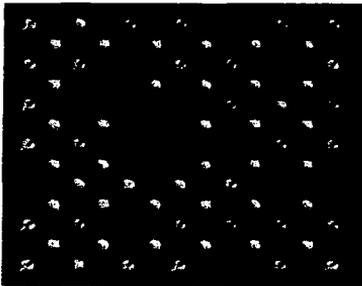
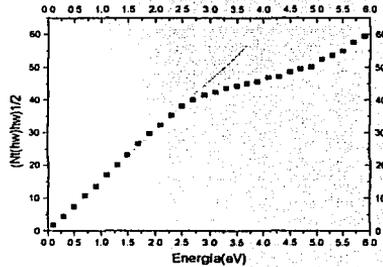


Fig. 24 Proceso para la determinación de la brecha óptica E_g . (a) obtención de la densidad de estados en Γ , (b) determinación del número de transiciones electrónicas de la banda de valencia a la de conducción, lo que da origen a la gráfica (c), [1].



(a)

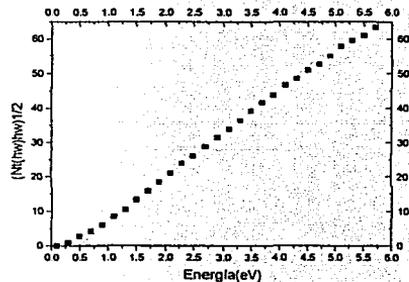


(b)

Fig.25 (a) muestra de silicio cristalino poroso con 51 % de porosidad (orientación al azar) sin optimizar, (b) brecha óptica de la muestra de silicio cristalino poroso con 51 % de porosidad (orientación al azar) sin optimizar. Brecha de 0.004eV.

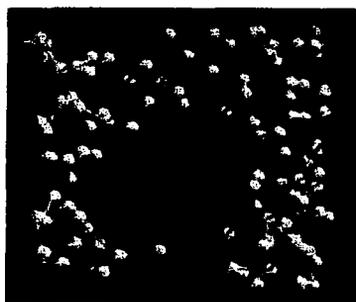


(a)

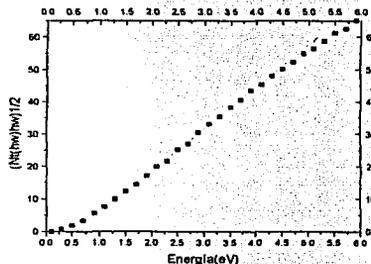


(b)

Fig. 26 (a) muestra de Silicio Cristalino Poroso (orientación al azar) optimizado, (b) brecha óptica de la muestra de Silicio Cristalino Poroso optimizado. Brecha de 0.474eV.

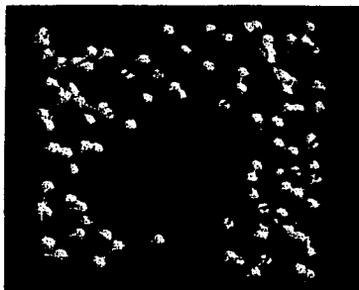


(a)

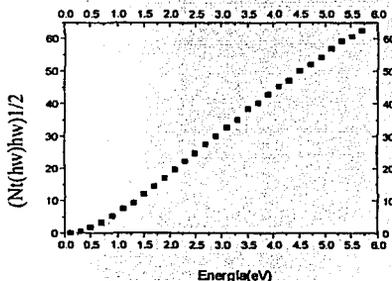


(b)

Fig. 27 (a) muestra de silicio amorfo poroso (orientación al azar) sin optimizar, (b) brecha óptica del silicio amorfo poroso sin optimizar. Brecha de 0.575eV.

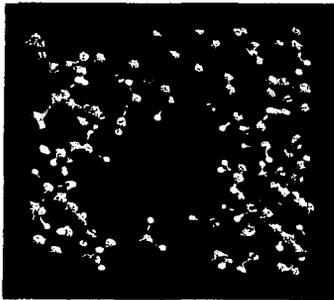


(a)

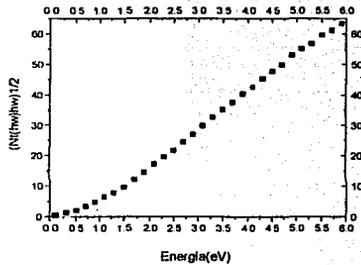


(b)

Fig.28 (a) muestra de silicio amorfo poroso (orientación al azar) optimizado, (b) brecha óptica del silicio amorfo poroso optimizado. Porosidad de 51% y orientación del poro al azar. Brecha de 0.58eV.

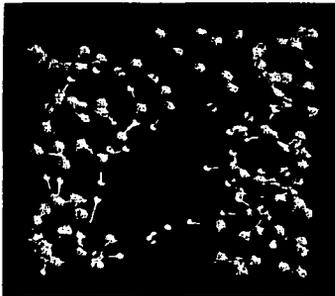


(a)

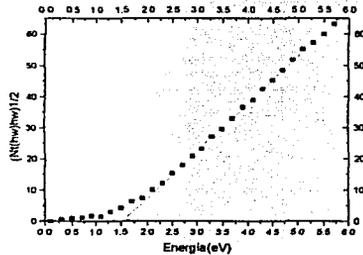


(b)

Fig. 29 (a) muestra de silicio amorfo poroso hidrogenado sin optimizar, (b) brecha óptica del silicio amorfo poroso hidrogenado sin optimizar. Brecha de 0.757eV.



(a)



(b)

Fig. 30 (a) muestra de silicio amorfo poroso hidrogenado optimizado, (b) brecha óptica del silicio amorfo poroso hidrogenado relajado. Brecha de 1.521eV.

En la Tabla 5 se muestran los valores de las brechas para cada una de las muestras fabricadas para la simulación. Los nombres aparecen abreviados en la gráfica.

Tabla 5.

PROCESO	MUESTRA	BRECHA ÓPTICA(eV)
Cristalina-porosa	xp	0.004
Cristalina-porosa-relax	xprelax	0.474
Amorfa-porosa	ap	0.575
Amorfa-porosa-relax	aprelax	0.58
Amorfa-porosa-H47	apH47	0.757
Amorfa-porosa-H47relax	apH47relax	1.521

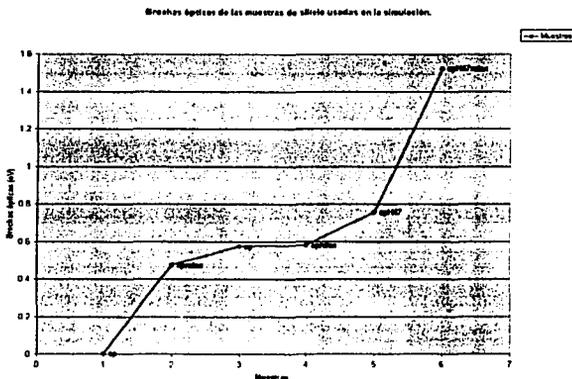


Fig. 31 Comportamiento de la brecha óptica de las muestras de silicio que se usaron para la simulación de silicio amorfo poroso.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Topología. La distancia interatómica entre primeros vecinos en la muestra de silicio amorfo poroso es de 2.55 Å, mayor que la separación entre primeros vecinos en una muestra de silicio amorfo puro y que en una muestra de silicio cristalino.

No se estudiaron las causas de este aumento en la distancia interatómica pero, considerando que el tamaño de los átomos es mayor cuando están aislados que cuando pertenecen a un sólido debido a las fuerzas de compresión de los átomos vecinos, al quitar alguno de los átomos del sólido las fuerzas de compresión que se ejercen sobre otro átomo ya no son uniformes, de modo que el átomo que experimenta la fuerza resultante tiende a desplazarse hacia donde no existe fuerza alguna es decir, hacia donde está el poro.

Cuando a la muestra de silicio amorfo poroso se le agrega hidrógeno para eliminar los enlaces sueltos, se observa que la distancia interatómica disminuye a 2.45 Å. Retomando la idea plasmada en el párrafo anterior, pudiera pensarse que los átomos de silicio experimentan ahora mayores fuerzas de compresión que cuando la muestra no contiene hidrógeno, y debido a que se tiene el mismo espacio disponible en la celda, los átomos deben de estar más próximos entre ellos. Experimentalmente se ha observado que la red atómica se dilata cuando se incrementa la porosidad, lo que parece estar de acuerdo con nuestras simulaciones [13], [14].

Evidentemente, se requiere de generar un código capaz de verificar nuestra hipótesis por lo que sigue siendo un misterio la razón por la que la distancia interatómica en el *ap_Si* aumenta y en el *ap_SiH47* disminuye.

Brecha óptica. La determinación experimental de la brecha óptica del silicio cristalino arroja valores que fluctúan entre 1.11 eV y 1.17 eV, la del silicio poroso con hidrógeno entre 1.26 eV y 1.95 eV y la del silicio amorfo con hidrógeno entre 1.36 eV y 1.8 eV, como se mencionó en el capítulo II. El valor de la brecha óptica del silicio amorfo poroso hidrogenado a partir de la simulación es de 1.52 eV que está dentro de los intervalos de las muestras de silicio poroso y amorfo. De los datos anteriores podemos ver que las muestras de silicio poroso hidrogenado son las que tienen una mayor brecha; es decir, tanto la porosidad como la hidrogenación son factores importantes para el valor de la brecha en el material. Como es sabido, el hidrógeno contribuye a eliminar enlaces sueltos y aumenta la brecha de la muestra. Tenemos que 47 átomos de hidrógeno en el *ap_SiH47* representan el 30.5% del total de átomos de la muestra y, por otro lado, que la misma muestra tiene un 51% de porosidad por lo que quizás deberían de hacerse simulaciones de este material con mayores porosidades y las correspondientes hidrogenaciones para discernir la relevancia de cada una de estos factores en el valor de su brecha óptica.

Por otro lado, es difícil saber si el valor obtenido para la brecha óptica del silicio amorfo poroso (0.58 eV) es razonable, pues no se halló dentro de la literatura algún dato experimental sobre la brecha óptica de este material. De cualquier modo debe de entenderse que el cálculo de esta propiedad en los materiales amorfos es complicado.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.

Mi trabajo se concretó en el estudio de la topología y de la brecha óptica de una muestra de silicio amorfo poroso. La topología de la muestra se analizó a partir de su función de distribución radial y la brecha óptica se calculó siguiendo el método desarrollado por el grupo y que se deriva del método experimental de Tauc.

Limitándome a las 6 muestras usadas para la simulación de silicio amorfo poroso, puedo decir que:

Topología. La muestra de silicio amorfo poroso optimizado geoméricamente presenta un desplazamiento del primer pico de su FDR con respecto a la muestra cristalina de silicio. Es decir, en el silicio cristalino los primeros vecinos se encuentran a 2.35 Å considerando cualquier átomo como referencia, mientras que en el silicio amorfo poroso, los primeros vecinos se alejan a 2.55 Å.

Es importante señalar la sorprendente similitud entre la función de distribución radial de la muestra de silicio poroso (50%) relajado con la FDR de la muestra de silicio amorfo poroso relajado; lo anterior nos indica que quizás no se requiera del proceso de amorfización para obtener una muestra amorfa porosa de silicio si se cuenta con una muestra de silicio poroso con 50% de porosidad y con posibilidades de ser relajada.

La primera hipótesis de esta tesis se verifica, pues la muestra de silicio amorfo poroso presenta un aumento en su distancia interatómica entre los primeros vecinos respecto de la muestra de silicio amorfo puro (2.35 Å).

Brecha óptica. Se calculó la brecha óptica de cada una de las 6 muestras parciales de la simulación; la brecha es casi nula para la muestra de silicio cristalino poroso no relajado, lo que es de esperarse ya que la muestra presenta muchos enlaces sueltos. La brecha es de 0.474 eV para la muestra de silicio cristalino poroso relajado pues después de la relajación, algunos de los enlaces sueltos de la primera muestra se han satisfecho. La brecha sigue aumentando, tiene un valor de 0.575 eV y 0.58 eV para la muestra de silicio amorfo poroso sin relajar y silicio amorfo poroso relajado respectivamente, son valores muy parecidos ya que cuando la muestra se vuelve amorfa, ha casi alcanzado su estado de mínima energía y cuando se le somete a una relajación, su estructura ya no cambiará drásticamente. Aunque las muestras amorfas tienden a enlazar a todos sus átomos de silicio, permanecen algunos enlaces sueltos, por lo que la muestra de silicio amorfo poroso relajada fue saturada de hidrógeno para satisfacer la valencia de los átomos. La muestra anterior tiene una brecha de 0.757 eV, y al experimentar una relajación y obtener su estructura de mínima energía, su brecha aumenta a 1.52 eV.

La segunda hipótesis de esta tesis se obtuvo que la brecha óptica de la muestra de silicio amorfo poroso ya optimizada es de 0.58 eV.

A partir de las muestras anteriores y de los resultados obtenidos, se pensó que sería interesante saber si existía una porosidad crítica, a partir de la cual relajando una muestra de silicio cristalino poroso, con porosidad crítica, se pudiera obtener una muestra amorfa. En el espíritu de corroborar esta hipótesis se fabricaron muestras de silicio cristalino poroso con porosidades de 10, 20, 22, 30, 40, 50, 60, y 80%. Las funciones de distribución radial de estas muestras después de ser relajadas, presentan su primer pico a 2.35, 2.45, 2.50, 2.55, 2.55, 2.55, 2.55, y 2.55 Å respectivamente. Es decir, si se tiene una muestra de silicio cristalino poroso con por o menos 30% de porosidad y se le relaja, es posible obtener una muestra de silicio poroso muy parecida al silicio amorfo poroso. Lo anterior es interesante si se piensa en los recursos computacionales que el proceso de amorfización requiere. Las muestras que se usaron para descubrir la posible porosidad crítica, no se muestran en la tesis por las razones antes mencionadas pero, siguen siendo estudiadas en el IIM actualmente.

Antes de terminar, quiero mencionar que nosotros hemos partido de una muestra de silicio poroso y la hemos hecho amorfa, esto por simplificar los recursos computacionales. Sin embargo, estamos concientes de la importancia de realizar la simulación en sentido inverso, para la comparación de resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fernando Álvarez Ramírez, *Propiedades topológicas, electrónicas y ópticas del silicio amorfo puro y contaminado*, Tesis de doctorado, UNAM, Febrero del 2002.
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham and P.D.J. Calcott, *The structural and luminescence properties of porous silicon*, J. Appl. Phys. **82** (1997) 909.
- [3] Charles Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Ed. Reverté, Barcelona España, tercera edición, 1993.
- [4] R.J. Turton, *Band structure of Si: overview*, Properties of Crystalline Silicon, EMIS Datareviews series, No 20, INSPECT, 1988, pags. 381-382.
- [5] A.G. Cullis, L.T. Canham, and O.D. Dosser, in *Light Emission From Silicon*, edited by S.S. Lyser, R.T. Collins, and L.T. Canham (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992), pag. 7.
- [6] J. Behren and P.M. Fauchet, *Absorption coefficient of porous silicon*, Properties of porous silicon, EMIS Datareviews series, No18, INSPECT, 1988, pag. 229.
- [7] P.D.J. Calcott, *Experimental estimates of porous silicon bandgap*, Properties of porous silicon, EMIS Datareviews series, No18, INSPECT, 1988, pag. 203-206.
- [8] F. Álvarez, C.C. Díaz, A.A. Valladares, R.M. Valladares, *Radial distribution functions of ab initio generated amorphous covalent networks*, Physical Review B65 (2002)113108-1.
- [9] P.W. Anderson, Phys. Rev. **109** (1958) 1492.
- [10] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford Science Publications, Great Britain, 1987.
- [11] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [12] F. Álvarez and A.A. Valladares, *First Principles Simulations of Atomic Networks and Optical Properties of Amorphous SiN_x Alloys*, to be published in Physical Review B.
- [13] K. Barla, R. Herno, G. Bomchil, J.C. Pfister, and A. Freud, J. Cryst. Growth **68** (1984) 727.
- [14] I.M. Young, M.I.J. Beale, and J.D. Benjamin, Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 1133.