



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR *AB INITIO* DE ALGUNAS PROPIEDADES DEL SILICIO AMORFO POROSO**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

M en C. Emilye Rosas Landa Loustau

**TUTOR**

Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

México D. F. 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



# Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Publicaciones	VII
Introducción	IX
<b>1. Antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1. Las propiedades de interés . . . . .	2
1.1.1. Función de Distribución Radial . . . . .	2
1.1.2. Tipos de Desorden en un Material Amorfo . . . . .	3
1.1.3. Densidad de Estados Electrónicos de un Material Amorfo . . . . .	5
1.1.4. Absorción óptica . . . . .	7
1.1.5. Luminiscencia . . . . .	10
1.2. Las fases del <i>Si</i> . . . . .	11
1.3. La fotoluminiscencia del <i>p-Si</i> . . . . .	20
1.3.1. La fotoluminiscencia del <i>p-Si tipo p</i> . . . . .	27
1.3.2. La fotoluminiscencia del <i>p-Si tipo n</i> . . . . .	52
<b>2. Dinámica Molecular <i>ab initio</i></b>	<b>63</b>
2.1. Dinámica Molecular . . . . .	64
2.2. Teoría de Funcionales de la Densidad . . . . .	68
2.3. MD y DFT . . . . .	73





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

<b>3. Resultados del Conjunto A</b>	<b>75</b>
3.1. Propiedades Topológicas . . . . .	79
3.1.1. Estructuras de los modelos . . . . .	79
3.1.2. Parámetros Topológicos . . . . .	80
3.2. Propiedades Electrónicas . . . . .	97
3.3. Propiedades Ópticas . . . . .	103
<b>4. Resultados del Conjunto B</b>	<b>113</b>
4.1. Propiedades Topológicas . . . . .	116
4.1.1. Estructuras de los modelos . . . . .	117
4.1.2. Parámetros Topológicos . . . . .	117
4.2. Propiedades Electrónicas . . . . .	127
4.3. Propiedades Ópticas . . . . .	130
<b>5. Resultados del Conjunto C</b>	<b>135</b>
5.1. Almacenamiento de hidrógeno en el $p\text{-C:H}$ y $p\text{-Si:H}$ . . . . .	136
5.2. Importancia de la forma y dirección de los poros en el $p\text{-Si}$ . . . . .	144
<b>6. Conclusiones</b>	<b>155</b>
<b>A. Espectros de PL de los modelos del Conjunto A y B</b>	<b>159</b>
A.1. Nuestras propuestas para modelar la PL del $p\text{-Si}$ y $ap\text{-Si}$ . . . . .	159
A.2. Espectros de PL del conjunto A. . . . .	162
A.3. Espectros de PL del conjunto B. . . . .	172
<b>B. Códigos de los programas de fotoluminiscencia.</b>	<b>177</b>
B.1. Programa <i>HISTOGRAMAS.f</i> . . . . .	177
B.2. Programa <i>EDOXEDO.f</i> . . . . .	180
B.3. Programa <i>DATOSARTIFICIALES.f</i> . . . . .	182
<b>Referencias</b>	<b>185</b>

# Agradecimientos

Quiero agradecer en primer término a mi familia por inculcarme el amor al trabajo, a la ciencia y a las artes.

Agradezco con especial fervor a la Universidad Nacional Autónoma de México por otorgarme la oportunidad de formarme como científica y atleta así como por alimentar mi imaginación y motivación.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, así como al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, por otorgarme los medios económicos para realizar mis estudios.

Agradezco a mi asesor principal, Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente y a los miembros de mi comité tutor, Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez y Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por el apoyo brindado durante mis estudios.

Finalmente, agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por acogerme en sus instalaciones.



# Resumen

El objetivo de este proyecto es el de estudiar algunas de las propiedades topológicas, electrónicas y ópticas del silicio amorfo poroso (*ap-Si*) por medio de la dinámica molecular *ab initio* que implementa el esquema de Lin y Harris. Entre las propiedades topológicas del *ap-Si* que se estudian se encuentran su función de distribución radial, el número de enlaces sueltos por celda de simulación, así como la separación entre los primeros vecinos de *Si*. Por otro lado, la densidad de estados, la brecha electrónica y la energía de Fermi son las propiedades de carácter electrónico que se reportan. Las propiedades ópticas analizadas son la brecha óptica, coeficiente de absorción y espectro de fotoluminiscencia. Los modelos de *ap-Si* generados contienen un mínimo de 32 átomos de *Si* y un máximo de 500. La porosidad de los modelos varía de 10 al 80 % del total de átomos por celda de simulación. Los modelos de *ap-Si* que se construyeron poseen tanto poros regulares a lo largo del eje Z, como poros irregulares y que no siguen ninguna dirección principal dentro de la celda de simulación.

Concluimos que conforme el esqueleto de *Si* en el *ap-Si* es más grueso, este material presenta más estructuras cristalinas aún para una porosidad mayor de 50 %. Los primeros vecinos de *Si* están separados por 2.55 Å en modelos con pocos átomos y alta porosidad y la separación disminuye a 2.35 Å en modelos de *ap-Si* con muchos átomos y porosidad de hasta el 80 %. El hidrógeno que satura los enlaces sueltos del *ap-Si* disminuye la tensión entre los átomos de *Si* que están en la superficie interna de los poros, de modo que la separación entre primeros vecinos es de 2.45 Å. Por otra parte, no encontramos direcciones preferenciales de crecimiento de poros en los modelos de *ap-Si*. El hidrógeno que satura los enlaces sueltos del *ap-Si* limpia la brecha y por lo tanto la incrementa. La brecha electrónica es mayor para modelos de *ap-Si* con gran cantidad de átomos de *Si* y menor para aquellos con pocos átomos. La brecha óptica se comporta de forma similar a la brecha electrónica. Con respecto a la fotoluminiscencia del *ap-Si* concluimos que el modelo del confinamiento cuántico puede explicar el desplazamiento del máximo del espectro hacia mayores energías pero que para modelos con pocos átomos de *Si* hay que considerar el número de enlaces suel-



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.

tos, pues resulta difícil hablar de un esqueleto de *Si* ya que la mayoría de los átomos están en la superficie del poro y tienen muchos enlaces sueltos. De acuerdo a nuestros resultados, la presencia de hidrógeno en los modelos de *ap-Si:H* desplaza hacia mayores energías al máximo del espectro de fotoluminiscencia de los modelos de *ap-Si*, por lo que es necesario apelar a otros modelos además del de confinamiento cuántico para explicar este fenómeno. Los espectros de fotoluminiscencia de nuestros modelos de *ap-Si* tienen un máximo de energía promedio de 2.4 eV y un ancho promedio de 1.2 eV. Si bien el ancho de nuestros espectros de fotoluminiscencia coincide con el que se reporta experimentalmente, los máximos de energía están desplazados hacia el azul. Pensamos que el desplazamiento del máximo se puede deber a la dimensión de nuestros modelos respecto a la de cualquier muestra de *ap-Si* real pues como hemos indicado, manipulamos un máximo de 500 átomos de *Si* que si bien es un gran número de átomos para ser estudiados por métodos *ab initio*, el esqueleto de *Si* que forman no es comparable al que forman los  $10^{23}$  átomos de *Si* de muestras de *ap-Si* y *p-Si* reales.

Las simulaciones fueron realizadas con la interfaz CERIOUS2 y su código FAST STRUCTURE. La obtención de la energía total de las estructuras de *p-C:H* se realizó con el código DMOL3 contenido en la interfaz CERIOUS2. Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron de los códigos EDOxEDO.f e HISTOGRAMAS.f que nosotros generamos.

# Publicaciones

1. *Crystalline and amorphous nanostructures in porous silicon*, Emilye R. L. Loustau, Ariel A. Valladares, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**(2008)2200.
2. *The Energetics of hydrogen adsorbed in nanoporous carbon: A simulational study*, E. R. L. Loustau, Rubén Estrada, Ariel. A. Valladares, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**(2006)13332.
3. *Atomic topology and optical properties of amorphous porous silicon, ap-Si*, E. R. L. Loustau, R. M. Valladares and A. A. Valladares, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **338**(2004)416.





# Introducción

El silicio(*Si*) sigue siendo el semiconductor más usado por la humanidad para el desarrollo de su tecnología. A pesar de que ya se conocen semiconductores que mejorarían en gran medida el rendimiento de muchos de los dispositivos electrónicos basados en el *Si* el costo de producción de artefactos basados en ellos es aún muy alto comparado con la inversión si se producen a base de *Si*. El GaAs es un ejemplo de un compuesto semiconductor cuyos electrones viajan a mayor velocidad en el canal de un transistor que los del *Si* para altas frecuencias, sin embargo las propiedades físicas y químicas del GaAs complican su uso en la fabricación de transistores y debido a su carácter binario, cualquier fallo en el dispositivo basado en GaAs es más difícil de comprender y reparar, lo que finalmente eleva el costo de su producción.

El *Si* es uno de los elementos más abundantes en el Planeta Tierra siendo ésta otra de las razones por las que es tan importante para la tecnología. Asia controla más de la mitad de la extracción y refinado del *Si*, mientras que Europa y los E.E.U.U controlan el resto. Si bien el *Si* está lejos de agotarse, los mayores productores y comerciantes de *Si* buscan nuevas fuentes de extracción de *Si*, y nuevas propiedades de este elemento para mantener su liderazgo mundial y asegurar su futuro en el mundo de la tecnología.

El *Si* no deja de sorprendernos. Es bien sabido que el silicio mono cristalino y amorfo (*a-Si*) se usan en la construcción de celdas fotovoltaicas. El silicio cristalino (*c-Si*) se usa aún para construir transistores tipo MOS y circuitos integrados. Recientemente el silicio policristalino, de una altísima pureza, se ha implementado tanto en celdas fotovoltaicas como en pantallas de alta resolución con excelentes resultados. El silicio poroso (*p-Si*) ha demostrado ser un material que se asimila y se desecha de manera sencilla en el cuerpo humano, por lo que en un futuro se tiene contemplado su uso en la medicina. El *p-Si* manifiesta una fotoluminiscencia muy superior a la del *c-Si*, por lo que se piensa que puede ser un material interesante para el desarrollo de la fotónica y optoelectrónica. Como podemos observar el *Si* es un elemento muy versátil pues sus diversas estructuras o fases tienen propiedades útiles para varios campos de la ciencia.



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.

Este trabajo se centra en el estudio de algunas de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del silicio en su fase amorfa y porosa. El silicio amorfo poroso (*ap-Si*) ha sido estudiado por pocos grupos científicos en el mundo. La totalidad de estos estudios son de carácter experimental. Los grupos experimentales que comenzaron con el estudio del *ap-Si* ([1] y [2]) decidieron trincar esta línea de investigación debido a la dificultad de reproducir dos estructuras equivalentes de *ap-Si* en el laboratorio y a que la estructura del *ap-Si* lo hace muy difícil de manipular. Por otro lado, estos mismos grupos experimentales indicaron que el *ap-Si* es fotoluminiscente a temperatura ambiente. Su fotoluminiscencia es mayor que la del *c-Si* y menor que la del *p-Si*. Para nosotros es importante contribuir al conocimiento teórico de algunas de las propiedades del *ap-Si* para que con la ayuda de futuras investigaciones, sea posible aprovechar o desechar tecnológicamente esta fase del *Si*.

El *ap-Si* puede ser considerado como un material defectuoso, por lo que algunos de los métodos desarrollados para lidiar con semiconductores amorfos pueden aplicarse para su estudio. Ya que no contamos con simulaciones sobre el *ap-Si* que nos guíen, nos ayudaremos de los resultados que se reportan sobre estructuras bien estudiadas del silicio como las del *p-Si* y las del *a-Si* [3]. El *p-Si* ha sido estudiado ampliamente tanto teóricamente como experimentalmente; en las últimas décadas se ha renovado el interés en él por sus interesantes propiedades luminosas [4] pues se piensa que podría aplicarse en el desarrollo de la optoelectrónica [5]. Por otro lado, el *a-Si* cuenta con estudios simulaciones *ab initio* [6], de modo que ambos materiales nos servirán de guía para la interpretación de nuestras simulaciones de *ap-Si*.

Como primera sección del capítulo 1 se muestran los fundamentos de las propiedades del *ap-Si* que se habrán de calcular como por ejemplo la función de distribución radial, la densidad de estados, la brecha óptica entre algunas otras. En la segunda sección de este capítulo se puntualizan algunas de las características del *c-Si*, *p-Si* y *a-Si* que son importantes para este proyecto.

En el capítulo dos presentamos de manera muy breve las bases de la teoría de funcionales de la densidad y de la dinámica molecular *ab initio* usada en nuestras simulaciones. En la última sección de este capítulo se explica el esquema de Lin y Harris y se indican las principales diferencias y coincidencias con el reconocido esquema de Car y Parrinello.

En los capítulo tres, cuatro y cinco se presentan algunas de las propiedades topológi-

cas, electrónicas y ópticas de los modelos de  $p\text{-Si}$ ,  $ap\text{-Si}$ ,  $ap\text{-Si:H}$ ,  $p\text{-Si:H}$ ,  $p\text{-C}$  y  $p\text{-C:H}$  que construimos para nuestro proyecto. Las propiedades topológicas estudiadas son la función de distribución radial, la distancia interatómica y defectos de coordinación. Las propiedades electrónicas que se reportan son la densidad de estados, la diferencia HOMO-LUMO y la energía de Fermi. El cálculo de la brecha óptica por la aproximación de Tauc también se presenta en los capítulos 3, 4 y 5. Al final de cada capítulo encontrará las conclusiones que nacen del análisis de los resultados.

El cálculo de los espectros de fotoluminiscencia con los códigos que creamos se reportan en el apéndice A. Se decidió ubicar los espectros de fotoluminiscencia que calculamos en un apéndice debido a que si bien nuestros códigos son los primeros en su tipo en la literatura, por basarse en estructuras simuladas por dinámica molecular *ab initio*, reconocemos que son muy primitivos y que requieren de mejoras así como de un sustento conceptual sólido.

En el capítulo seis se reúnen las conclusiones sobre el  $ap\text{-Si}$ , considerando todos los resultados topológicos, electrónicos y ópticos presentados en los capítulos 3, 4 y 5 así como en el apéndice A. Finalmente, en el apéndice B se muestran los códigos de fotoluminiscencia creados para nuestro proyecto.



# Capítulo 1

## Antecedentes

El objetivo de este capítulo es el de dar al lector un panorama muy general sobre algunas de las fases más conocidas del  $Si$ , además de indicar las propiedades de interés del  $ap-Si$  que se estudiarán y los conceptos físicos en los que se basan.

Este capítulo consiste de tres secciones. La primera sección (sección 1.1) la dedicamos a explicar la naturaleza de algunas de las propiedades del  $ap-Si$  que obtendremos. Revisamos la naturaleza de la función de distribución radial, de la densidad de estados electrónicos y de los tipos de defectos que es factible encontrar en un material amorfo.

En la segunda sección (sección 1.2) se indican características importantes sobre el  $c-Si$ ,  $p-Si$ ,  $a-Si$  y  $ap-Si$ . En esta sección se pretende resumir algunas de las propiedades más importantes (respecto a los objetivos que nuestro proyecto persigue) de las fases del  $Si$  mencionadas anteriormente para tenerlas en mente al interpretar los resultados de nuestras simulaciones.

En la tercera sección (sección 1.3) presentamos una revisión bibliográfica sobre la fotoluminiscencia del  $p-Si$  desde 1996 hasta el año 2008. La finalidad de realizar una revisión bibliográfica es la de conocer las circunstancias y condiciones en las que experimentalmente se manifiesta la fotoluminiscencia del  $p-Si$  así como conocer la forma de sus espectros.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



## 1.1. Las propiedades de interés

Las propiedades del *ap-Si* que calcularemos son: la función de distribución radial, número de enlaces sueltos y sobrecoordinados, la densidad de estados electrónicos, brecha electrónica y energía de Fermi. También obtendremos la brecha óptica y los espectros de luminiscencia de los modelos.

### 1.1.1. Función de Distribución Radial

La función de distribución radial (FDR) es una de las funciones más ampliamente usadas para describir la estructura atómica de un material amorfo a corto alcance ( $2 - 5 \text{ \AA}$ ). La FDR es una función importante porque se puede obtener directamente de los experimentos de difracción [7].

La FDR o  $J(r)$  se define como el número de átomos que se localizan en una región esférica que va de  $r$  a  $r + dr$  y cuyo centro está en un átomo arbitrario:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (1.1)$$

donde la función densidad  $\rho(r)$  es una función de correlación de pares atómicos, tal función alcanza un máximo para  $r$  del orden de  $r_1$  (donde  $r_1$  es la distancia más probable de enlace entre primeros vecinos) y tiende al valor de la densidad del material  $\rho_o$  cuando  $r$  es muy grande y donde el material se ve homogéneo. Entre estos límites de  $r$  la FDR de un material amorfo oscila [7].

La posición  $r_1$  del primer pico de la FDR nos indica la separación más probable entre vecinos cercanos y la posición  $r_2$  del segundo pico, nos muestra la separación más probable entre los siguientes vecinos próximos. Conociendo  $r_1$  y  $r_2$  podemos calcular el ángulo de enlace  $\theta$  (más probable) dado por:

$$\theta = 2 \sin^{-1} \frac{r_2}{2r_1} \quad (1.2)$$

El segundo pico es generalmente más ancho que el primero en los sólidos amorfos covalentes; lo anterior refleja una contribución debida a la presencia de variaciones estáticas en los ángulos de los enlaces (típicamente de  $\pm 10\%$ ). En los cristales por otro lado, no existen variaciones estáticas del ángulo de enlace y por lo tanto, el ancho

del primer y segundo pico de la FDR debe de ser igual. Hay que mencionar que la FDR es una representación unidimensional de una estructura tridimensional, y como tal es un promedio espacial [7].

En este punto es conveniente aclarar que en nuestro proyecto, consideraremos que dos átomos de silicio están enlazados si estos se encuentran a una separación menor o igual a la posición del primer mínimo de la FDR. Usamos el criterio de enlace anterior debido a que se usó con éxito en el estudio del *a-Si* realizado por [3] con los mismos métodos de dinámica molecular que nosotros implementamos.

### 1.1.2. Tipos de Desorden en un Material Amorfo

Podemos considerar que un material amorfo es aquel que no presenta una periodicidad en alguna de sus características como: tipo de átomo, posición geométrica, espín, etc. Es importante conocer los tipos de desorden presentes en un material amorfo, pues el control de sus defectos permite manipular las propiedades de sus estructuras. En los materiales amorfos pueden encontrarse varios tipos de desorden [3]:

1. Desorden Topológico
2. Desorden Sustitucional
3. Desorden Magnético o de espín

**Desorden Topológico:** En este tipo de desorden 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. Lo anterior no implica que los átomos puedan ocupar cualquier posición en el espacio pues, existe una correlación a corto alcance entre ellos. Este el tipo de desorden que estudiaremos en esta tesis [3].

**Desorden Sustitucional:** En este tipo de materiales la posición de los átomos corresponden a las posiciones cristalinas de un material, sin embargo por lo menos uno de los átomos no cumple la condición de traslacionalidad que exige que  $r = la_1 + ma_2 + na_3$  con  $l, m, n$  enteros. Lo anterior quiere decir que si nos trasladamos a lo largo de uno de los vectores de la red, en algún sitio encontraremos un átomo de un elemento químico distinto al átomo del que se partió [3].

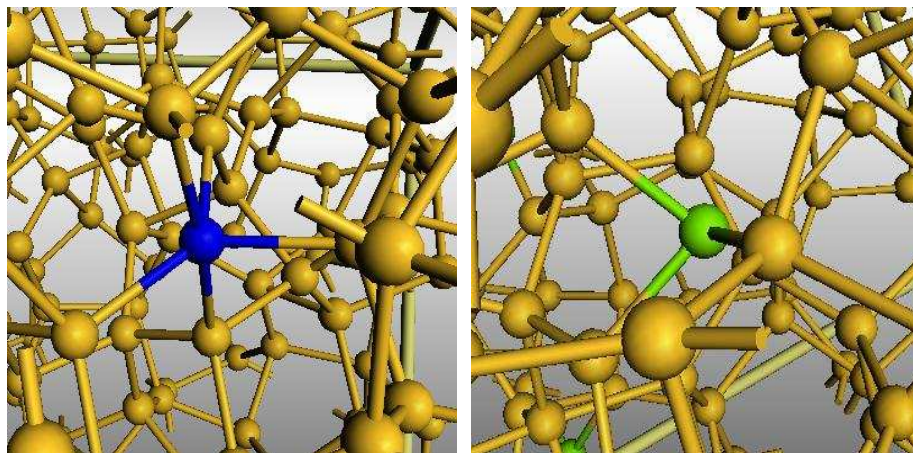
**Desorden Magnético o de Espín:** En este tipo de desorden la estructura del material puede mantenerse cristalina en un sentido estrictamente topológico, sin embargo puede existir una orientación aleatoria de los espines en cada posición [3].

El desorden topológico es evidente en una red cristalina y por lo tanto el concepto de defecto no es ambiguo, en un material amorfo por otra parte, hay que considerar una red amorfa continua a partir de la cual cualquier desviación adquiere la categoría de defecto. La *red amorfa continua* o Continuous Random Network (CRN) fué propuesta en 1932 por W. H. Zachariasen y en ella cada átomo que la compone tiene satisfecha su valencia. Las dos diferencias básicas entre una red cristalina y la *red amorfa continua* son [8]:

1. En la *red amorfa continua* existe una gran variación en los ángulos de enlace que no es permitida en una red cristalina.
2. En la *red amorfa continua* no existe orden a largo alcance.

El desorden topológico en un material amorfo puede generar defectos de coordinación entre sus átomos, tales como enlaces sueltos o átomos subcoordinados y átomos sobrecoordinados. La diferencia radical entre los defectos de coordinación de un material amorfo y los de un material cristalino es que, en el material amorfo estos defectos son aislados (considerando la extensión del material) mientras que en el material cristalino no. Por ejemplo, si se considera una estructura de silicio tipo diamante, si se remueve un átomo para crear un sitio vacante necesariamente se crean como mínimo cuatro enlaces sueltos, mientras que en un amorfo se puede tener un enlace suelto aislado [3]. Si se desplaza de su posición de equilibrio a un átomo de una red cristalina, esta modificación se repetirá en todos los sitios equivalentes de la red, mientras que si el átomo desplazado pertenece a una red amorfa, el desplazamiento del átomo sólo se da en ese sitio.

Consideremos la existencia de un enlace suelto, este tipo de defecto normalmente contiene un electrón. En ciertas circunstancias su ocupación puede cambiar pudiendo donar su electrón o aceptar otro electrón. En este caso se dice que el átomo, originalmente neutro, ahora puede estar cargado positiva o negativamente. Estos estados se denotan como  $T_3^0$ ,  $T_3^+$  y  $T_3^-$ , para un enlace suelto neutro, un donante o un aceptante respectivamente, mientras que los átomos sin defectos de coordinación se denotan por  $T_4^0$ . Los defectos por sobrecoordinación se identifican como  $T_5^0$ , para el caso particular de enlaces sueltos suele también adoptarse la notación:  $D^0$  para  $T_3^0$ ,  $D^+$  para  $T_3^+$  y  $D^-$  para  $T_3^-$  [7].



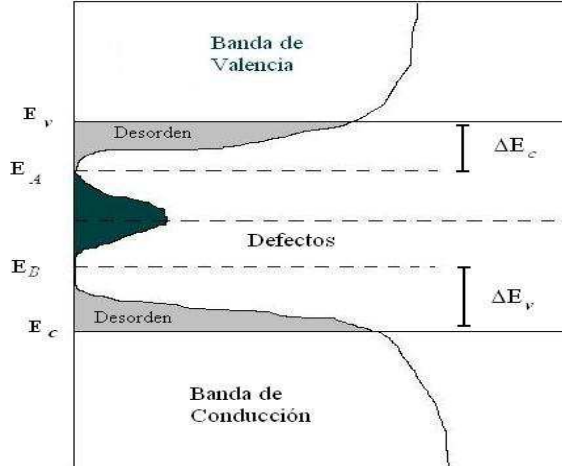
**Figura 1.1:** En las figuras se presentan regiones de la estructura del *ap-Si* en las que se indican átomos de *Si* que exhiben defectos de coordinación. El átomo de *Si* en color azul tiene un defecto de sobrecoordinación pues es pentaenlazado. El átomo de *Si* en color verde tiene un defecto de subcoordinación pues tiene un enlace suelto.

Los defectos de sobrecoordinación (ver figura 1.1) pueden tener varios orígenes; por ejemplo en una red de *a-Si* se puede encontrar un átomo pentaenlazado unido a átomos tetraenlazados, o en una red de *a-Si:H* se puede presentar un quinto enlace en un átomo de silicio debido a la cercanía de un átomo de hidrógeno [3].

### 1.1.3. Densidad de Estados Electrónicos de un Material Amorfo

Al no existir periodicidad en los materiales amorfos, el concepto de bandas electrónicas se pierde junto con varias de las consecuencias del concepto de periodicidad. La densidad de estados  $D(E)$  es sin embargo, un concepto válido cuando se habla de orden a corto alcance. Por lo tanto, ya que los modelos que generamos para este proyecto tienen defectos, estudiaremos su  $D(E)$  y no su estructura de bandas.

Usamos el modelo de la  $D(E)$  de Mott y Davis para un semiconductor amorfo pues este contempla la existencia de estados localizados producto del desorden de la red y de defectos de coordinación. Mott y Davis propusieron un modelo de la  $D(E)$  en el cual se hace una distinción entre la naturaleza de los estados, distinguiendo entre los



**Figura 1.2:** . Representación del modelo de Mott y Davis de la densidad de estados de un semiconductor amorfo.

estados localizados producto del desorden de la red y los estados localizados producto de defectos en la estructura. Los estados localizados producto del desorden de la red se encuentran entre  $E_A < E < E_v$  y entre  $E_c < E < E_B$  (ver figura 1.2). Los estados localizados producto de defectos en la estructura se encuentran entre  $E_B < E < E_A$ . Las energías  $E_c$  y  $E_v$  separan los estados localizados de los no localizados. Mott y Davis indican que precisamente en estas energías existe un brinco de movilidad de por lo menos  $10^2 \frac{\text{cargas}}{\text{cm}^3}$ . Proponen además una banda de estados cerca del centro de la brecha tal que fije el nivel de Fermi por lo que el semiconductor es de naturaleza extrínseca más que intrínseca.

Los niveles de energía para los estados electrónicos asociados con un enlace suelto o subcoordinado se pueden discutir en términos de una esquema de orbitales moleculares. Si se considera el caso de un material semiconductor tetraedral, por ejemplo el *a-Si*, que tiene una configuración electrónica  $s^2p^2$ , los estados atómicos se hibridan para dar lugar a cuatro orbitales moleculares  $sp^3$ , cada uno de los cuales puede admitir un estado de enlace o de antienlace. Las interacciones del estado sólido ensanchan los niveles moleculares formando bandas que están separadas por bandas prohibidas [7].

Los defectos estructurales como los enlaces sueltos introducen estados electrónicos en la brecha. La posición precisa de los niveles energéticos, sin embargo, depende de modo crucial de factores como la relajación estructural alrededor del defecto o el carácter

electrónico de los estados que están en el borde superior de la banda de valencia y en la base de la banda de conducción [7].

La brecha de la densidad de estados  $D(E)$  de un semiconductor amorfo que contiene defectos de subcoordinación o enlaces sueltos será semejante a la de la figura 1.3. El nivel del enlace suelto es a su vez ensanchado a una banda por el desorden (por ejemplo por las variaciones en el ángulo de enlace o en la separación entre vecinos próximos, etc.)

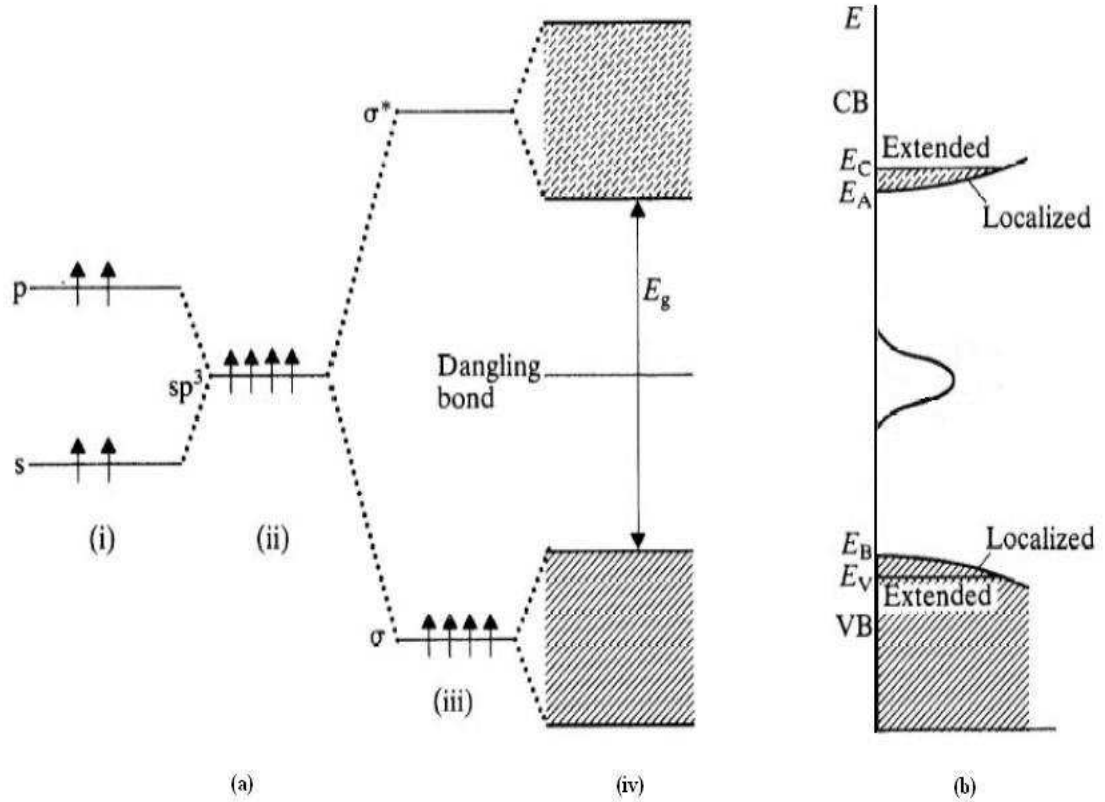
El modelo de Davis-Mott predice que el nivel de Fermi ( $E_F$ ) está fijo cerca de la mitad de la brecha por la presencia de la banda de defectos. Debido a que el nivel  $E_F$  está en una banda de defectos, a primera vista uno podría pensar que el material puede ser metálico, sin embargo debe recordarse que el material es en sí un *vidrio de Fermi*, es decir que el  $E_F$  está en una densidad de estados localizados y por lo tanto el material continuará siendo un semiconductor.

#### 1.1.4. Absorción óptica

La interacción de la luz con los sólidos nos arroja información sobre la estructura electrónica y vibracional de los mismos. La función de respuesta óptica de los sólidos casi siempre involucra un par de funciones espectrales (se necesitan dos, para describir la amplitud y la fase de la respuesta) que típicamente se toman como la parte real e imaginaria de una función compleja que depende de la frecuencia. Por ejemplo, la constante dieléctrica  $\epsilon^c(\nu) = \epsilon_1(\nu) - i\epsilon_2(\nu)$  conecta  $E(\nu)$ , la amplitud del campo eléctrico de una onda luminosa incidente cuya frecuencia es  $\nu$  con  $P(\nu)$  la amplitud compleja de la onda de polarización que se induce en el sólido descrita como:

$$P(\nu) = \frac{(\epsilon^c(\nu) - 1)E(\nu)}{4\pi} \quad (1.3)$$

El índice de refracción complejo  $n^c(\nu) = n(\nu) - ik(\nu)$  está relacionado con  $\epsilon^c(\nu)$  por  $[n^c(\nu)]^2 = \epsilon^c(\nu)$ , y la amplitud del coeficiente de la reflectancia  $R(\nu)^{\frac{1}{2}}e^{i\theta} = (n^c - 1)(n^c + 1)$ . Aquí  $R(\nu)$  es la reflectividad, una cantidad real que se mide experimentalmente como la razón entre la intensidad del rayo reflejado respecto de la intensidad del rayo incidente [8].



**Figura 1.3:** . (a) Representación esquemática del origen de las bandas de valencia y de conducción de un semiconductor enlazado tetraédricamente (i) estados  $s$  y  $p$ ; (ii) estados híbridos  $sp^3$ ; (iii) enlace  $\sigma$  y antibonding  $\sigma^*$ ; (iv) ensanchamiento de  $\sigma$  y  $\sigma^*$  en la banda de valencia (VB) y en la banda de conducción (CB). (b) Densidad de estados para el esquema de bandas donde se muestran las colas de los estados localizados. Una banda de estados resultado de los enlaces sueltos se muestra cerca de la mitad de la brecha.

Si se hace pasar luz a través de un sólido se puede calcular su coeficiente de absorción  $\alpha(\nu)$ . El coeficiente de absorción describe la atenuación de la intensidad de un rayo ( $I(x) = I(0)e^{-\alpha x}$  donde  $I(x)$  es la intensidad después de un recorrido  $x$ ) que se propaga en el sólido. La  $\alpha(\nu)$  tiene dimensiones del inverso de longitud. En la región de bajas energías conocida como región del *borde de Urbach*,  $\alpha(\nu)$  y  $\epsilon_2(\nu)$  son proporcionales:

$$\alpha(\nu) = \frac{2\pi\nu}{nc}\epsilon_2(\nu) \quad (1.4)$$

donde  $\epsilon_2(\nu)$  es la parte imaginaria de la constante dieléctrica, es una medida adimensional de la absorción óptica y es la función óptica más cercanamente relacionada con las propiedades microscópicas del sólido como la densidad de estados electrónicos y la vibracional [8].

No todas las propiedades ópticas pueden observarse en el mismo intervalo de frecuencias de excitación, pues la luz interacciona con los componentes del sólido y estos en función de su capacidad de respuesta a la excitación, permitirán observar las propiedades ópticas del sólido.

Una definición empírica de la brecha óptica  $E_0$  puede estar basada en la observación que Tauc realizó en 1974 y que indica que el borde de absorción de un sólido semiconductor amorfo es la mayoría de las veces bien descrita por la siguiente relación:

$$\alpha \approx const \times (h\nu - E_0)^2 \quad (1.5)$$

El siguiente argumento trata de explicar porqué esta aproximación es coherente: En un cristal, un fotón de energía  $h\nu$  puede inducir una transición de un estado lleno con energía  $E$  a un estado vacío con energía  $E + h\nu$  sólo si el estado inicial y final tienen el mismo vector de onda  $\mathbf{k}$  y satisfacen algunas reglas de selección [8].

Por lo tanto entre todos los pares de estados electrónicos separados por una energía  $h\nu$ , sólo algunos contribuyen a la absorción óptica. En un material amorfo no existen reglas de selección por lo que todos los pares de estados electrónicos (lentos a una energía  $E$  y vacíos a una energía  $E + h\nu$ ) pueden contribuir al proceso óptico.

Considerando una aproximación en la que los elementos de la matriz son constantes, la parte imaginaria de la constante dieléctrica se puede escribir como:



$$\epsilon_2(h\nu) = const \times \int n_v(E)n_c(E + h\nu)dE \quad (1.6)$$

aquí  $n_v(E)$  y  $n_c(E)$  son las densidades de estado de valencia y de conducción. Si ahora suponemos que como en los cristales, las densidades de los estados extendidos no muy lejos de los bordes de las bandas se comportan como:

$$n_v(E) \sim (E_v - E)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

$$n_c(E) \sim (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

entonces la ecuación 1.6 resulta:

$$\epsilon_2 \sim (h\nu - E_0)^2 \quad (1.9)$$

con  $E_0 = E_c - E_v$ . Luego como  $\alpha$  es proporcional a  $\epsilon_2$  en el *borde de Urbach*, se obtiene que:

$$\alpha \approx const. \times (h\nu - E_0)^2 \quad (1.10)$$

Por lo general, cuando se grafica  $(\alpha)^{\frac{1}{2}}$  contra  $h\nu$  se obtiene una buena aproximación del borde de absorción de un vidrio, y al obtener la  $h\nu$  a la que  $(\alpha)^{\frac{1}{2}} = 0$  se tiene un valor experimental de la brecha óptica  $E_0$ . Un borde que cumple con que  $\alpha \approx const. \times (h\nu - E_0)^2$  se llama borde de Tauc. Este tipo de bordes se presentan en los semiconductores amorfos enlazados tetraedralmente así como en los calcogenuros amorfos[8].

### 1.1.5. Luminiscencia

La luminiscencia en los sólidos es el fenómeno en el que los estados electrónicos de los sólidos son excitados por alguna energía de una fuente externa, y la energía de excitación es liberada en forma de luz.

1. El proceso de fotoluminiscencia parte de una excitación del material por medio de luz.

2. En la catodoluminiscencia se excita al material con la ayuda de electrones de alta energía.
3. En la electroluminiscencia la fuente de excitación radica en la aplicación de un campo eléctrico

Los electrones-huecos excitados pueden también reducir su energía por recombinaciones no radiativas, emitiendo fonones en lugar de fotones, y regularmente los procesos de recombinación radiativa y de recombinación no radiativa ocurren en paralelo [9].

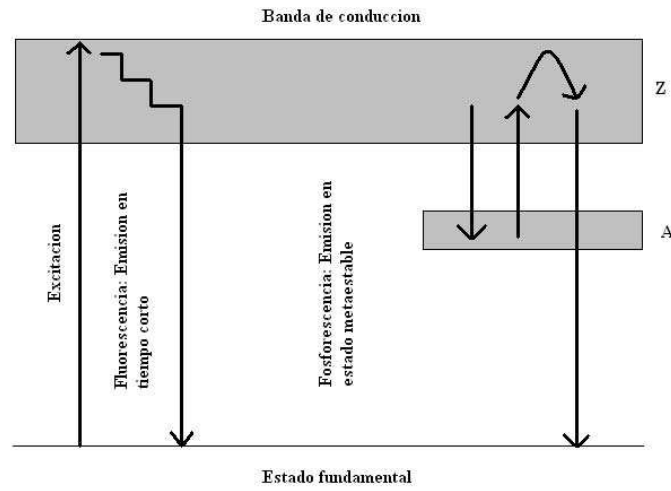
El término fotoluminiscencia [7] abarca dos fenómenos: la fluorescencia y la fosforescencia. El término fotoluminiscencia se aplica para las transiciones radiativas para las cuales el fotón emitido tiene una energía menor que la energía de excitación; la diferencia de energía nace de la pérdida de energía causada por las cargas excitadas que se recombinan de forma no radiativa (esto es por una termalización de baja energía a través de un continuo de estados) hasta que las recombinaciones radiativas se dan (ver figura 1.4).

La fosforescencia por otro lado, se refiere a la emisión radiativa de la energía absorbida con un retraso temporal respecto al momento en que se aplicó la excitación óptica. Este proceso puede darse si se promueve un estado excitado del que la transición a su estado base está prohibida (esto es por simetría), y por lo tanto debe de hacer una transferencia de energía a un estado para el cual la transición está permitida antes de que se de un recombinación radiativa (ver figura 1.4).

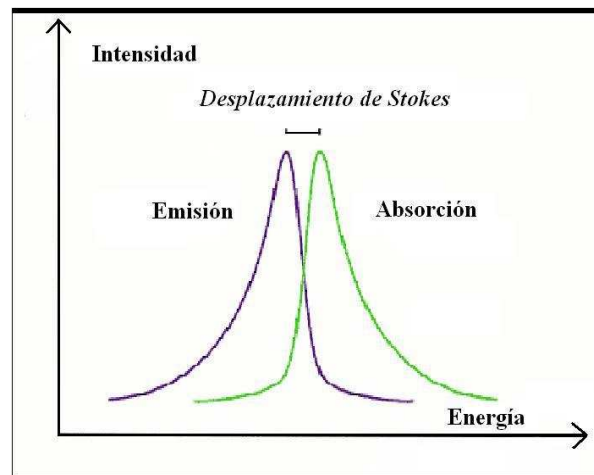
La diferencia en la energía de absorción y la energía de emisión se llama *Desplazamiento de Stokes* (ver figura 1.5).

## 1.2. Las fases del *Si*

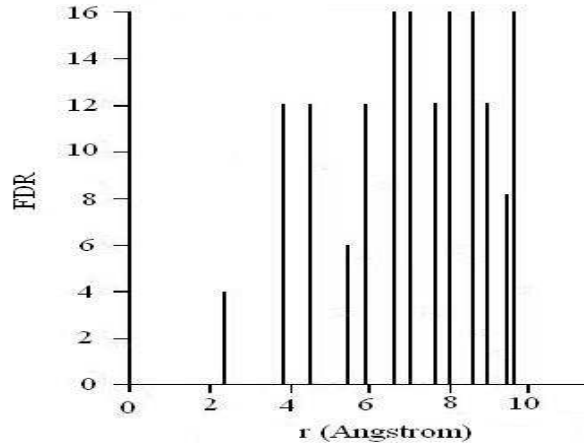
Para comprender algunos de los resultados que nuestro trabajo arroja, es conveniente conocer algunas de las propiedades de las fases *c-Si*, *p-Si*, *a-Si* y *ap-Si*. Requerimos por ejemplo conocer la estructura, parámetros de red, distancia interatómica, función de distribución radial, estructura de bandas o densidad de estados (según sea el caso), brecha óptica y espectros de fotoluminiscencia.



**Figura 1.4:** . Esquema de la fluorescencia y fosforescencia. El estado metaestable del decaimiento de las cargas excitadas se expresa con la letra **Z** y el estado de perturbación con la letra **A**.



**Figura 1.5:** . Desplazamiento o corrimiento de Stokes.



**Figura 1.6:** .Función de distribución radial del *c-Si*.

El *Si* es un elemento del grupo IV y un semiconductor intrínseco. El *Si* se encuentra en la naturaleza no como elemento puro pues debido a su enorme afinidad química siempre forma parte de compuestos. Artificialmente se suele fabricar *Si* en su estructura cristalina y en su estructura amorfa para diversas aplicaciones.

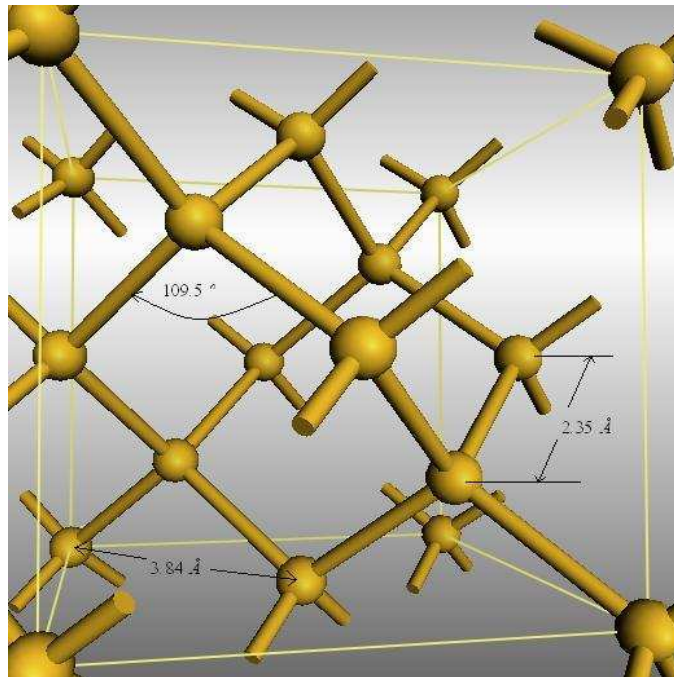
A una presión de 1 *atm* el *Si* cristaliza en una estructura tipo diamante con un parámetro de red de 5.43 Å. La densidad del *c-Si* es de  $2.33 \frac{g}{cm^3}$  y su temperatura de fusión es de 1685 *K* [10]. La distancia interatómica de los átomos del *c-Si* es de 2.352 Å. Su función de distribución radial se muestra en la figura 1.6 y las posiciones de sus picos se reúnen en el cuadro 1.1.

La configuración electrónica del *Si* es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  en la que los electrones de los niveles  $3s^2$  y  $3p^2$  son los de valencia. Los átomos del *c-Si* están enlazados en tetraedros y su coordinación es igual a 4. La distancia entre primeros y segundos vecinos así como el ángulo plano entre los átomos de *Si* se ejemplifica en la figura 1.7. El *c-Si* tiene una brecha indirecta de 1.17 *eV* a 0 *K*. Su estructura de bandas se muestra en la figura 1.8.

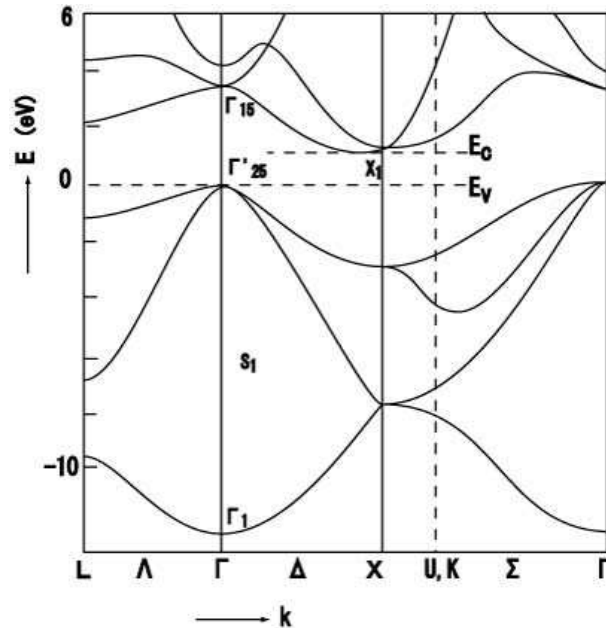
La hibridación entre los electrones de valencia del *Si* es  $sp^3$ . Hay que recordar que en la hibridación  $sp^3$  se mezcla un orbital tipo **s** con tres orbitales tipo **p** obteniendo 4 enlaces híbridos equivalentes. Cada orbital híbrido contiene la cuarta parte del orbital **s**. Los orbitales  $sp^3$  forman tetraedros en los que el ángulo plano entre los átomos de *Si* es de 109.47 °. Por otra parte, la fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) del *c-Si* es casi nula.

Vecino	Posición ( Å)	Número de Vecinos
1	2.35	4
2	3.84	12
3	4.50	12
4	5.43	6
5	5.92	12
6	6.65	24
7	7.05	16
8	7.68	12
9	8.03	24
10	8.59	24
11	8.90	12
12	9.41	8
13	9.70	24

**Cuadro 1.1:** . Posición de los picos de la FDR del *c-Si*. La posición de los picos corresponde a la distancia entre los primeros, segundos, terceros,..., etc., vecinos de los átomos de *Si*. La tercera columna exhibe el número de vecinos.



**Figura 1.7:** . Estructura diamante del *c-Si* en la que se indica la distancia entre primeros y segundos vecinos y también el valor de su ángulo plano.



**Figura 1.8:** . Estructura de bandas del *c-Si*. El máximo de la banda de valencia se toma como el cero de energía [10].

Como ya se dijo al inicio de esta sección, el *Si* también se presenta en la naturaleza en fase amorfa. El alto costo de producir *c-Si* hace atractiva la fase amorfa (*a-Si*) del silicio. Sin embargo por tratarse de una red amorfa se tiene que modificar y en su caso generar nuevos conceptos adaptados a esta nueva fase. Debido al desorden a largo alcance que presenta el *a-Si* se habla de una densidad de estados más que de una estructura de bandas y las reglas de selección para las transiciones ya no tienen sentido.

En 1960 el mayor reto consistió en entender el papel del desorden en los semiconductores y desarrollar nuevos conceptos teóricos. Las primeras formas del *a-Si* tenían propiedades electrónicas inaceptables, debido a la alta densidad de defectos que originaba estados en la brecha que a su vez fijaba el nivel de Fermi. La conductividad en el *a-Si* es muy baja ya que la alta densidad de estados en la brecha fija la energía de Fermi, la conductividad no puede variarse mediante impurezas, iluminación o inyección de cargas. Las anteriores propiedades no eran favorables para que el *a-Si* se incorporara en dispositivos electrónicos [11].

Algunas de las características topológicas reportadas por [12] sobre el *a-Si* son: La distancia interatómica entre los primeros vecinos del *a-Si* simulado es de 2.35 Å con una altura de 4.16, mientras que el segundo pico se localiza en 3.75 Å y su altura es de 1.69 (ver figura 1.9). Los autores de [12] concluyen que ya que los dos primeros picos de la FDR del *a-Si* que simularon coinciden con los dos primeros picos de la FDR experimental del *c-Si*, se puede decir que el *a-Si* mantiene un orden de corto alcance.

Por otra parte en [3] se señala que en la estructura del *a-Si* se forman anillos de 5 y 7 miembros además de que en la estructura del *a-Si* se tienen defectos de coordinación como enlaces sueltos y sobre coordinados. La brecha electrónica de un modelo de *a-Si* con 64 átomos de *Si* y un tiempo de paso de 10 *fs* es de 0.744 *eV* [13] (ver figura 1.9) calculado con el código FAST STRUCTURE. En esta referencia también se menciona que la brecha electrónica tiende a inhibirse conforme la densidad de defectos en el modelo aumenta, lo anterior se debe a que los defectos estructurales aparecen en la brecha. Finalmente el autor de [3] calcula la brecha óptica del *a-Si* con la ayuda de la aproximación de Tauc teniendo un valor de 0.974 *eV*.

El trabajo realizado por [3] es muy importante para este proyecto por dos razones:

1. En nuestro proyecto se usan la mayoría de los parámetros usados por [3] además de que aplicamos el mismo proceso de amorfización que en él se propuso.
2. Ya que los resultados de las simulaciones realizadas por [3] sobre el *a-Si* se han ajustado bien con los resultados experimentales correspondientes, podemos suponer y ya que usamos casi los mismos parámetros para nuestras simulaciones, que nuestros resultados son confiables.

El interés en el *a-Si* cambió drásticamente en 1970 cuando se descubrió el papel benéfico del hidrógeno en esta fase del *Si*. Al satisfacer con hidrógeno los enlaces sueltos del *a-Si* para generar *a-Si:H* la brecha electrónica se limpia de estados. En [13] también se reporta la  $D(E)$  del *a-Si:H* calculada con el código FAST STRUCTURE (ver figura 1.10) con una brecha electrónica de 0.787 *eV*. Es decir que la presencia de hidrógeno en el *a-Si:H* incrementa la brecha electrónica con respecto al valor de la brecha del *a-Si* que no contiene hidrógeno.

Ya que nuestro proyecto trata sobre el estudio de algunas propiedades topológicas, electrónicas y ópticas del *ap-Si*, consideramos que es necesario estudiar de manera

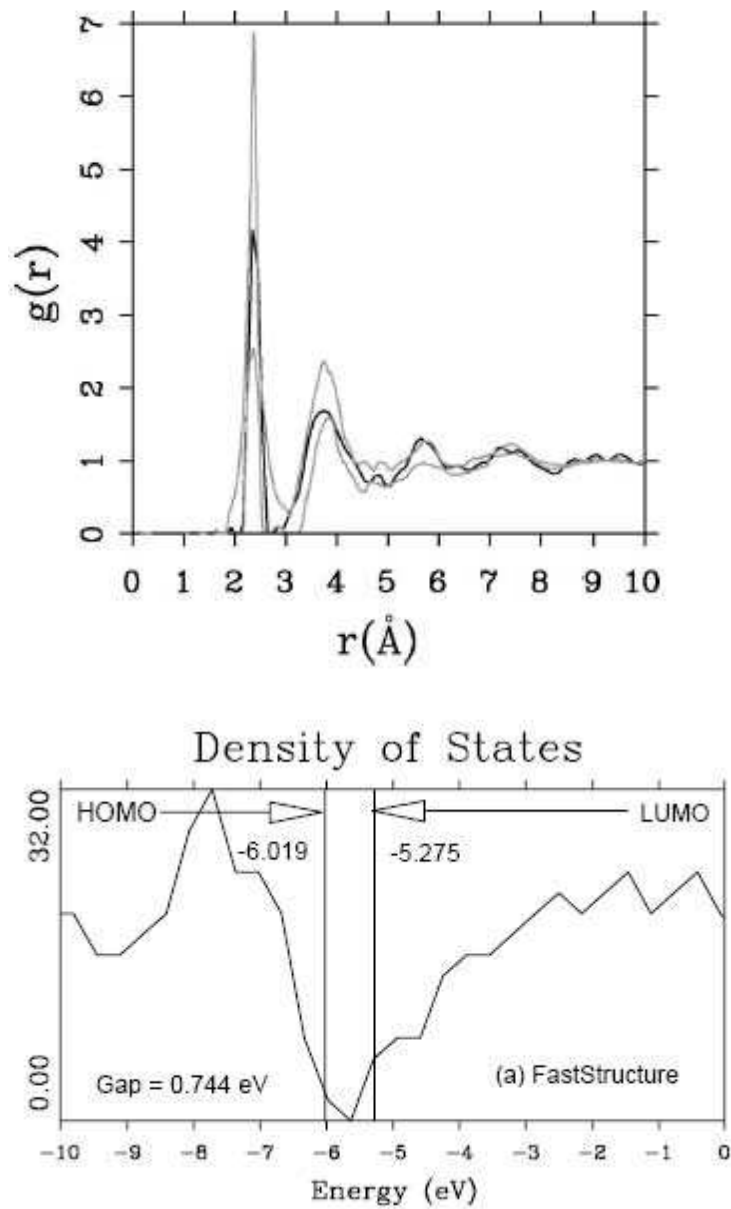
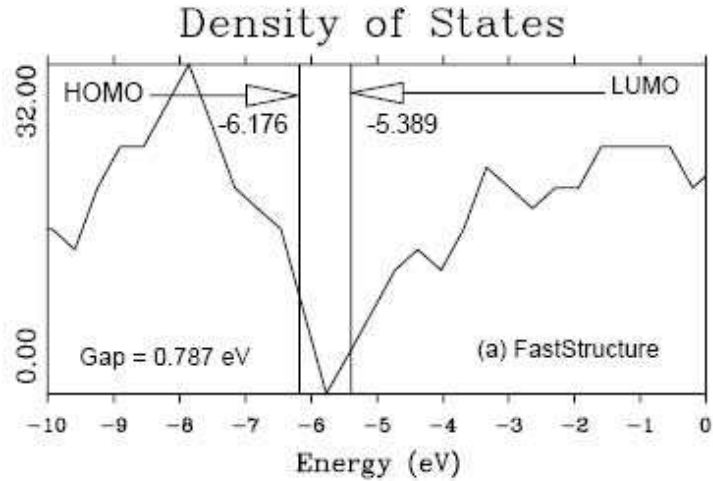


Figura 1.9: .FDR y  $D(E)$  del  $a$ -Si calculada por [12] y [13] respectivamente.





**Figura 1.10:** .Densidad de estados del  $aSi:H$  simulada por [13].

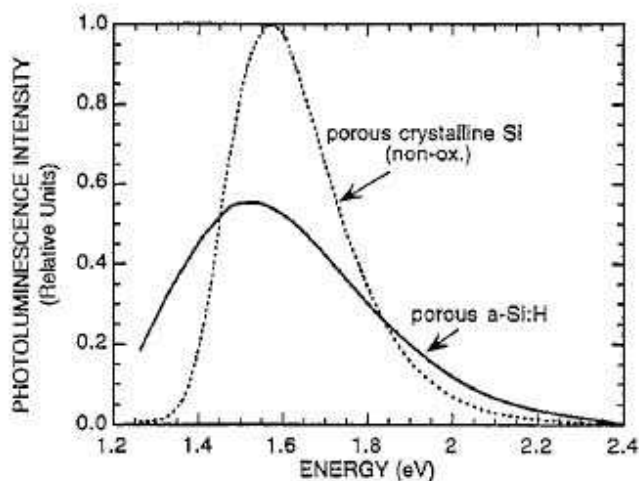
muuy general algunas de las características de la fase porosa del  $Si$  ( $p-Si$ ).

El  $p-Si$  es conocido principalmente por su intensa fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente. Su PL es más intensa que la del  $c-Si$  y  $ap-Si:H$ . En la figura 1.11 se puede ver una comparación entre los espectros de PL del  $p-Si$  y la del  $ap-Si:H$  [2].

Aún no se comprende el origen de la PL del  $p-Si$ . Los modelos más famosos son los del confinamiento cuántico (QC) propuesto por [14] y el de las especies moleculares de [15]. Existe sin embargo una amplia gama de modelos que se generaron a partir de que se detectó la PL del  $p-Si$ .

El método más usado para la fabricación del  $p-Si$  es el del ataque químico. Consiste en atacar con una solución de  $HF$  a la oblea de  $c-Si$  aplicando simultáneamente un campo eléctrico. La concentración de la solución de  $HF$ , la densidad de corriente aplicada, el tiempo de ataque, la iluminación presente, la temperatura, el tipo de impurezas en la oblea de  $c-Si$  y su orientación cristalina son algunas de las muchas variables que determinan la morfología de los poros en el  $p-Si$ .

La aparente simplicidad del ataque químico contrasta con la complejidad de la morfología del  $p-Si$  pues sus poros no sólo pueden tener distintos diámetros y profundidades sino también formas tubulares o dendríticas. Una posible clasificación de los



**Figura 1.11:** . Comparación entre los espectros de PL del *ap-Si:H* y el *p-Si* [2].

TIPO DE MUESTRA	DIÁMETRO DEL PORO (nm)
Microporoso	< 2
Mesoporoso	2 – 50
Macroporoso	> 50

**Cuadro 1.2:** .Clasificación de la IUPAC de los materiales porosos de acuerdo al diámetro de sus poros.

poros del *p-Si* es a partir de su diámetro promedio. La clasificación de los materiales porosos que propone la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) se muestra en el cuadro 1.2. De acuerdo a esta asociación, la clasificación de los materiales porosos debe de ser en función del diámetro de los poros, aunque las propiedades fotoluminiscentes del *p-Si* se piensa que dependen más del tamaño del esqueleto de *Si* que del diámetro de sus poros. El término *nanoporoso* se usa para indicar que el tamaño del poro de *Si* está dentro del intervalo de las nanoestructuras.

Ya que la morfología del *p-Si* es complicada, calcular su brecha electrónica no es una tarea sencilla. Calcott *et al.* [16] lograron calcular la brecha electrónica de un modelo del *p-Si:H* y obtuvieron que el *p-Si* sigue siendo un semiconductor con una banda prohibida de 1.26 eV si la porosidad era del 53 % y de 1.95 eV si la porosidad es de 80 %. De acuerdo a los autores, la brecha depende del tipo de impureza en el *p-Si* y se incrementa conforme la porosidad de la muestra aumenta.

Los coeficientes de absorción del  $p$ - $Si$  dependen en gran medida de las condiciones con las que fué fabricado así que las diferencias entre los espectros de absorción reportados son entendibles. A pesar de las diferencias, se ha llegado al acuerdo de que las propiedades de absorción están determinadas por los electrones de la coraza, por los efectos del confinamiento cuántico y por las impurezas del  $p$ - $Si$ . El corrimiento hacia el azul descubierto en los espectros de absorción es según [17] producto de las causas mencionadas anteriormente.

En el artículo de revisión escrito por Cullis *et al.* [4], se reúne información sobre las distintas morfologías del  $p$ - $Si$ , espectros de difracción del  $p$ - $Si$ , así como la variedad de espectros de PL encontrados para este material hasta 1997. Cullis *et al.* advierten el carácter cristalino del  $p$ - $Si$  aún para porosidades de hasta el 80 %. Hasta ahora, no se han publicado FDRs de este material.

Con el objeto de conocer el estado de los estudios de la PL del  $p$ - $Si$ , realizamos una revisión bibliográfica sobre el tema a partir del año 1997 y hasta el 2008. La revisión bibliográfica mencionada se presenta en la siguiente sección y contiene los modelos más conocidos que pretenden explicar la PL del  $p$ - $Si$  y los trabajos experimentales así como teóricos que se han realizado a nivel mundial con el afán de entender la PL de esta fase del  $Si$ .

### 1.3. La fotoluminiscencia del $p$ - $Si$

El objeto de esta revisión bibliográfica es el de conocer los trabajos realizados sobre la fotoluminiscencia (PL) del silicio poroso ( $p$ - $Si$ ) después del año 1996. Es de destacar que el número de artículos sobre la PL de  $p$ - $Si$  es muy reducido comparado con los publicados sobre la PL del silicio poroso tipo p ( $p$ - $Si$  tipo p) y tipo n ( $p$ - $Si$  tipo n).

Antes de iniciar con la revisión bibliográfica, es prudente aclarar la naturaleza del  $p$ - $Si$  tipo p y del  $p$ - $Si$  tipo n.

#### Diferencia entre el silicio poroso tipo p y tipo n

El método más común para fabricar  $p$ - $Si$  consiste en aplicar un campo eléctrico sobre un sustrato de  $Si$ , y atacarlo con una solución de HF. Después de aplicar el campo

eléctrico (en la dirección correcta) entre la parte posterior y anterior del sustrato, el crecimiento de los poros comienza por disolución del silicio. Los átomos de *Si* son disueltos en complejos de la forma  $SiF_6^{2-}$  que requieren de la presencia de iones de  $F^-$  (que deben de ser otorgados por la solución de HF) y cargas positivas (que se obtienen del sustrato de *Si*).

Ya que los dos tipos necesarios de carga tienen dinámicas distintas, la densidad de corriente determina cuál de ellas será la especie predominante. En términos generales el *p-Si tipo p* es un sustrato de *p-Si* cuyas cargas mayoritarias son positivas, mientras que en el *p-Si tipo n* las cargas mayoritarias son negativas. La concentración de cargas en los sustratos puede modificarse por diferentes métodos, en algunos casos se dopa al *p-Si tipo p* con boro y al *p-Si tipo n* con fósforo para incrementar la concentración de cargas positivas y negativas respectivamente [18]. La nomenclatura para indicar el grado del dopaje es la siguiente: Si la concentración de sus cargas mayoritarias es  $10^{19}$  por  $cm^3$  se escribe como *p-Si tipo p<sup>+</sup>* o *p-Si tipo n<sup>+</sup>* y, si la concentración de sus cargas mayoritarias es  $10^{15}$  por  $cm^3$  se escribe como *p-Si tipo p<sup>-</sup>* o *p-Si tipo n<sup>-</sup>* [19].

Cuando la densidad de carga es grande la difusión de iones  $F^-$  a la interfaz (sustrato-ácido HF) es más lenta que el transporte de los huecos (cargas positivas), de modo que donde llegue un ión de  $F^-$  ya habrá varios huecos esperando para disolver el silicio. En esta situación, las *colinas* del sustrato de *Si* recibirán un poco más de iones  $F^-$  que sus *valles*, por lo que la altura de sus *colinas* se reduce. Este proceso se llama *Pulido eléctrico* y es contrario al crecimiento de poros en el sustrato de *Si*.

Por otro lado, cuando la densidad de corriente es baja: En la interfaz hay suficientes iones  $F^-$  y pocos huecos. Debido a las irregularidades y a la distribución del campo eléctrico en la superficie del sustrato, la probabilidad de que un hueco llegue a un *valle* de la superficie, es ligeramente mayor a que llegue sobre una *colina*: aparentemente se remueve más silicio en los *valles* lo que da pie al crecimiento de poros acompañado de la disminución de huecos en la estructura de *Si* restante [18].

Además de la densidad de corriente, la composición de la solución de HF determina el resultado del proceso de ataque. Usualmente la solución de HF se mezcla con una fracción de etanol que ayuda a que el fluido penetre en los poros de tamaño nanométrico. Ya que la disponibilidad de huecos controla el proceso de disolución del silicio, el nivel de dopaje del sustrato de *Si* que se usa para fabricar silicio poroso influye también el resultado final del proceso de ataque químico del *p-Si tipo p*.

En el caso del dopaje *tipo n* los huecos necesarios deben de generarse iluminando generalmente la parte posterior del sustrato con luz visible o UV. Se puede iluminar la parte superior de sustratos con dopaje tipo p (donde se está creando el *p-Si tipo p*) con luz brillante, para crear pares electrón-hueco en regiones que carecen de huecos [18].

Ya que el dopaje del *p-Si tipo p* y del *p-Si tipo n* es de distinta naturaleza, podemos esperar que algunas de sus propiedades, por ejemplo la fotoluminiscencia (PL), dependen tanto del tipo del sustrato de *p-Si* que se tiene así como de la concentración del dopaje. A continuación revisamos los trabajos publicados del año 1996 al 2008 sobre la fotoluminiscencia del *p-Si* (sección 1.3), *p-Si tipo p* (subsección 1.3.1) y *p-Si tipo n* (subsección 1.3.2).

### 1996 y 1997

Al final de 1996 Prokes [20] recopiló los conocimientos que se tenían hasta ese año sobre la PL del *p-Si*, así como las limitaciones que presentaban los modelos del confinamiento cuántico(QC) y el de las especies sobre la superficie del *Si* para explicar todas las características de la PL. A pesar de la gran cantidad de morfologías, tamaño de partícula y química de la superficie del *p-Si*, este material exhibía por lo general un espectro suave y muy ancho. Las muestras de *p-Si* de Canham manifestaban una PL en la región visible del espectro electromagnético, que a decir de este investigador, resultaba del ensanchamiento de los poros y por lo tanto de esqueletos de *Si* mas delgados. Estas muestras presentaron luminiscencia entre 700-800 nm y un corrimiento del naranja al azul cuando se incrementaba el diámetro de sus poros. Aunque había datos que concordaban con lo predicho por el modelo de QC no existía evidencia convincente sobre la relación directa entre el tamaño de partícula y la energía de PL. Uno de los desafíos que enfrentaba el modelo QC era el de explicar el corrimiento al rojo del pico de PL y el decremento de su intensidad a temperaturas por debajo de  $350^{\circ}C$ . De acuerdo al modelo del QC, conforme el tamaño de partícula disminuye, el pico de la PL debe de sufrir un corrimiento al azul, de modo que cuando se oxidan las muestras el tamaño de partícula disminuye y se espera un corrimiento continuo al azul del pico de la PL. Desgraciadamente para el modelo del QC, no se había detectado corrimiento alguno aún para tiempos largos de oxidación y por el contrario, el pico se ensanchaba.

En el artículo de revisión de A. G. Cullis *et al.* [4], se indica que la PL del *p-Si* ya se había observado en un intervalo amplio de frecuencias que incluía desde el infrarrojo cercano, el visible y hasta el UV cercano. El gran intervalo de emisión resultaba de un pequeño número de bandas claramente identificadas (ver cuadro 1.3). En la figura 1.12 se muestran algunos de los espectros de PL reportados en [4].

Rango del Espectro	Pico(nm)	Pico(eV)	Nombre de la Banda	Descubridor
UV	350	3.54	Banda UV	Jiang <i>et al.</i>
Azul-verde	470	2.64	Banda F	Harvey <i>et al.</i>
Azul-rojo	400-800	3.10-1.55	Banda S	-
Infrarrojo cercano	1100-1500	1.13-0.83	Banda IR	Fauchet <i>et al.</i>

**Cuadro 1.3:** .Características de las bandas de PL más importantes del *p-Si*[4].

A pesar de que la banda S resultaba ser la más interesante en términos de aplicaciones tecnológicas poco se concluyó sobre sus posibles orígenes. Por otro lado, se pensaba que la banda F y UV se originaban de la contaminación del silicio por otras moléculas o bien por defectos en la red del silicio ya que ambas bandas se observaban sólo en muestras oxidadas. La banda IR fue hallada a temperatura ambiente y se le relacionaba con los enlaces sueltos en el silicio poroso. Hasta el momento, los factores que podían modificar la PL del *p-Si* eran: la composición química, temperatura, porosidad, condiciones de excitación y polarización.

**Porosidad:** Se observó que a 4.2 K la intensidad de la PL aumentaba conforme la porosidad de silicio también lo hacía. Aunque se contaba con la presencia de varias bandas, la banda S era la que sufría un corrimiento conforme la porosidad se incrementaba y finalmente, a 300 K era la banda dominante en muestras altamente porosas. Este hecho constituyó una evidencia indirecta del modelo de confinamiento cuántico[4].

**Composición Química:** Se reportaban sustratos de silicio con una variedad de composiciones químicas con una banda S relativamente eficiente. Los resultados eran muchas veces contradictorios y más que establecer una dependencia simple entre la composición química de los sustratos y su PL, se determinó que no se podía saber si la banda roja reportada tenía el mismo origen que la banda S del silicio poroso sin contaminación[4].

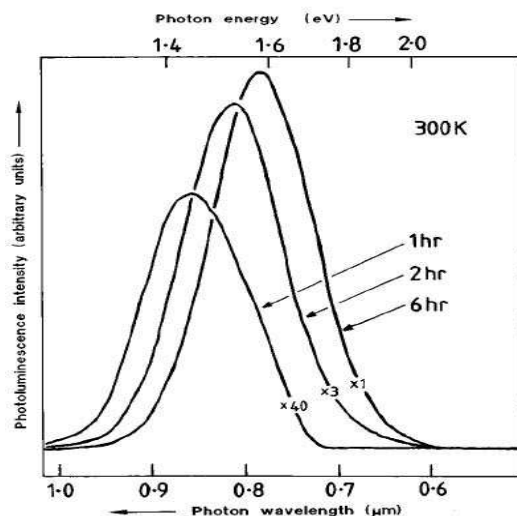
**Temperatura:** Se había detectado un decremento de la intensidad de la PL conforme se rebasaba la temperatura ambiente (300 K) y una pérdida total de la emisión por arriba de los 500 K. La PL decaía en un período de tiempo distinto dependiendo si se estaba dentro de un régimen de temperatura alto (arriba de 200 K) y en el que los procesos no radiativos dominaban la recombinación, o bien en un régimen de temperatura baja (150-200 K) y en que las modificaciones en la duración de la

PL se debían a procesos radiativos. Por arriba de 200 K, tanto la intensidad como el tiempo de vida de la PL decaían estrechamente, mientras que en el régimen de baja temperatura, la intensidad de la PL era apenas sensible a la temperatura y su tiempo de vida mucho mayor que en el otro régimen. El tiempo de decaimiento de la PL del *p-Si* estaba en el intervalo de 100 a 500 ps[4].

**Condiciones de Excitación:** Debido a que se observaba una degradación de la PL del *p-Si* bajo condiciones normales de excitación, se pensó en que tenían lugar varios mecanismos de fatiga que afectaban la PL. Se concluyó: a) que excitar al *p-Si* en una atmósfera oxigenada disminuye considerablemente la PL del material respecto a la que se obtendría si la atmósfera fuese inerte o en ultra alto vacío, b) como ya se dijo antes, la PL desaparece por arriba de los 500 K, c) la pasivación de la superficie del *p-Si* por una delgada capa de óxido puede generar cambios reversibles en la PL, y que por lo general duran unos cuantos minutos, d) la remoción de centros no-radiativos incrementa la PL. Debido a la complejidad de la PL del *p-Si*, resultó imposible determinar el origen de su luminiscencia, sin embargo estos estudios advirtieron sobre la capacidad que tienen los defectos de la superficie para modificar la PL del *p-Si*[4].

**Modo de excitación:** Se sabía que el silicio tenía una gama de propiedades ópticas no lineales, de modo que era posible obtener una PL similar ya sea mediante una absorción en su esqueleto cristalino o bien, por una absorción en sus estados de superficie por una *escalera vibracional*. Los estudios señalaban que la mejor manera de excitar al material era mediante la absorción en su esqueleto, pero que este método era dependiente de la microestructura [4].

**Polarización:** La PL del *p-Si* exhibía pronunciados efectos de polarización. El fenómeno básico consistía en que cuando la excitación láser se hacía en la dirección normal al sustrato de silicio poroso, la PL era linealmente polarizada paralela al láser para cualquier polarización del láser. Se propusieron por lo menos dos posibles explicaciones. La primera de ellas consideraba al *p-Si* como un conjunto de dipolos orientados al azar, de modo que los dipolos orientados en la dirección de la excitación eran preferentemente excitados y consecuentemente radiaban en la dirección de la excitación. La segunda propuesta era suponer la existencia de nanocristales no esféricos que originaban la anisotropía microscópica de los momentos dipolares. Estos nanocristales absorberían y emitirían selectivamente con una polarización paralela al mayor de sus ejes. Estas propuestas geométricas, partían de la creencia de que una fracción significativa de las cargas se recombinan en regiones geoméricamente similares a las regiones en las que fueron creadas y que la función de onda de las cargas que se recombinaban se extendía a través de la estructura confinante y por lo tanto era sen-



**Figura 1.12:** . Espectros de PL de capas de  $p$ -Si recién atacadas (para los tiempos indicados) con una solución acuosa al 40 % de HF [4].

sible a la anisotropía de la forma. La relación entre la polarización y la PL apoyaba el modelo de confinamiento cuántico[4].

### 1998

En 1998, Calcott [21] publica un artículo en el que se condensan todos los conocimientos que se tienen sobre la PL del  $p$ -Si desde que L. T. Canham se percató de esta propiedad del  $p$ -Si. En este trabajo se menciona que el número de artículos relacionados con las propiedades ópticas del  $p$ -Si era de más de 1500, con lo que quedaba de manifiesto el enorme interés que este material había despertado en la comunidad científica. Calcott clasificó en 5 grupos todos los modelos que pretendían dar respuesta al fenómeno de la PL del  $p$ -Si.

1. *Silicio amorfo hidrogenado*: La PL se genera a causa de una fase desordenada que contiene hidrógeno y que se crea por un proceso de ataque químico.
2. *Hidruros superficiales (especies  $SiH_x$ )*: Se considera que los grupos  $SiH_x$  son los responsables de la PL del  $p$ -Si.
3. *Moléculas (siloxeno)* : La PL está asociada a las moléculas luminiscentes que se crean en el proceso de ataque químico.
4. *Defectos*: La PL se genera de las cargas localizadas en los centros extrínsecos, ya sea en el  $Si$  o en el óxido que cubre la superficie del  $Si$ .



5. *Estados Superficiales*: La superficie interna del  $p$ - $Si$  esta involucrada en el proceso de emisión. La absorción puede darse en el  $Si$  cuánticamente confinado, pero la recombinación radiativa ocurre en estados localizados sobre la superficie del  $p$ - $Si$  o en la interfaz del  $Si$  con el óxido.

Ninguno de los modelos que clasificó Calcott pudo explicar la PL del  $p$ - $Si$  en todas las condiciones en las que se daba, por lo que hasta ese entonces aunque el modelo del confinamiento cuántico era el más aceptado no podía ser considerado como la única explicación posible para la PL del  $p$ - $Si$ . Claramente Calcott es un seguidor del modelo de confinamiento cuántico pues a pesar de mostrar las condiciones en las que los diferentes modelos dan explicación a la PL del  $p$ - $Si$ , afirma que después de todos los estudios estructurales, químicos y ópticos realizados sobre este tema, los modelos distintos al del confinamiento cuántico resultan insustentables para explicar la banda S de la PL del  $p$ - $Si$ .

Por otra parte además de los artículos de corte experimental generados en 1998, encontré artículos de carácter teórico que hacen uso de métodos de simulación para estudiar las propiedades ópticas del  $p$ - $Si$ . Hajnal y Deák [22] realizaron una simulación usando métodos semiempíricos de amarre fuerte, en la que mostraron que las irregularidades que se forman sobre la superficie del  $p$ - $Si$  después de ser atacado químicamente, pueden funcionar como centros radiativos o trampas de cargas, explicando el corrimiento en algunas bandas de la PL. Hajnal y Deák calcularon con métodos de amarre fuerte los estados electrónicos de su sistema. Determinaron los elementos de la matriz hamiltoniana de acuerdo al formalismo clásico de Slater-Koster. Por su parte Beltrán *et al.* [23], aplicando también técnicas de amarre fuerte, calcularon las funciones dieléctricas del  $p$ - $Si$  considerando el efecto de los poros sobre las transiciones ópticas. Beltrán *et al.* concluyen que a partir de su simulación recuperan el incremento en la brecha energética y el desplazamiento correspondiente en los bordes de la brecha de conducción y valencia que reportan los experimentales. Finalmente, el trabajo de Lugo *et al.* [24] consiste en simular un arreglo periódico de columnas de silicio recubiertas con diferentes capas de átomos para determinar la importancia de los agentes superficiales en la PL. Lugo *et al.* advierten que no sólo el confinamiento cuántico sino también los efectos de la superficie, deben de ser responsables del cambio en el intervalo de energía de la respuesta óptica del  $p$ - $Si$ .

## 1998

En 1998 Danesh *et al.* [25], publicaron un artículo en el que demuestran que es posible crear  $p$ - $Si$  a partir de silicio amorfo hidrogenado sin impurezas y que este material

es luminiscente. Depositaron las películas de  $a\text{-Si:H}$  sobre una base de cuarzo, posteriormente elevaron la temperatura hasta  $850^\circ\text{C}$ , una vez cristalizado el material, atacaron con HF la superficie para cavar los poros y finalmente, excitaron las muestras mediante una lámpara de Hg de 548 nm. Su PL fue registrada a temperatura ambiente. Aunque su artículo no contiene un espectro de PL vs energía, sí muestra la relación entre PL y la fracción de cristalinidad en función del tiempo de templado. Considero que es un artículo importante, pues nos indica que existe al menos otro método (diferente al habitualmente usado que parte de un ataque químico sobre la superficie de Si cristalino) por el que también podemos obtener  $p\text{-Si}$  luminiscente.

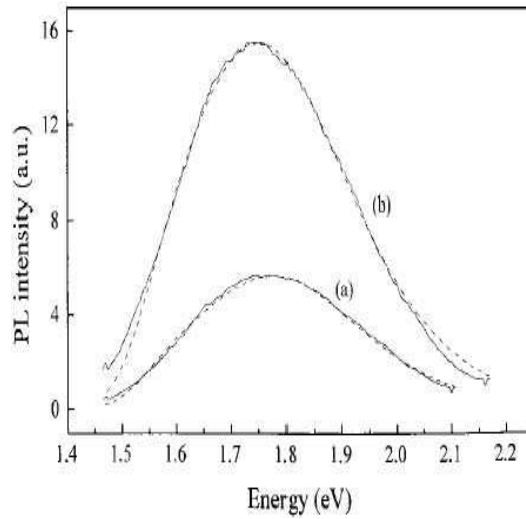
### 1999

En 1999 Cruz *et al.* [26] reproducen a partir de un tratamiento de amarre fuerte, la forma de las funciones dieléctricas del  $p\text{-Si}$ , indicando además que conforme crece el desorden en el material, se suaviza la forma de su espectro de absorción. En el mismo año Ninno *et al.* [27] presentan un cálculo por medio de la aproximación de masa efectiva de las energías de localización de los electrones y los huecos dentro de alambres ondulantes de  $p\text{-Si}$ . Advierten que la fotoluminiscencia debe de ser producto de la recombinación entre los estados localizados por las irregularidades de la superficie, pero que la química de la superficie y los excitones deben también ser importantes en la determinación de la energía de localización. Ninno *et al.* calculan la PL de su sistema, calculando primero las energías de absorción y después, fijando el radio no deformado del alambre de  $\text{Si}$  y la extensión de su deformación (en la dirección axial), ajustan la tasa de las transiciones entre los estados localizados hasta reproducir el pico de energía de PL que se observa para este tipo de sistemas.

#### 1.3.1. La fotoluminiscencia del $p\text{-Si}$ tipo $p$

### 1998

Elhouichet *et al.* [28] estudiaron los efectos de la radiación sobre las propiedades de emisión del  $p\text{-Si}$  tipo  $p$ ; también trataron de relacionar el comportamiento de su PL con su estructura; y obtuvieron un espectro teórico de PL de este material modelándolo como una mezcla de puntos cuánticos y alambres. En la figura 1.13 se puede observar el espectro del  $p\text{-Si}$  tipo  $p$  que estos autores reportan y advierten que el corrimiento al rojo se debe a que durante la iluminación con el láser, la fase amorfa de silicio que rodea a los nanocristalitos se cristaliza aumentando su tamaño y con ello, aumentando la longitud de onda con la que un fotón generado en estas nanoestructuras es emitido.



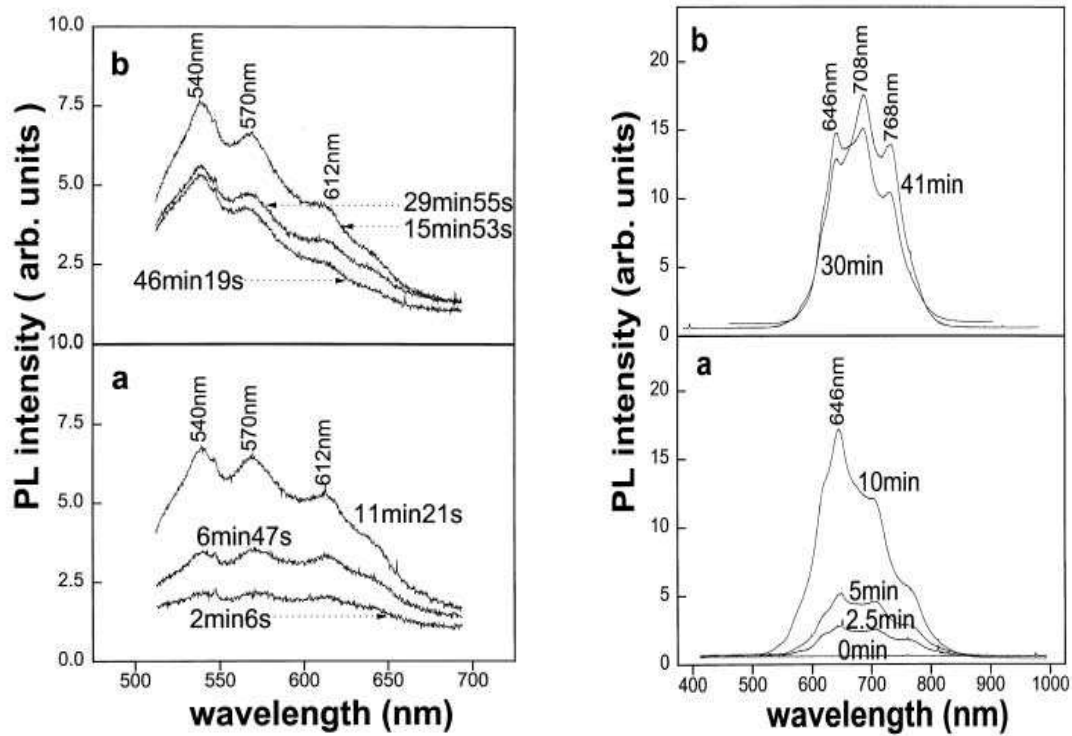
**Figura 1.13:** Espectros de PL de una muestra de *p-Si tipo p* fresca (a) y oxidada naturalmente (b). La potencia del láser es de  $\frac{4W}{cm^2}$  [28].

## 1999

El reporte experimental de Chi *et al.* [29], apoya con sus espectros in situ de PL al modelo de confinamiento cuántico, pues explica la PL del *p-Si* in situ durante los primeros 10 min de ataque químico con HF. Chi *et al.* argumenta que la PL que se obtiene del *p-Si* ex situ es provocada por la presencia de oxígeno en la atmósfera o por defectos en la estructura del material. En la figura 1.14 se pueden observar algunos espectros de PL reportados por los autores. Teóricos y experimentales se acompañaban en la búsqueda de los orígenes de la PL y en particular en este año, en la búsqueda de la relación entre la estructura del *p-Si* y su PL.

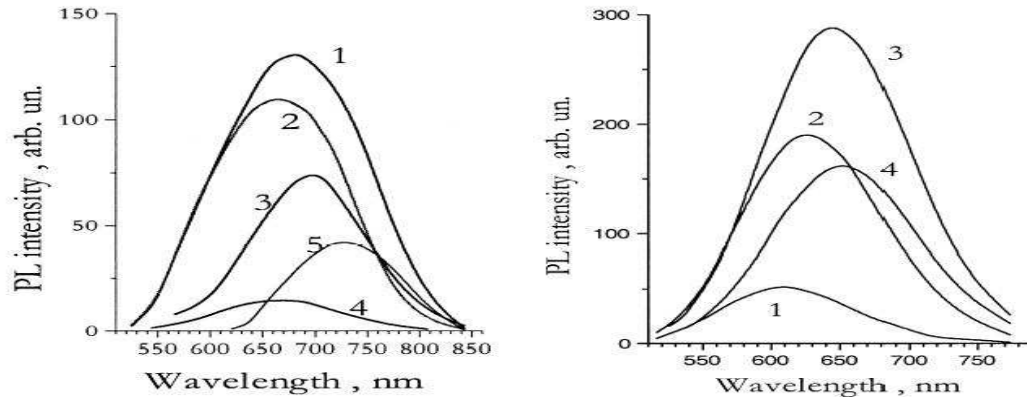
## 2000

En el año 2000 se registró un gran número de artículos sobre el *p-Si tipo p* que estudiaban no sólo su PL sino también sus propiedades electrónicas y magnéticas. Sin embargo, en lo referente a la PL del *p-Si tipo p*, los estudios seguían siendo escasos. Empiezo mencionando la contribución de Torchynska *et al.* [30] en la que se declara que la banda luminiscente *roja* (de aproximadamente 600 a 800 nm) no es elemental sino que puede ser descompuesta en tres bandas elementales, a las que los autores identifican como la banda L, M y S. Estas bandas tienen sus picos característicos en 730 nm, 655-700 nm y 590-610 nm respectivamente (figura 1.15). La muestra fue preparada a una densidad de corriente de  $20 \frac{mA}{cm^2}$  durante 19 min (1.15 izquierda) y



**Figura 1.14:** . A la izquierda se muestran espectros de PL in situ obtenidos después de 2 min 6 s, 6 min 47 s, 11 min 21 s, 15 min 53 s, 29 min 55 s, y 46 min 19 s después de que se aplicara la corriente anódica [29]. A la derecha se aprecian los espectros de PL ex situ para muestras atacadas durante 0, 2.5, 5, 10, 30 y 41 min [29].

20 min (1.15 derecha) [30]. De acuerdo a los picos de los espectros de PL que en esta figura se presentan, la curva 5 corresponde a la banda L, la curva 4 corresponde a la banda M y la curva 1 a la banda S. La banda L tiene un ancho medio máximo de 300 meV, la banda M de 360-370 meV y finalmente la banda S de 320-330 meV. Torchynska *et al.* sugieren que la banda L está relacionada con las especies sobre la superficie del alambre de Si ya que cuando las muestras se mantienen en el vacío la banda desaparece, mientras que la banda M podría estar conectada con los defectos en la interfaz Si/SiO<sub>x</sub>. La banda S por su parte está conectada con la absorción por parte de los defectos del óxido de silicio. De modo que en esta época, se intentaba conocer la naturaleza de la banda roja del p-Si tipo p con impurezas de boro y en particular de su banda S. En el cuadro 1.3 Cullis *et al.* mencionan que en el p-Si existen 4 bandas de PL (banda UV, F, S y banda IR). Al tratar de relacionar las bandas de PL propuestas por Cullis *et al.* y las de Torchynska *et al.*, observamos que:



**Figura 1.15:** . Izquierda: Espectros de PL de una muestra de  $p$ -Si tipo  $p$  en diferentes etapas: antes (1, 3) y después (2, 4) de permanecer en el vacío durante 2h a 300 K. Las bandas de PL han sido excitadas por luz con una longitud de onda de 337 nm (1, 2) mediante un láser  $N_2$  y 450 nm (3,4) mediante una lámpara de Xe. En esta figura la curva 5 corresponde a la banda L. Derecha: Espectros de PL de muestras excitadas por diferentes longitudes de onda: 1—300 nm, 2—350 nm, 3—400 nm, 4—450 nm. De acuerdo a esta figura la curva 4 corresponde a la banda M y la curva 1 a la banda S.

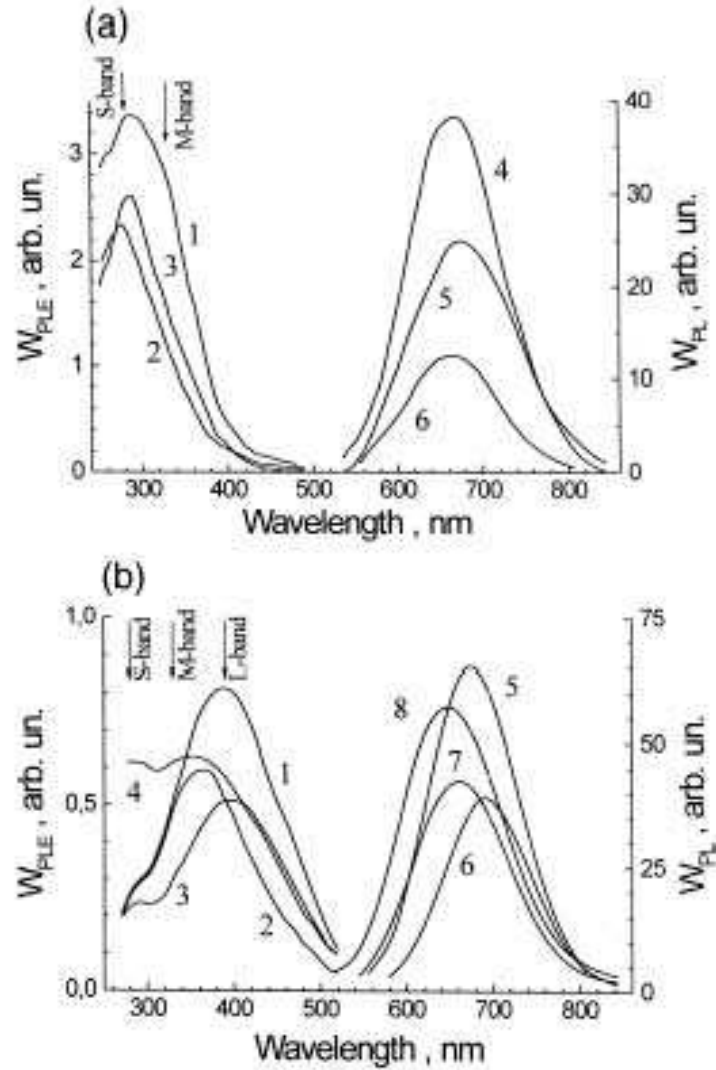
1. Las bandas de Torchynska *et al.* son observadas en modelos de  $p$ -Si tipo  $p$  y las de Cullis *et al.* se registran en modelos de  $p$ -Si.
2. Los picos de las bandas L, M, y S de Torchynska *et al.* están dentro del intervalo de energía que Cullis *et al.* asignan a la banda S.
3. La banda S de Cullis *et al.* comprende longitudes de onda de 400 a 800 nm mientras que la de Torchynska *et al.* abarca un intervalo de longitudes de onda de 425 a 775 nm, por lo que podemos pensar que la banda S mencionada por Torchynska *et al.* y Cullis *et al.* es prácticamente la misma.

El reporte de tipo experimental de Korsunskaya *et al.* [31] analiza el comportamiento de cristalitos de silicio. Advierten que la PLE (fotoluminiscencia de excitación) consiste de varias bandas y que no depende del tamaño de los cristalitos de  $p$ -Si tipo  $p$ . A diferencia del trabajo de Torchynska *et al.*, estos autores piensan que la banda L no es elemental debido a que tanto su FWHM (full width at half maximum) como la posición de su pico cambian en función del tiempo de envejecimiento en una atmósfera normal (figura 1.16). En este trabajo se muestra que a pesar de los distintos tamaños de cristalitos, algunos de los cuales tienen dimensiones como para presentar el fenómeno de confinamiento cuántico, los espectros de PL tienen esencialmente las

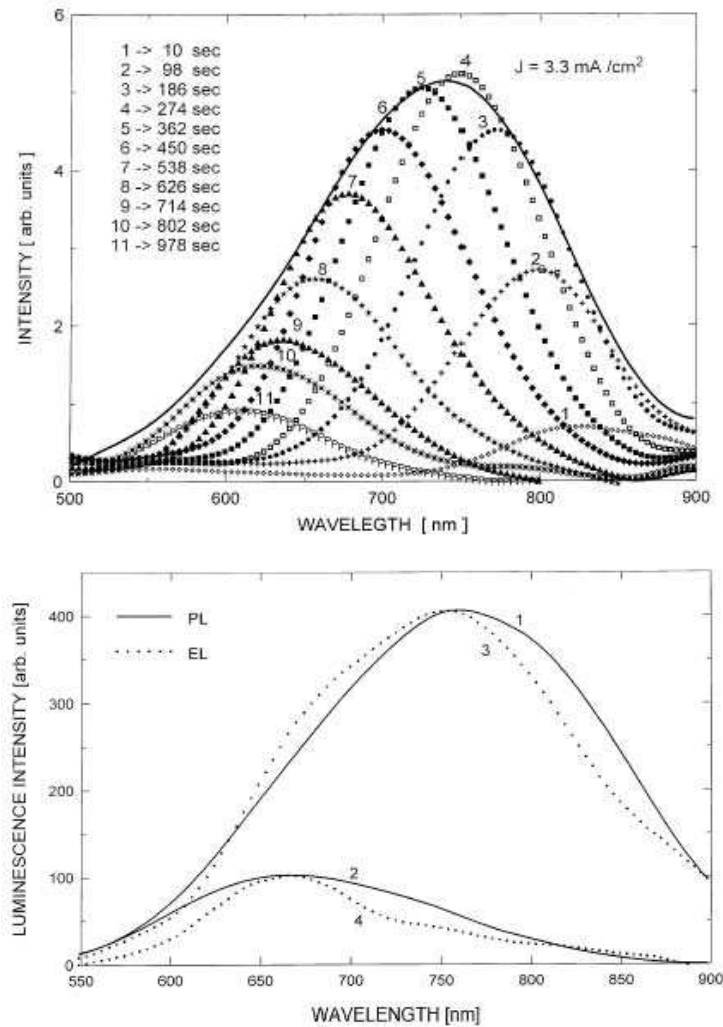
mismas bandas M y S y solo varían en intensidad, además de que la posición del pico de su banda L también es distinta. Aseguran que la PL es producto de las especies que se encuentran sobre la superficie del material y que no proviene de la recombinación de las cargas en los cristalitos de *p-Si tipo p*. Savir *et al.* [32] apoyan con su investigación al modelo del confinamiento cuántico y al de especies sobre la superficie del *p-Si tipo p* que luego desaparecen en el proceso de oxidación. Dicen que no solo el confinamiento cuántico sino también los estados localizados en la superficie, son necesarios para explicar al menos la región roja del espectro de PL. En este artículo podemos encontrar una comparación entre espectros de electroluminiscencia (EL) y PL del *p-Si tipo p*, ver figura 1.17. Es así como 10 años después de que L.T. Canham, propusiera su modelo de QC para explicar la PL del *p-Si*, ni este modelo ni los que se crearon en los años posteriores, lograban responder a todas las características de la PL de este material, por lo que la búsqueda de los científicos continuaría.

## 2001

En el **2001** hubo varios artículos que apoyaron más al modelo de las especies en la superficie para explicar la PL del *p-Si tipo p*, que los que apoyaron al modelo de Canham. Xiong *et al.* [33] tenían el interés de mejorar la intensidad y la estabilidad de la PL del *p-Si tipo p*, y lo lograron a partir de una pasivación peculiar de la superficie interna del *p-Si tipo p*. La idea básica de su pasivación consistía en sustituir los enlaces Si-H, por enlaces como los SiO<sub>x</sub> y Si-N en la superficie de las estructuras porosas. Lo que obtuvieron después de excitar al *p-Si tipo p* con una superficie pasivada con enlaces como los mencionados anteriormente, es que la PL era por lo menos 20 veces más intensa que la usual para el *p-Si tipo p* que no tenía este tipo de pasivación. El sustrato de *p-Si tipo p* con enlaces tipo SiO<sub>x</sub> o Si-N era además, muy estable. Es debido a lo anterior que su reporte se suma a aquellos estudios que consideran a las especies superficiales como responsables de la PL del *p-Si tipo p*. El espectro reportado se muestra en la figura 1.18. Elhouichet *et al.* [34] fabricaron capas de *p-Si tipo p* a las que impregnaron con rodamina (Rh), la idea era ver como influían estas moléculas colorantes y fluorescentes en la PL del *p-Si tipo p* (ver figura 1.19). Elhouichet *et al.* propusieron después de sus estudios que, la luminiscencia ocurría por una transferencia de energía desde los nanocristalitos de silicio hacia las moléculas colorantes y por interacción ión-dipolo entre la superficie de *Si* y colorante. Su trabajo implica que las especies en la superficie del *Si* juegan un papel muy importante en la PL del *p-Si tipo p*. Durante este año, también se publicaron reportes experimentales que mostraban su interés por entender como las condiciones de fabricación del *p-Si tipo p* podrían ser las responsables de la gran variedad de espectros observados; estos reportes atendían a la necesidad de encontrar un proceso de fabricación reproducible para que así, el *p-Si tipo p* pudiera ingresar de lleno en la optoelectrónica. Hasta ese

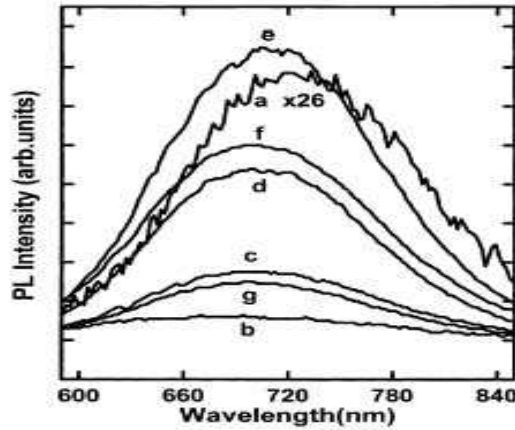


**Figura 1.16:** (a) Espectros de PLE (1 – 3) y PL (4 – 6) de muestras recién atacadas (1, 2, 4, 5) y envejecidas (3, 6). (b) Espectros de PLE (1 – 4) y PL (5 – 8) de muestras recién atacadas (1, 2, 5, 6) y envejecidas 3 (3, 7) y 20 días (4, 8). Los espectros de PL se midieron con una longitud de onda de 350 nm [31].



**Figura 1.17:** . Arriba: Varios espectros de EL (símbolos) registrados a diferentes tiempos del flujo de corriente para la EL (densidad de corriente  $J = 303 \text{ mAcm}^{-2}$ ) como se marca en las curvas. La curva sólida representa la potencia total de luminiscencia [32]. Abajo: Espectros de PL (curvas sólidas) cuando se da la EL (curva 1) de la figura de arriba (curva 1) y después de que la EL desaparece (curva 2). Con motivo de comparación, se presenta la curva (3 punteada) de EL total de la figura de arriba y uno de los últimos espectros de EL registrados (curva 4) [32].



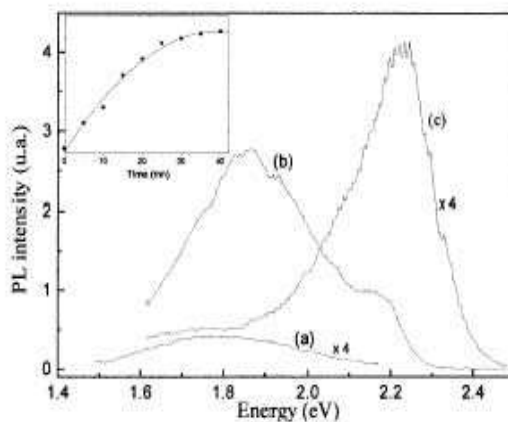


**Figura 1.18:** Espectros de PL de muestras recién atacadas (a) y de muestras inmersas en una solución de  $(NH_4)_2S$  por 30 (b), 60 (c), 90 (d), 120 (e), 150 (f) y 180 s (g) respectivamente, seguido de una iluminación UV por 2 h en aire [33].

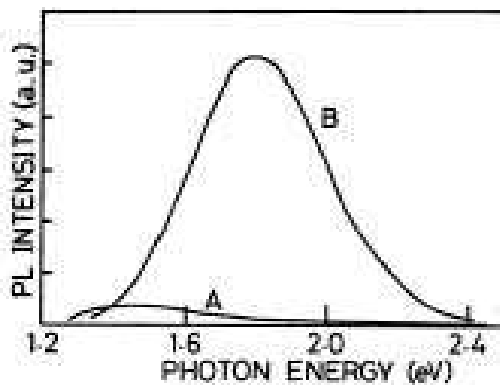
momento, las propiedades eléctricas y ópticas del *p-Si tipo p* dependían de factores de fabricación como: el tiempo de anodización, densidad de corriente, la composición del electrolito, la resistividad y tipo de conducción de la oblea, además de la iluminación durante el proceso de anodización. Uno de estos artículos fue el de Masato *et al.* [35] que entre otras cosas advierte que la PL del *p-Si tipo p* depende tanto de la densidad de corriente como del tiempo de anodización, siendo máxima cuando tanto el tiempo de anodización como la densidad de corriente son grandes (ver figura 1.20). Pero los autores llaman la atención hacia el hecho de que el *p-Si tipo p* empieza a crearse desde el borde de la oblea y hacia el centro de la misma, de modo que la densidad de corriente no es uniforme en el área de la oblea. Por la razón anterior, es indispensable conocer a detalle el proceso de fabricación del *p-Si tipo p* que produce un cierto espectro de PL, así como la región de la oblea que se analiza pues de lo contrario, estaríamos comparando espectros que no corresponden a dos muestras de *p-Si tipo p* equivalentes y por lo tanto, la búsqueda de un modelo que pueda explicar todas las características de los espectros hasta ahora reunidos estaría sustentada en evidencia incompleta.

## 2002

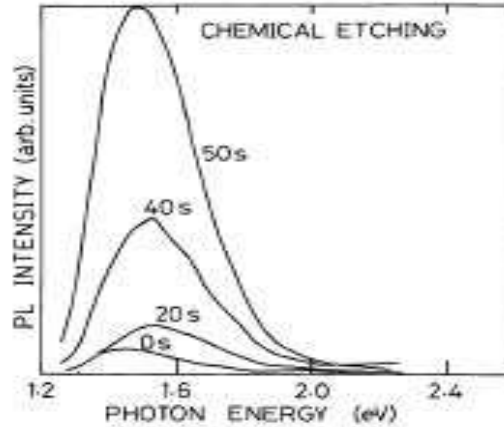
Sembrada la duda sobre los efectos del proceso de fabricación sobre la PL del *p-Si tipo p*, en el **2002** se publicarían varios artículos a este respecto. Masato y sus colaboradores [36] no quitaban el dedo del renglón y ahora señalaban una relación entre el tiempo de ataque químico con la posición e intensidad del pico de la PL. Deter-



**Figura 1.19:** . Espectros de PL de la capa de *p-Si tipo p* (a), de la solución de rodamina (b) y de *p-si tipo p* con rodamina después del secado (c). El recuadro muestra la evolución de la intensidad de la PL en función del tiempo de impregnado [34].



**Figura 1.20:** .Espectros de PL de la muestra A (tiempo de anodización = 30 s y corriente de 50 mA- su PL es débil en el borde de la oblea de *p-Si tipo p* y pequeña en el centro de la misma), y B (tiempo de anodización de 60 s y corriente de 90 mA). La muestra B posee una fuerte luminiscencia en el centro de la oblea así como en su borde [35]. El espectro de PL de la muestra A corresponde al borde del sustrato, mientras que el espectro de PL de la muestra B corresponde al centro de su sustrato.

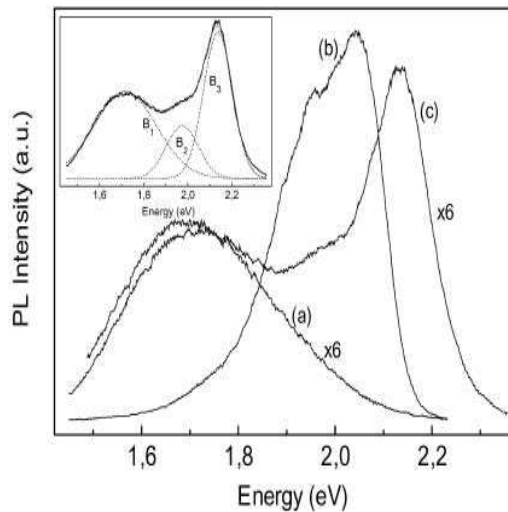


**Figura 1.21:** . Variación de la PL causada por el tiempo de ataque químico [36].

minaron que el grabado químico tiene dos etapas. En la primera etapa (primeros 20 s de ataque), el espectro de PL se recorre hacia mayores energías y su intensidad se incrementa. En la segunda etapa (después de 20 s) la intensidad de la PL se incrementa notablemente sin desplazarse hacia el azul. En la figura 1.21 se muestra el comportamiento mencionado de la PL del *p-Si tipo p*.

Durante este mismo año, Moadhen *et al.* [37] analizaron el papel de la energía de excitación sobre la PL en capas de *p-Si tipo p* oxidadas e impregnadas de rodamina, este trabajo tenía ideas muy parecidas al de Elhouichet *et al.* [34] publicado en el 2001. La PL del material propuesto por Moadhen *et al.* [37] es muy eficiente y si bien consideran que la transferencia de energía de los nanocristalitos hacia las moléculas de rodamina es una opción, advierten que no debe de considerarse como la única. La diferencia entre los espectros de PL del *p-Si tipo p* y del *p-Si* con rodamina puede observarse en la figura 1.22.

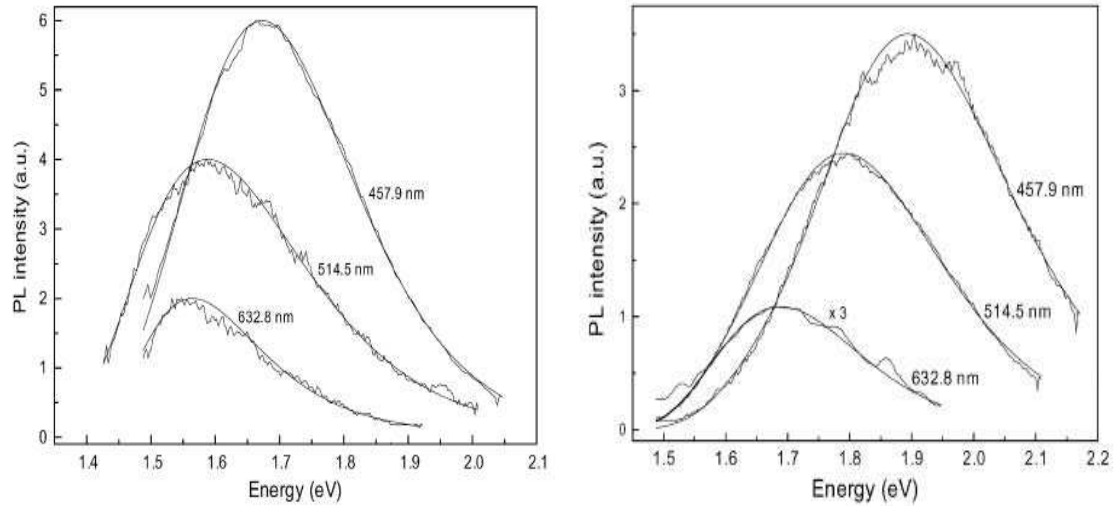
Elhouichet y sus colaboradores [38] analizaron el efecto de la energía de excitación sobre la PL del *p-Si tipo p* fresco (justo después del ataque químico) y envejecido (después de oxidarse). Los espectros respectivos aparecen en la figura 1.23. En el mismo artículo, los autores también presentan la evolución de los espectros de PL de muestras de *p-Si tipo p* envejecidas, en función de la energía de excitación a una temperatura baja de 20 K (ver figura 1.24). La baja temperatura permite la aparición de varios picos en el espectro debido a que los efectos de los procesos térmicos y vibracionales de la red disminuyen. Los autores comentan que los espectros de *p-Si tipo p* oxidado resultan de interés dado que, en esas fechas, se pensó que el oxígeno estaba



**Figura 1.22:** . (a) Espectros de PL de la capa de *p-Si tipo p*, (b) de la solución de rodamina (sin silicio) y (c) de *p-Si tipo p* con rodamina después del secado . El láser con el que se excitó tiene una longitud de onda de 514.5 nm. El recuadro muestra la descomposición del espectro de *p-Si tipo p* con rodamina. Las curvas en (a) y en (c) se multiplicaron por 6 para compararlas con la curva en (b) [37].

fuertemente relacionado con la luminiscencia de ese material. En sus conclusiones, los autores subrayan que los espectros de PL están correlacionados con la estructura del *p-Si tipo p*. Sugieren que la energía de excitación selecciona una porción de nanocristalitos de *Si*, dependiendo de su forma y tamaño. Atribuyen los picos de los espectros a baja temperatura a emisiones asistidas por fonones de puntos cristalinos y de vibraciones Si-O. La banda de PL es resultado de la contribución de la densidad de estados de la fase cristalina y amorfa y de todas las emisiones asistidas por fonones que tienen lugar en estas fases.

Mason *et al.* [39] en el mismo año, analizaron la relación entre la forma de los poros y la emisión del *p-Si tipo p*. Cuando los poros son regulares y perpendiculares a la superficie de la oblea, el espectro de PL es ancho, mientras que para los poros irregulares y debido a que son más pequeños, el espectro se estrecha y tiene un corrimiento hacia el azul. En las figuras 1.25, 1.26 y 1.27 se presentan micrografías electrónicas de las muestras y sus espectros de luminiscencia. Por otra parte, Chazalviel *et al.* [40] estudiaron la causa por la que los poros comienzan a formarse en el *p-Si tipo p*. Los autores concluyeron que las inestabilidades electrostáticas (entre el sustrato y el electrolito) durante el ataque químico, son las responsables de la formación de los



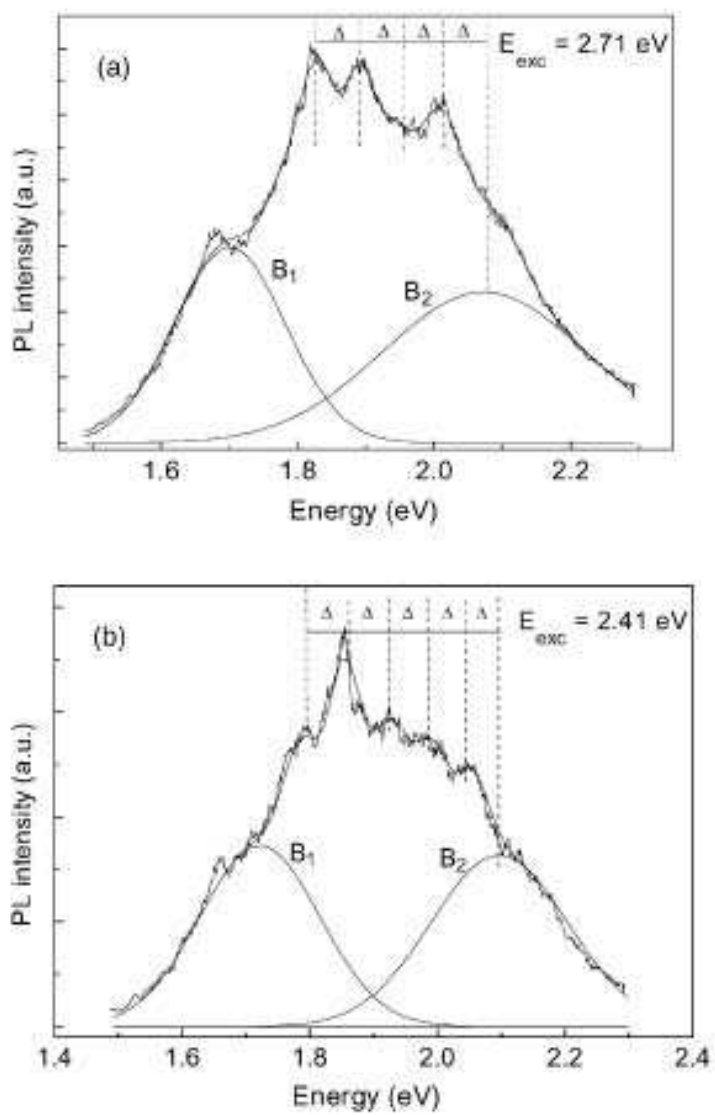
**Figura 1.23:** Izquierda: Efecto de la energía de excitación sobre la PL de muestras frescas de *p-Si tipo p*. Los rayos de 632.8, 514.5 y 457.9 nm corresponden a energías de 1.959, 2.41 y 2.71 eV respectivamente [38]. Derecha: Espectros de PL de las muestras de *p-Si tipo p* envejecidas y excitadas a varias longitudes de onda. Para comparar la posición del pico de PL de las muestras de *p-Si tipo p* envejecidas, entre las tres longitudes de onda de la fuente de excitación, se multiplicó por un factor de 3 el espectro de PL que se obtiene al excitar con el láser de 632.8 nm [38].

poros. Este era el ambiente en el 2002 y como es notorio, gran cantidad de estudios se habían realizado para comprender la PL del *p-Si tipo p* y sin embargo, aún no se lograba entender el origen de esta propiedad.

### 2003

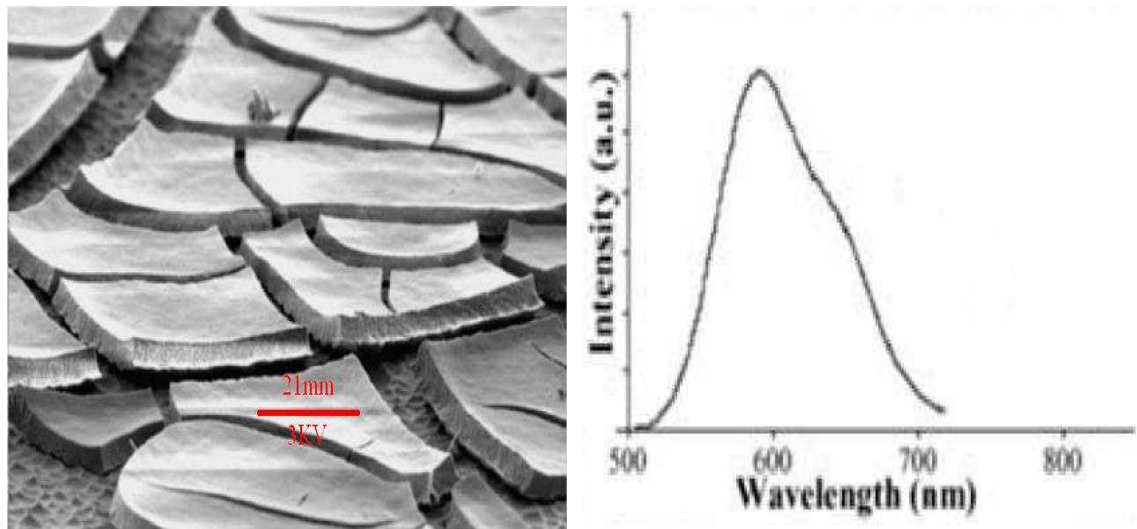
Huy *et al.* [41] encontraron una relación entre el tamaño de los nanocristalitos de *p-Si tipo p* y la intensidad de su PL cuando se les dejaba envejecer. Conforme envejecían, la intensidad de la PL de las muestras con grandes partículas aumentaba, mientras que para aquellas que tenían partículas pequeñas se incrementaba sólo un poco. Los autores sugirieron que el origen de este fenómeno se debía a la concentración inicial de centros (defectos) no radiativos en las muestras y su pasivación en el aire. Los espectros de PL de las muestras con distinto tamaño de partícula y envejecidas se pueden ver en la figura 1.28.

Durante este mismo año, Lee *et al.* [42] presentan resultados sobre la PL de muestras de *p-Si tipo p* con diferentes tiempos de crecimiento y con distintas densidades de

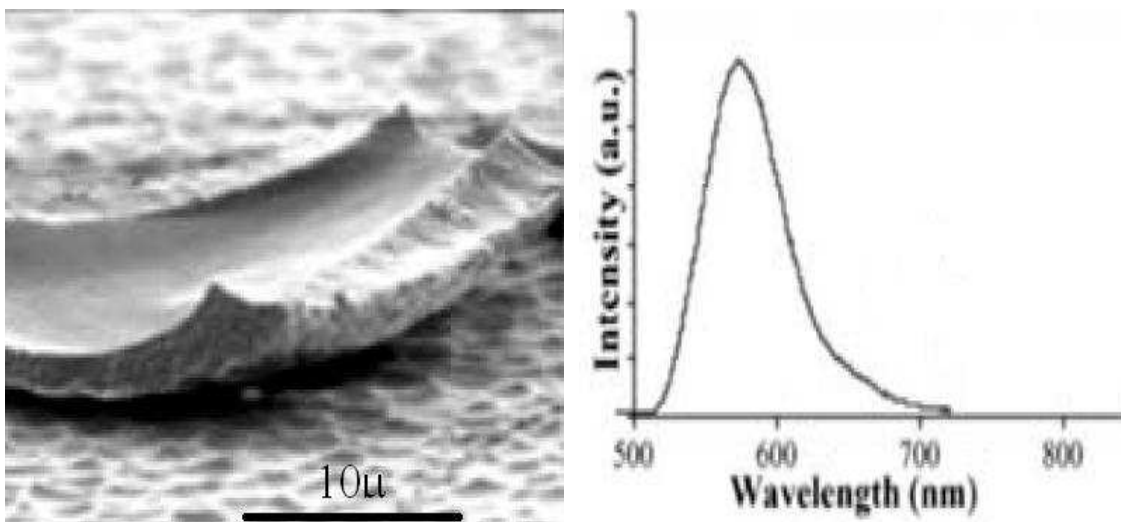


**Figura 1.24:** Espectros de PL a baja temperatura (20 K) para energías de excitación de 2.71 eV (a) y 2.41 eV (b) [38].

**Figura 1.25:** . Micrografía y luminiscencia del *p-Si tipo p* con densidad de corriente baja ( $5 \frac{mA}{cm^2}$ ). La escala en la micrografía es de 15 mm [39].



**Figura 1.26:** . Micrografía y luminiscencia del *p-Si tipo p* con densidad de corriente moderada ( $10 \frac{mA}{cm^2}$ ). La escala de la micrografía es de 21 mm [39].



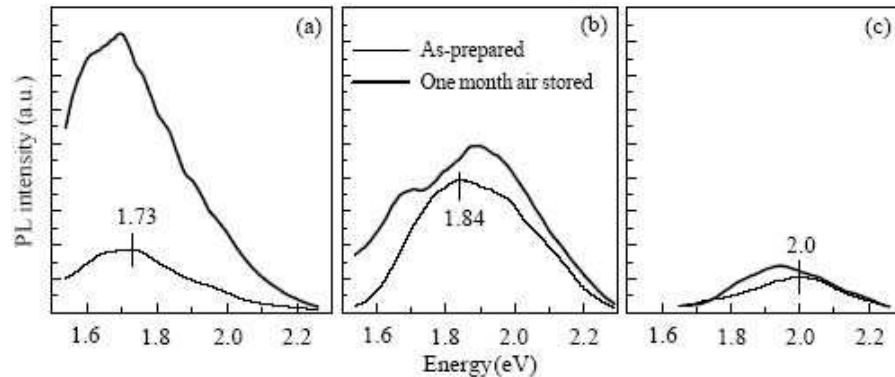
**Figura 1.27:** . Micrografía y luminiscencia del *p-Si tipo p* con densidad de corriente alta ( $15 \frac{mA}{cm^2}$ ). La escala de la micrografía es de  $10 \mu$  [39].

corriente, así como los efectos de un campo eléctrico externo sobre la propiedad de PL. En las figuras 1.29 y 1.30 se presentan los espectros de PL para un conjunto de muestras excitadas con una longitud de onda de 356 nm. Los autores también analizan la dependencia de la posición del máximo de la PL en razón de la longitud de onda de excitación.

## 2004

Dian *et al.* [43] estudiaron la forma en la que la morfología del *p-Si tipo p* dependía de las condiciones de fabricación y la relación entre la morfología, porosidad y sus propiedades ópticas. Señalan que la disminución del tamaño promedio de las nanopartículas revela un corrimiento hacia el azul del espectro de PL a temperatura ambiente. De acuerdo a los autores, el corrimiento al azul es consistente con el modelo de QC, sin embargo piensan que la porosidad del *p-Si tipo p* no puede explicar en su totalidad el comportamiento de la PL observada, por lo que consideran que se requiere de un estudio detallado de la morfología del *p-Si tipo p*. Argumentan que la porosidad del *p-Si tipo p* no puede ser la única causa de la PL de este material debido a que, durante el proceso de ataque químico, la concentración del ácido HF puede reducirse substancialmente mientras que la PL se desplaza hacia el azul. Por otro lado, el corrimiento hacia el azul cuando la densidad de corriente aumenta es de un orden de magnitud menor con respecto al generado por el ataque químico. En la figura 1.31 se pueden analizar los espectros de PL de muestras atacadas con diferentes





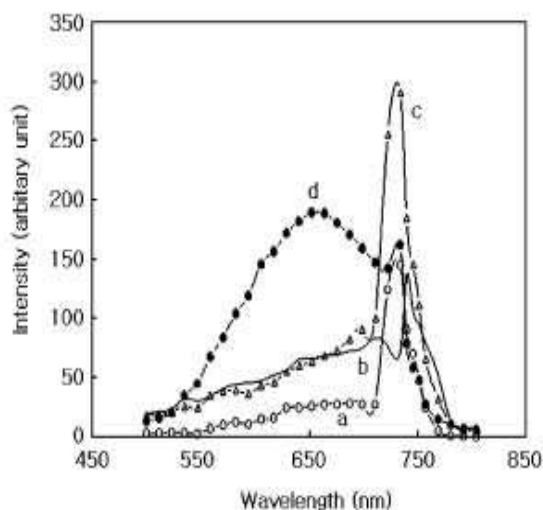
**Figura 1.28:** . Espectros de PL de muestras recién atacadas y expuestas al aire después de 1 mes: (a) muestra atacada con 20 %, (b) 13 % y (c) 10 % de solución de HF: etanol. El tamaño de los nanocristales disminuye de la muestra (a) a la (c) [41].

concentraciones de ácido HF y también los correspondientes a muestras atacadas con distintas densidades de corriente. Dian *et al.* presentan micrografías electrónicas (ver figura 1.32) impresionantes sobre la morfología del *p-Si tipo p* bajo diferentes concentraciones de ácido HF.

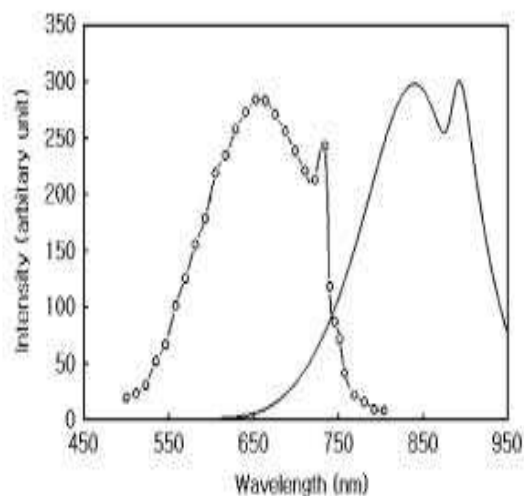
También en el **2004**, Kim y sus colaboradores [44] contribuyeron al conocimiento que hasta ese año se había reunido sobre la PL del *p-Si tipo p* publicando tanto espectros de PL como de EL de este material. Los autores generaron *p-Si tipo p* a partir de un ataque químico sobre *Si tipo p* aplicando durante 10 min una densidad de corriente de 10, 50 y 100  $\frac{mA}{cm^2}$ . Los espectros de PL para cada densidad de corriente aplicada se presenta en la figura 1.33. La PL tiene una longitud de onda en un rango de 550-900 nm y su máxima intensidad se encuentra en 725 nm. Conforme la densidad de corriente se incrementa, también lo hace la intensidad de la PL. Los autores piensan que el incremento en la intensidad es causado por un incremento en el volumen total de los nanocristalitos sobre la superficie del *p-Si tipo p*. Comentan también, que en poros profundos hay mayor número de nanocristalitos que en poros que no lo son.

## 2005

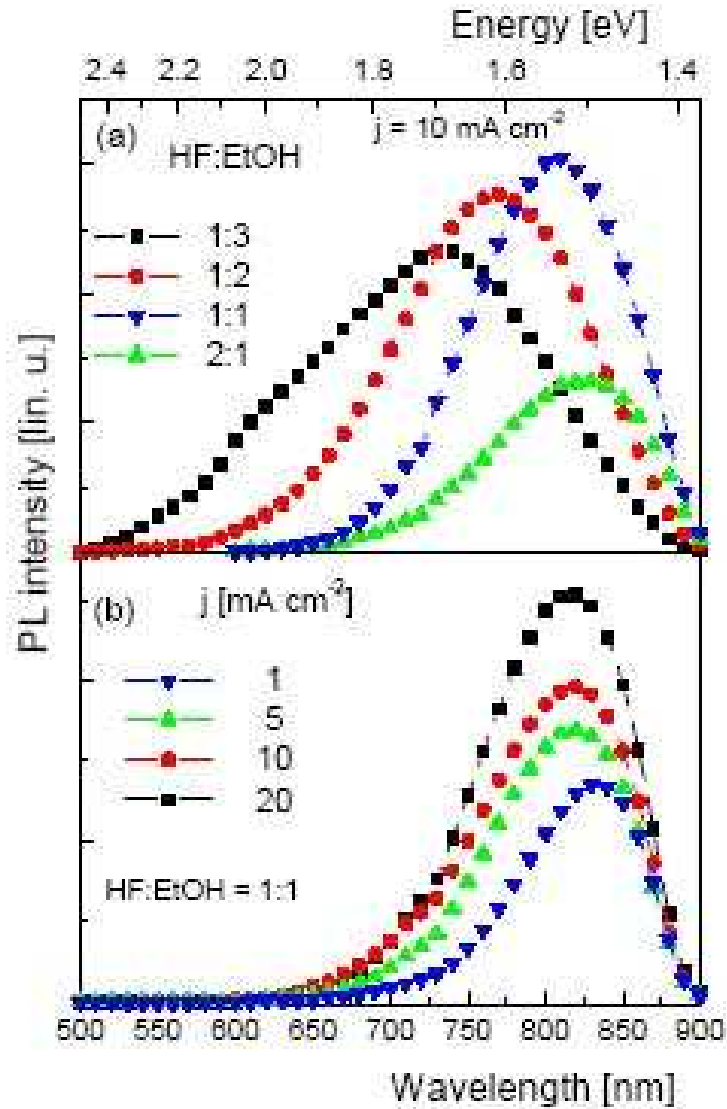
Zhao *et al.* [45] reportaron espectros de PL para el *p-Si tipo p* y *p-Si tipo n*. En la figura 1.34 se puede apreciar el espectro correspondiente al *p-Si tipo p* y más adelante en la sección del *p-Si tipo n*, podrán encontrar los resultados correspondientes para este tipo de dopaje. Las bandas azules de emisión se localizan entre 420-470 nm y son



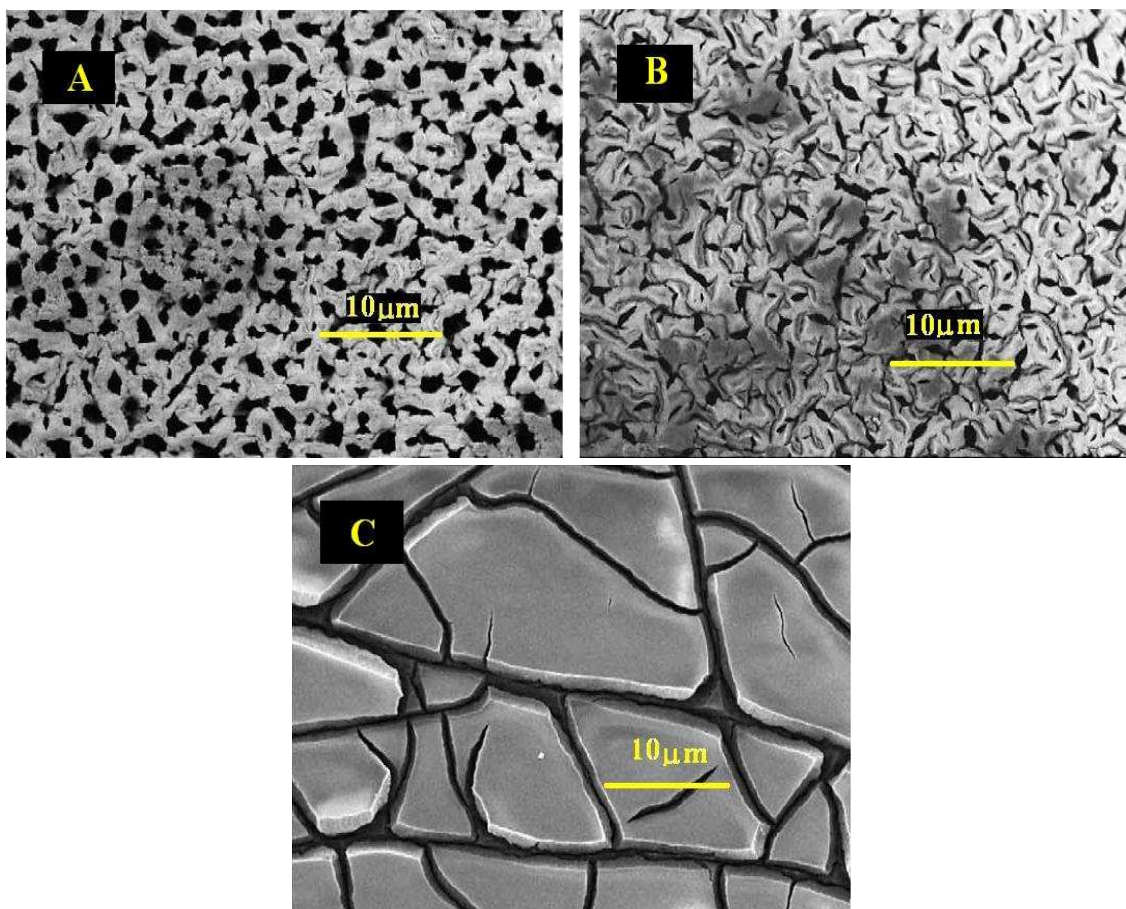
**Figura 1.29:** Espectros de PL de varias muestras de *p-Si tipo p* bajo la iluminación de luz UV de 365 nm. La curva con círculos es la PL de la muestra (a), la curva continua la de (b), la de triángulos es la PL de la muestra (c) y los círculos rellenos la PL de la muestra (d). Las corrientes y tiempos de crecido fueron:  $5 \frac{mA}{cm^2}$  durante 120 min (b),  $10 \frac{mA}{cm^2}$  durante 90 min (c) y  $30 \frac{mA}{cm^2}$  durante 30 min (d). La muestra (a) fue generada por un proceso fotoelectroquímico sobre un sustrato tipo n a diferencia de las otras muestras que son del tipo p [42].



**Figura 1.30:** . Espectros de PL de *p-Si tipo p* crecido por el proceso electroquímico aplicando una corriente de  $30 \frac{mA}{cm^2}$  durante 30 min. La curva continua representa la PL observada durante la iluminación de la muestra mediante un láser de  $Ar^+$  con longitud de onda de 514.5 nm. La curva con círculos representa la PL de la muestra iluminada con luz UV de 365 nm [42].



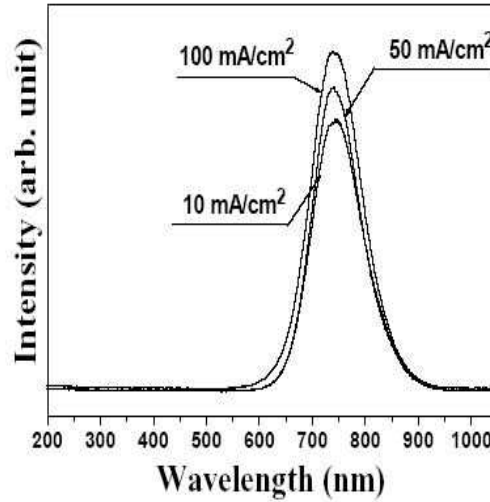
**Figura 1.31:** . Espectros de PL a temperatura ambiente de películas de *p-Si tipo p* a (a) varias concentraciones de HF en la solución de ataque (densidad de corriente  $10 \frac{mA}{cm^2}$ ), (b) varias densidades de corriente (HF: etanol=1:1). La PL fue inducida por un láser  $Ar^+$  (457.9 nm). La curva verde baja debido a que existe menos posibilidad de recombinación radiativa ya que, a mayor concentración de HF menor porosidad y con ello mayores nanoestructuras y por lo tanto, la longitud de onda de los fotones emitidos decrece [43].



**Figura 1.32:** . Micrografías electrónicas de la parte superior de tres muestras de *p-Si tipo p* fabricadas en soluciones de ataque con diferentes concentraciones de HF: (A) 12.5%, (B) 16.7% y (C) 25%. La corriente de anodización fue de  $10 \frac{mA}{cm^2}$  [43].

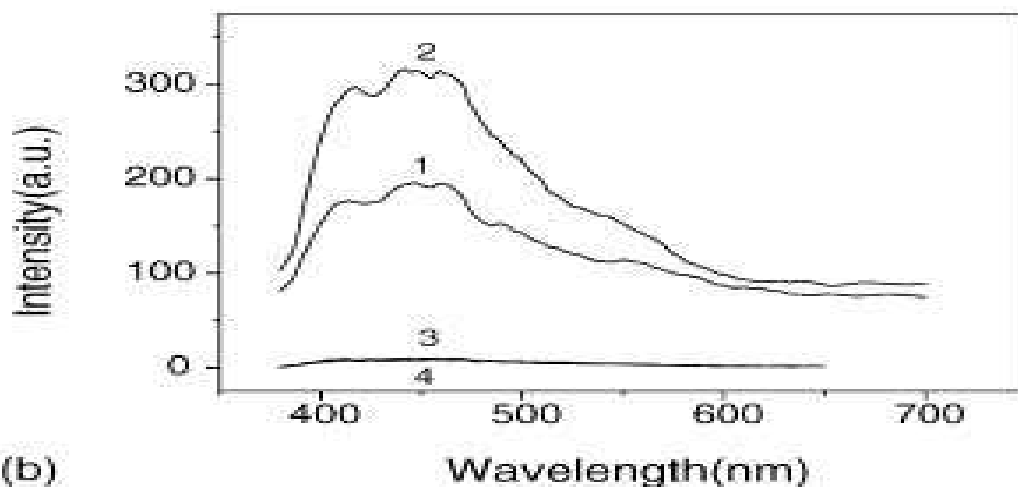
observadas tanto en el dopado tipo p como en el tipo n cuando las muestras están frescas. Después de la oxidación, la intensidad de las bandas azules aumenta (como se aprecia en la curva 2). Adicionalmente, después de iluminar a las muestras con luz UV, la PL del *p-Si tipo p* y *p-Si tipo n* desaparece (curvas 4). La PL del *p-Si tipo p* desaparece de forma abrupta (curva 3) pues se piensa que la oxidación fortalece la emisión azul, pero la recombinación de los centros radiativos generados durante la iluminación puede aniquilarla.

En el mismo año, Hadjersi *et al.* [46] publicaron un artículo en el que reportan la PL del *p-Si tipo p* fabricado por un método llamado: *ataque químico asistido por*



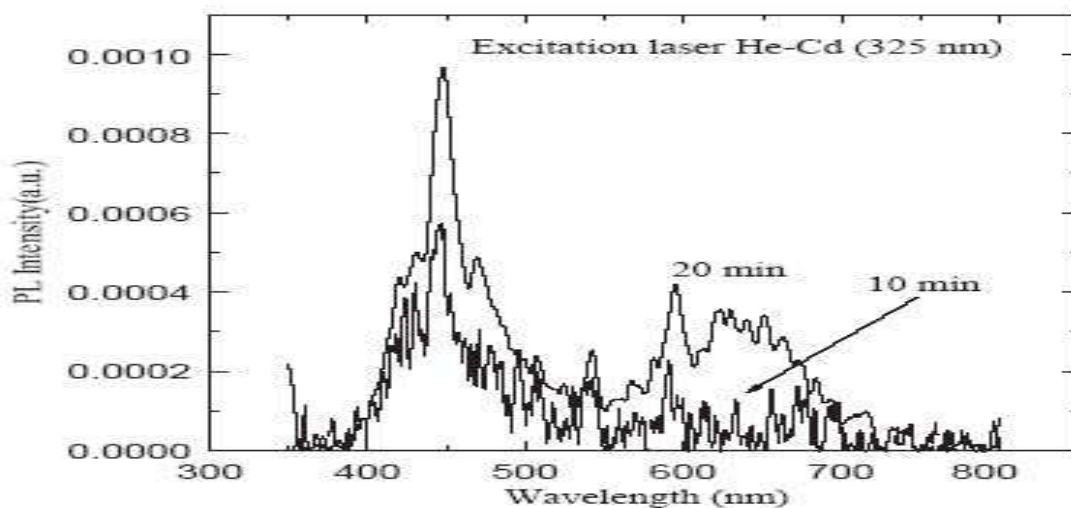
**Figura 1.33:** . Espectros de PL de muestras frescas de *p-Si tipo p*; las muestras fueron preparadas por ataque químico durante 10 min y a corrientes de 10, 50 y  $100 \frac{mA}{cm^2}$  [44].

*metales*. Hasta el momento, el método más común para fabricar *p-Si* había sido el del ataque químico con ácido HF, pero este nuevo método es más simple, pues no requiere de electrodos en la parte trasera de la oblea y además, permite la fabricación de capas uniformes de *p-Si*. En el artículo mencionado se comenta que la dirección de crecimiento de los poros en el *p-Si tipo p* fabricado por este nuevo método asistido por metales, no es específica en relación a la estructura del sustrato; a diferencia de la dirección perpendicular y paralela de propagación de los poros en el *p-Si tipo p* cuando éste se fabrica por el método habitual de ataque químico. En la figura 1.35 se pueden contemplar los espectros de PL del *p-Si tipo p* después de 10 y 20 min de ataque, debido a que para ataques de 30 seg y 5 min la PL no se observó. Los autores suponen que el claro incremento en la intensidad de la PL después de los 10 min de ataque, es causado por un incremento en la densidad de nanocristalitos, es decir de centros radiativos. Los espectros tienen dos picos centrados en 450 y 600 nm. El primero corresponde a la emisión azul y el segundo a la roja. Para Hadjersi *et al.*, los dos picos del espectro manifiesta la existencia de nanocristalitos de dos tamaños distintos, de modo que en base al modelo de QC la emisión de 450 nm determinaría el tamaño de la mayoría de los cristalitos, mientras que la emisión de 600 nm haría lo mismo pero para la minoría de las nanoestructuras. El diámetro de los macroporos formados va de 100 a 150 nm conforme se incrementa el tiempo del ataque.



(b)

**Figura 1.34:** . Espectros de PL de *p-Si tipo p*. Las curvas 1 – 4 son los espectros de PL de las muestras preparadas por ataque químico, preparadas por el proceso de PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) al mismo tiempo que oxidadas (superficie pasivada con oxígeno), y preparadas por ataque químico pero oxidadas e iluminadas durante 3 h, respectivamente [45].



**Figura 1.35:** . Espectro de PL del *p-Si tipo p* (fabricado con el método de ataque químico asistido por metales) como función del tiempo de ataque [46].

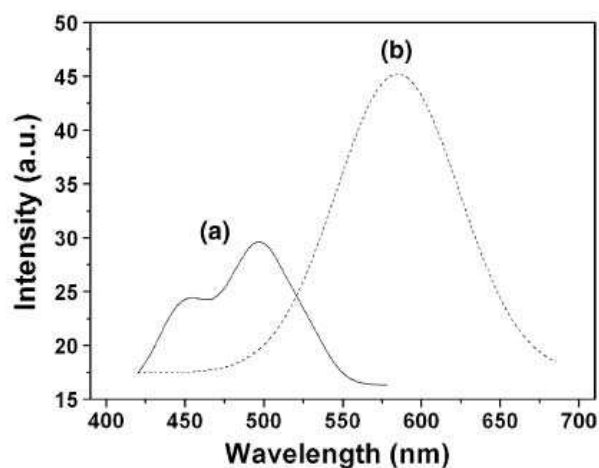
Sun *et al.* [47] propusieron un nuevo material basado en *p-Si tipo p*. La novedad consistió en un recubrimiento de silica que colocaban sobre el sustrato atacado y que provocaba una mayor estabilidad en la estructura del material comparada con la del *p-Si tipo p* usual. Sun *et al.* usaron un electrolito mixto de  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  con la proporción 1:1.5:2. El gel de silica se forma sobre la capa de *p-Si tipo p* por una reacción de hidrólisis-condensación de la solución  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ . En la figura 1.36 se puede ver el espectro de PL del *p-Si tipo p* con silica, (a) bajo una iluminación de un láser *Nd : YAG* con una densidad de energía de  $106 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , y (b) sin iluminación. Es de subrayar la emisión azul de la muestra (a) causada de acuerdo a los autores por la formación de enlaces *Si - C* y *Si - O - C* sobre la superficie. Como puede verse, el espectro cambia su forma radicalmente antes (un solo pico) y después de ser iluminada con el láser (dos picos). La emisión anaranjada observada en el espectro de (b) es a decir de Sun *et al.*, resultado de los enlaces *Si - O - Si*, *Si - O* y *Si - H* existentes en la superficie del material antes de que se le ilumine y que desaparecen con la aplicación del láser.

Torchynska *et al.* [48] están presentes en el 2005 con su trabajo realizado sobre barreras de Schottky de *p-Si tipo p*. Dentro de los resultados de este artículo, podemos observar los espectros de PL de muestras de *p-Si tipo p* fabricadas por el método habitual de ataque químico pero aplicando una variedad de densidades de corriente con la finalidad de generar nanocristalitos de distinto tamaño (ver figura 1.37). La investigadora y sus colaboradores concluyen que la PL reportada es causada por el transporte de carga, en la interfaz *Si/SiO<sub>x</sub>* e intensificada conforme los nanocristalitos disminuyen en tamaño (30-50) *nm*.

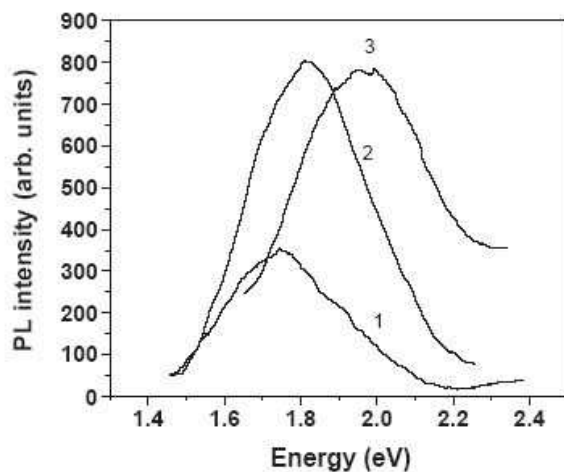
## 2006

Arce *et al.* [49] presentaron la evolución de los espectros de PL de *p-Si tipo p* y *p-Si tipo n* expuestos al aire y a iluminación; en la figura 1.38 se puede apreciar el que corresponde al *p-Si tipo p*. Los autores analizaron la PL de sustratos con diferente dopaje. Los autores concluyen que la evolución de la PL del *p-Si tipo p* puede explicarse en términos de la oxidación de la superficie y confinamiento cuántico, pues después de su preparación, la muestra de *p-Si tipo p* es excitada con luz cuya longitud de onda es de 400 *nm* y que es capaz de acelerar la oxidación de la superficie, así como de reducir el tamaño de las nanoestructuras.

Por su parte, Gorbanyuk *et al.* [50], se dedicaron a estudiar la transformación de la microestructura del *p-Si tipo p* cuando se le atacaba químicamente con una solución diluida de HF ( 20 %) o bien una solución concentrada de HF ( 80 %). Sus resultados

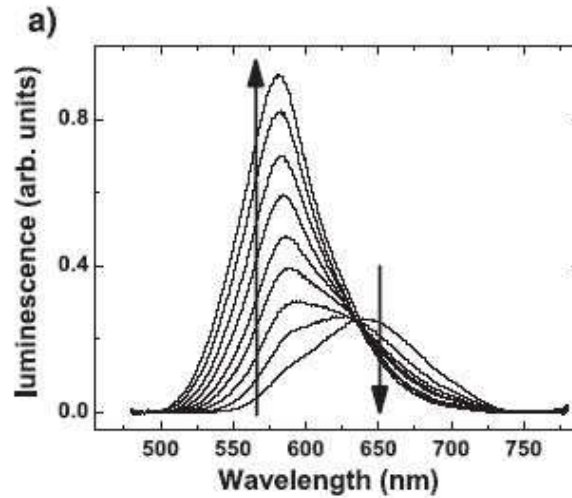


**Figura 1.36:** . Espectros de PL de la muestra de *p-Si tipo p* con silica, (a) bajo iluminación de un láser Nd:YAG con una densidad de energía de  $106 \frac{W}{cm^2}$  y, (b) sin iluminación. (Ajustadas con curvas gaussianas) [47].



**Figura 1.37:** . Espectros de PL de capas de *p-Si tipo p* fabricadas con densidades de corriente: 5 (1), 20 (2) y 50 (3)  $\frac{mA}{cm^2}$ . Las muestras de *p-Si tipo p* recién preparadas se caracterizan por una banda de PL cuyo único pico está en el intervalo de 1.75 a 2.0 eV dependiendo de la densidad de corriente que se aplica [48].



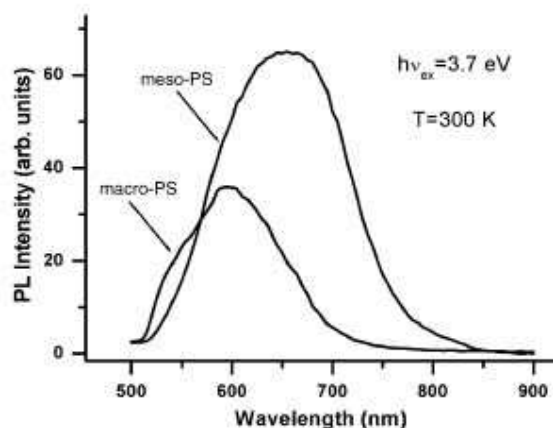


**Figura 1.38:** . Evolución del espectro de PL del *p-Si tipo p* a temperatura ambiente, expuesto al aire y a la iluminación de una fuente cuya longitud de onda es de 400 nm [49]. Las flechas indican el sentido de la evolución como función del tiempo de ataque.

indican que manteniendo una densidad de corriente constante de  $30 \frac{mA}{cm^2}$ , la solución diluida genera *p-Si tipo p* macroporoso y la concentrada, *p-Si tipo p* mesoporoso. Las porosidades son de 86 % y 60 % respectivamente. Los autores obtuvieron el espectro de PL de cada una de las muestras (ver figura 1.39). La PL del *p-Si tipo p* macroporoso tiene una menor intensidad que la de la PL de la muestra mesoporosa y su pico está en la región azul. Gorbanyuk *et al.* no toman partido de ninguno de los modelos que tratan de explicar las causas de la PL, pues sugieren que el comportamiento de la PL de sus muestras podría ser causada tanto por la composición de la superficie del material como por la microestructura y porosidad del mismo. Por otra parte, la PL del *p-Si tipo p* mesoporoso exhibe un máximo en la región verde-azul y, podría ser generada por el siloxeno presente en la superficie del *p-Si tipo p* mesoporoso.

## 2007

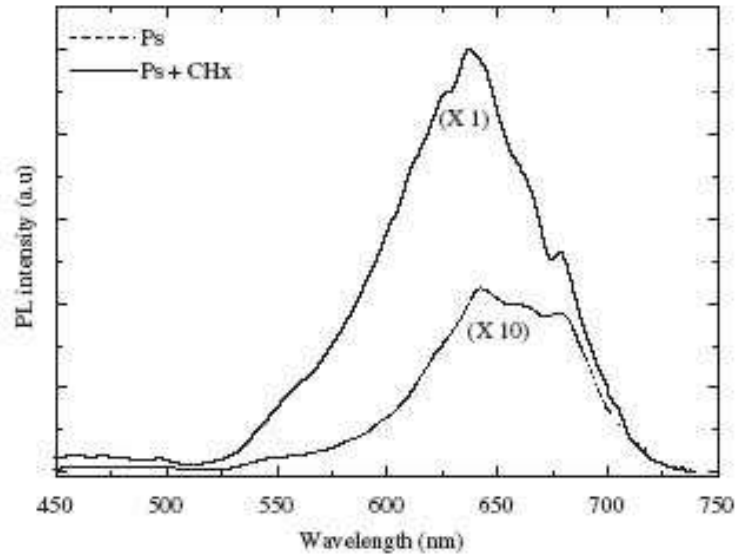
Mahmoudi *et al.* [51] presentan un estudio de la PL del *p-Si tipo p* en función del tiempo. La estabilización de la PL propuesta por estos investigadores, se basa en reemplazar los enlaces silicio-hidrógeno (que resultan del proceso de ataque químico) que pasivan la superficie por enlaces silicio-carbono que son más estables. La modificación de la superficie se realiza por depósito de una capa de grupos  $CH_x$  en una mezcla de metano y argón. La posición del máximo de PL oscila en el tiempo entre un corrimiento azul y un corrimiento rojo en un rango de 615-660 nm. La PL de las



**Figura 1.39:** . Espectros de PL de las capas de *p-Si tipo p* mesoporoso y macroporoso [50].

muestras de *p-Si tipo p* cuya superficie ha sido recubierta con la capa de  $CH_x$  se mide a temperatura ambiente usando una luz UV de 325 nm como fuente de excitación. La PL se mide para diferentes períodos de tiempo observando los efectos de envejecimiento. Los tamaños de los poros va de 15 nm a 4 nm. En la figura 1.40 se presenta la PL de las muestras recién atacadas y con la capa de  $CH_x$ . Los autores concluyen que este método de estabilización de la PL es conveniente. La curva de PL primero se corre hacia el azul, y después hacia el rojo, al mismo tiempo que la intensidad de la PL decrece primero y luego se incrementa. Sin embargo, la emisión naranja mantiene un nivel promedio que es tan intensa que se puede apreciar a simple vista. La transformación de la luminiscencia azul a la roja parece ser causa de las entidades en la superficie. A decir de Mahmoudi *et al.* el cambio del corrimiento es resultado de la razón de concentración de los centros radiativos en el material, por lo que los autores advierten que el modelo de QC no puede, por sí sólo, explicar la totalidad de sus resultados y sugieren que los estados en la superficie del material son los principales agentes que determinan el espectro de PL y su eficiencia.

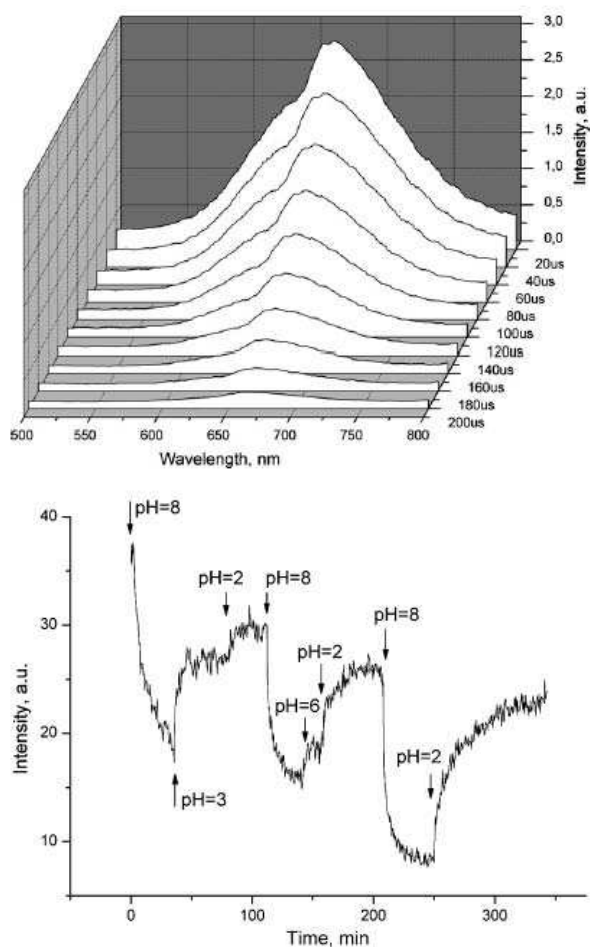
En el mismo año, se publicó el trabajo de Benilov *et al.* [52] que presenta evidencia de que la intensidad así como el tiempo de decaimiento de la PL dependen fuertemente del pH. Los autores someten a las muestras de *p-Si tipo p* (fabricadas por el método habitual de ataque químico) a una excitación de un láser pulsante de 337 nm. El máximo de los espectros de PL se encuentra entre 650-750 nm, que corresponde a la banda S de PL (ver figura 1.41). Posteriormente, las muestras son sumergidas en soluciones con un pH que cae en un intervalo de 2 – 8. Al parecer, en ambientes



**Figura 1.40:** . Espectros de PL del *p-Si tipo p* recién atacado antes y después del recubrimiento con la capa de  $CH_x$  [51].

ácidos la intensidad de la PL es alta y su tiempo de decaimiento es largo mientras que, para ambientes básicos su intensidad es menor y decae rápidamente (figura 1.41).

También en el 2007 se acepta para su futura publicación la investigación de Zhao *et al.* [53], sobre los efectos del tratamiento térmico en la PL del *p-Si tipo p con carbono* (superficie pasivada con carbono). Zhao *et al.* encontraron que después de la pasivación con C, si se aplica un proceso térmico rápido en un intervalo de  $800 - 900^\circ C$ , aparece una emisión azul en el espectro de PL. Consideran que la emisión, localizada en 450 nm, podría ser causada por los enlaces  $C - Si$  superficiales y que además, la intensidad de la PL puede incrementarse en ese rango de temperaturas seguramente por los cambios que se dan en los estados superficiales de las muestras. En la figura 1.42 se pueden apreciar los espectros de PL de las muestras de *p-Si tipo p* recién atacadas y de *p-Si tipo p con carbono* (después de la pasivación con C).



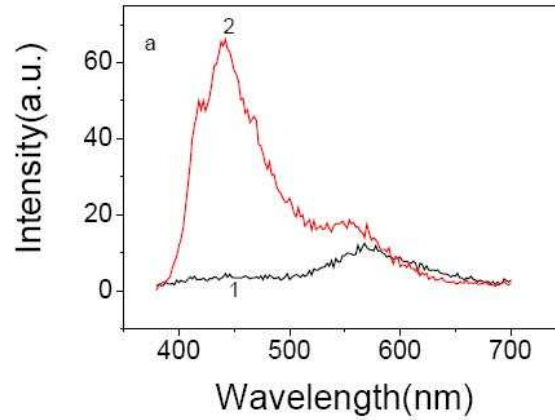
**Figura 1.41:** . Arriba: Transición de los espectros de PL del *p-Si tipo p* registrado en el modo analógico (sin desconvolución) [52]. Abajo: Intensidad de la PL del *p-Si tipo p* expuesto a soluciones con diferente pH [52].

### 1.3.2. La fotoluminiscencia del *p-Si tipo n*

El número de reportes sobre la PL del *p-Si tipo n* es escaso respecto al número de artículos publicados sobre la PL del *p-Si tipo p*.

**2000**

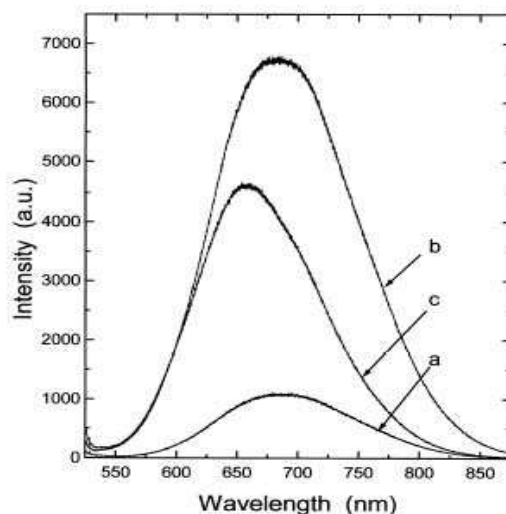
Baranauskas *et al.* [54] por su parte, estudian el comportamiento de la PL de películas de *p-Si tipo n* cavando poros de hasta 72 nm de diámetro en promedio. Ellos concluyen que la PL intensa está generada por estructuras cristalinas en el bulk del material y no por efectos de superficie. En la figura 1.43 se pueden ver algunos de sus resultados.



**Figura 1.42:** . Espectros de PL de la muestra de *p-Si tipo p* recién atacada (curva 1), y de *p-Si tipo p* cuya superficie ha sido pasivada con carbono (curva 2) [53].

## 2001

El artículo realizado por Mavi *et al.* [55] en el 2001 trata de entender la dependencia de la PL del *p-Si tipo n* con la energía del láser que ilumina las muestras durante el proceso de fotocavado. Los autores fabricaron dos obleas de *p-Si tipo n*, variando únicamente la intensidad del láser con el que cavan los poros (y por lo tanto variando la profundidad de los poros) de una muestra a otra. En la figura 1.44 se muestra la dependencia de los espectros de PL con respecto a la longitud de onda de los fotones que excitan la muestra. La densidad de potencia y la energía de los fotones usados en el fotocavado es de  $12 \frac{W}{cm^2}$  y 2.41 eV respectivamente. Después de que las muestras de *p-Si tipo n* se atacaron con el láser, las muestras se excitaron con fotones de una energía de 2.41, 2.51, 2.60 y 2.71 eV para obtener sus espectros de PL (espectros (a) a (d) de la figura 1.44). Cuando la energía de excitación se incrementa de 2.41 a 2.71 eV, la forma del espectro cambia. Mavi *et al.* piensan que el cambio en la forma de los espectros de PL, está asociada a la distribución de tamaños de los nanocristalitos de las muestras de *p-Si tipo n*. Los autores determinan el tamaño de los nanocristalitos con el modelo propuesto por Suemoto y sus colaboradores, el cual asume que cada partícula que constituye al *p-Si* otorga una luminiscencia específica. Por otro lado, Mavi *et al.* implementan la distribución logarítmica de los tamaños de las partículas propuesta por Yorikawa y Muramatsu. En la figura 1.44 los espectros de PL de curvas continuas son aquellos que se calcularon con el modelo de Suemoto y la distribución de Yorikawa y Muramatsu. Los espectros de PL de la figura 1.44 con curvas punteadas son los obtenidos experimentalmente por Mavi *et al.*.



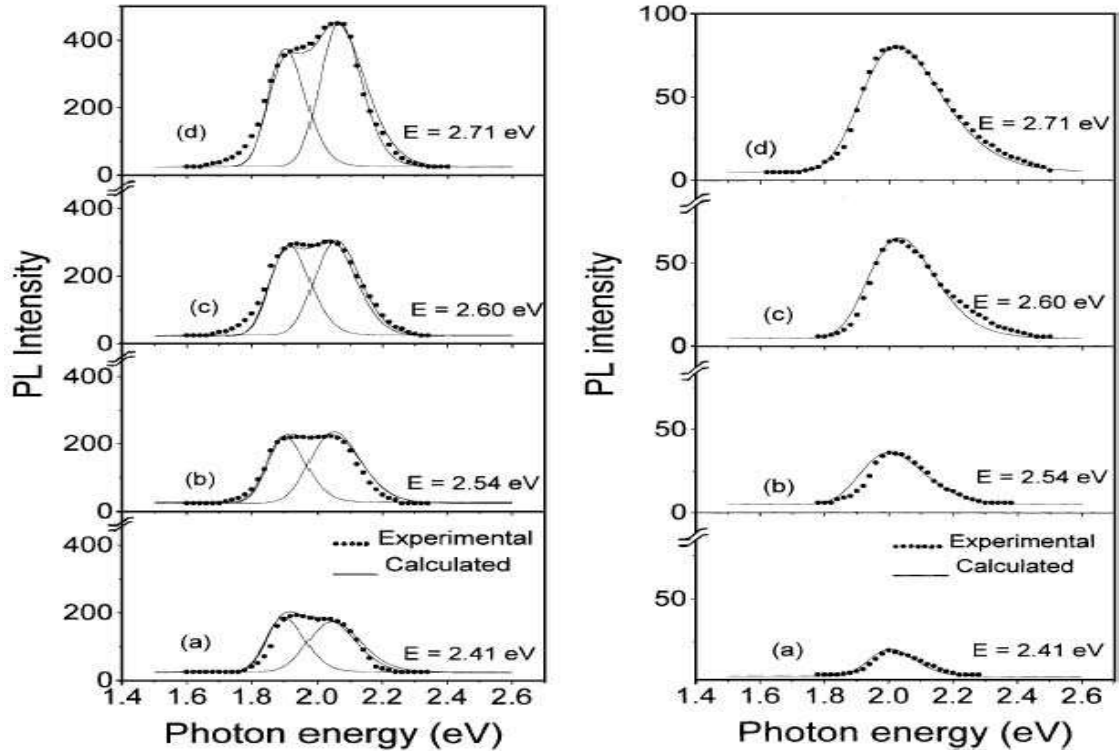
**Figura 1.43:** . Espectro típico de microluminescencia de muestras de *p-Si tipo n* crecidas durante tiempo distinto. Las curvas a, b y c corresponden a 10, 30 y 60 min de crecimiento respectivamente [54]. La atenuación de la intensidad de la curva c, respecto a las otras curvas, puede deberse según los autores al crecimiento de silicio amorfo sobre el sustrato de *p-Si tipo n*.

### 2003

Kwon *et al.* [56], trataron de comprender cual es el proceso de formación de los poros en el *p-Si tipo n* considerando el tiempo de ataque. Parte de sus muestras son mesoporosas (2 – 50 nm) y parte microporosas (< 2nm). Los autores concluyen que la formación de los poros en este tipo de sustrato, se da en los primeros 5 min de ataque; proceso que también se manifiesta en el espectro de PL correspondiente (ver figura 1.45), pues el pico del espectro sufre un corrimiento a mayores energías durante este período, lo que sugiere una reducción en el tamaño de los nanocristalitos. Los autores confían en que el modelo de QC explica la PL de sus muestra de *p-Si tipo n*.

### 2005

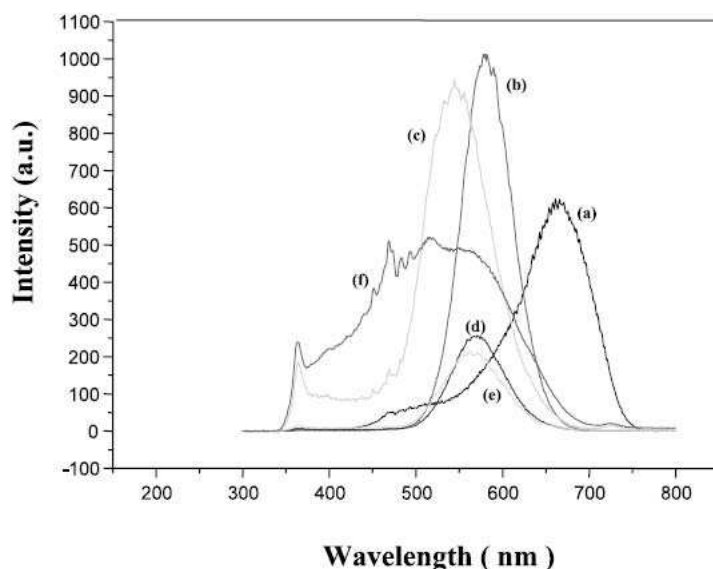
Zhao *et al.* [45] reportaban la emisión azul bajo la aplicación de luz UV de *p-Si tipo n* oxidado. La superficie de este material fue pasivada con oxígeno. Zhao *et al.* encontraron un camino para obtener una PL más estable en el *p-Si tipo n*. Como se puede ver en la figura 1.34, la PL del *p-Si tipo n* decae más lentamente que la del *p-Si tipo p* fabricado por los autores (figura 1.34). Es debido a este comportamiento de la PL del *p-Si tipo n* que estos estudiosos afirman que la oxidación provocada en las muestras incrementa la estabilidad de la emisión azul en el *p-Si tipo n*. En la



**Figura 1.44:** . Izquierda: Espectros de PL de muestras preparadas con un láser de argón usando energías de 2.41 eV y utilizando una energía de excitación de: (a) 2.41, (b) 2.54; (c) 2.60; y (d) 2.71 eV. Los datos experimentales se grafican como puntos discretos y la curva continua es la PL calculada teóricamente [55]. Derecha: Espectros de PL de muestras atacadas con un láser *Nd : YAG* usando una energía de 1.16 eV y una energía de excitación de: (a) 2.41; (b) 2.54; (c) 2.60; y (d) 2.71 eV. Los datos experimentales se grafican como puntos discretos y la curva continua es el PL calculado teóricamente [55].

figura 1.34 se presentan los espectros de PL de *p-Si tipo n*. Las curvas 1 – 4 son los espectros de PL de las muestras preparadas por ataque químico, preparadas por el proceso de PECVD al mismo tiempo que oxidadas, y preparadas por ataque químico pero oxidadas e iluminadas durante 3h, respectivamente [45].

Abdi *et al.* [57] contribuyeron con un nuevo método de fabricación de *p-Si tipo n*. Los autores anunciaron el primer método de fabricación de *p-Si tipo n* vía una cristalización del silicio amorfo, asistida por hidrógeno. Hasta el 2005 y como ya lo he mencionado con anterioridad, el método de ataque químico con una solución de ácido HF era el más difundido para la fabricación de *p-Si tipo p* y *p-Si tipo n*, sin em-



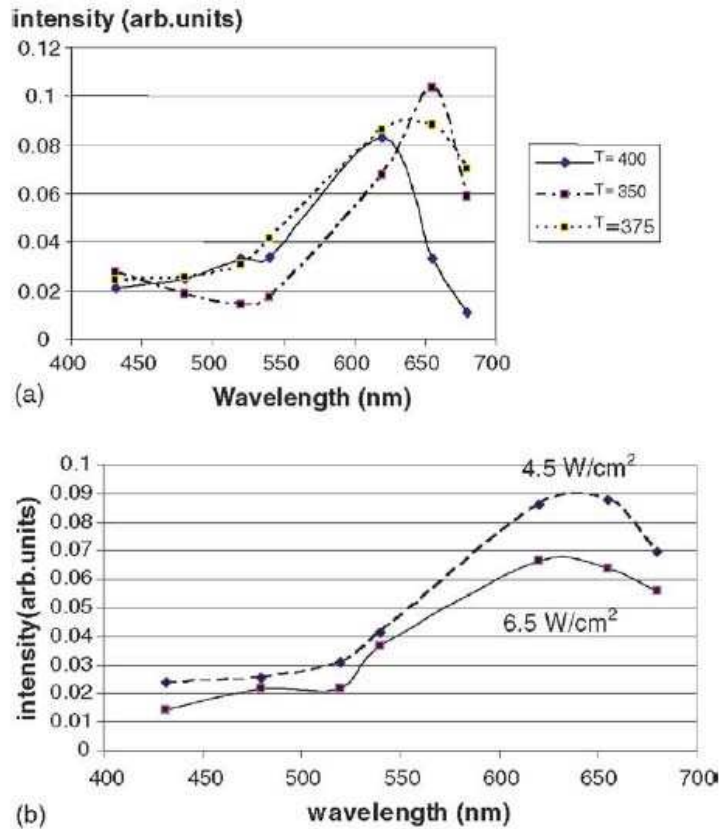
**Figura 1.45:** Espectros de PL de la superficie de muestras de *p-Si tipo n* con diferentes tiempos de ataque: (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 5 min, (d) 7 min, (e) 9 min y (f) 15 min [56].

bargo, aplicando este método el *p-Si tipo n* no tenía las nanoestructuras adecuadas para tener una emisión eficiente por lo que con el nuevo método propuesto, se abría la posibilidad de que la morfología del *p-Si tipo n* pudiese manipularse para obtener una PL aceptable para aplicaciones tecnológicas. En la figura 1.46 se puede analizar los resultados de PL de las muestras fabricadas por los autores. La figura nos indica: (a) que conforme incrementamos la temperatura de 350 a 400°C (a una potencia fija del plasma de  $4.5 \frac{W}{cm^2}$  durante la hidrogenación), el pico de PL se recorre hacia menores longitudes de onda que corresponden a un menor tamaño de los nanocristalitos, y (b) que con dos distintas potencia de plasma  $4.5 \frac{W}{cm^2}$  y  $6.5 \frac{W}{cm^2}$  (a una temperatura de preparación de 350° C), la intensidad de la PL de la muestra trabajada con la primera potencia es siempre mayor que la que se fabricó con la segunda de estas potencias. La razón aparente según los autores, es que la población de nanocristalitos es mayor cuanto menor es la potencia.

## 2006

Como ya antes lo mencioné, Arce *et al.* [49] contribuyeron al conocimiento de la PL del *p-Si tipo n* con orientaciones  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  reportando esta propiedad a temperatura ambiente y bajo la iluminación de una luz de 400 nm (ver figura 1.47). Arce *et al.* dicen que la PL de este material parece ser mayor para cuando está recién

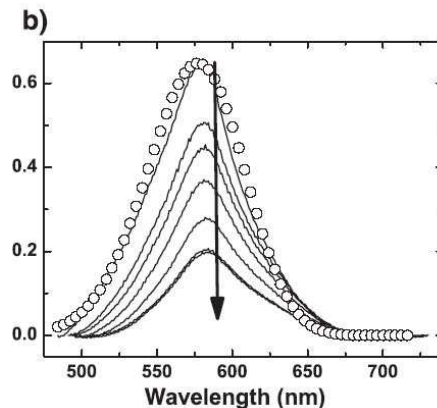




**Figura 1.46:** . Resultados de la PL de las muestras preparadas con (a) potencia de  $4.5 \frac{W}{cm^2}$  y temperatura de 350 a  $400^\circ\text{C}$  y (b) temperatura de  $350^\circ\text{C}$  y potencias de  $4.5 \frac{W}{cm^2}$  y  $6.5 \frac{W}{cm^2}$  [57].

atacado que la de las muestras frescas de *p-Si tipo p*, lo que quizás indique que las nanoestructuras del *p-Si tipo n* son inicialmente más pequeñas y menos defectuosas que las del *p-Si tipo p*. Lo anterior sugiere que los nanocrystalitos pueden ser la causa de la PL de este material.

Kanjilal *et al.* [58] demostraron la existencia de una intensa PL causada por la superficie oxidada de *p-Si tipo n* a temperatura ambiente y en el rango de energía visible después de aplicar variaciones en la energía de excitación. Los autores presentaron los espectros de PL para varias muestras de *p-Si tipo n* excitadas a temperatura ambiente y con diferente energía de excitación (ver figura 1.48). Sus resultados indican que conforme se incrementa la energía de excitación, también se agudiza el corrimiento hacia el azul de los picos resonantes de la PL. Con respecto a la multitud de picos

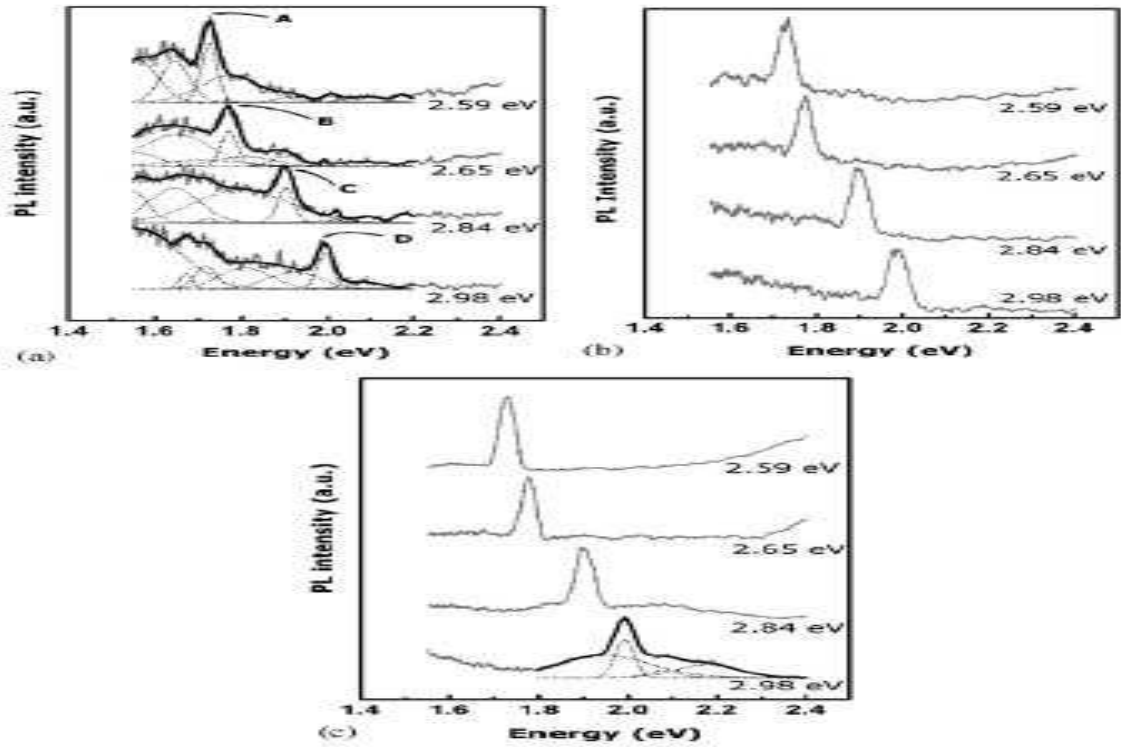


**Figura 1.47:** . Evolución de la PL del *p-Si tipo n* a temperatura ambiente y durante la iluminación con luz cuya longitud de onda es de 400 nm [49]. Las flechas indican el sentido de la evolución como función del tiempo de ataque.

de los espectros de PL, parece ser que si se aumenta el grueso de la capa de óxido, entonces el número de picos disminuye.

## 2007

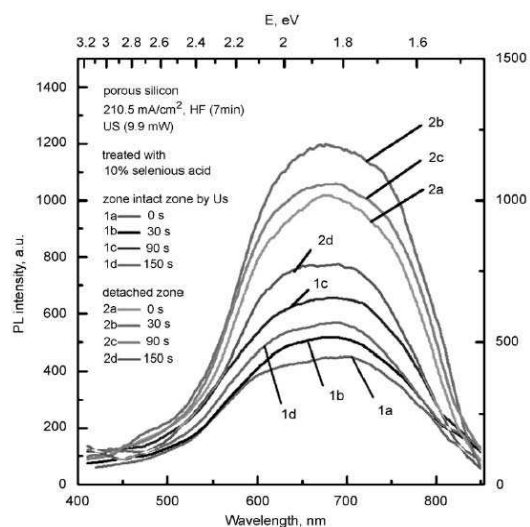
Jarimaviciute-Žvalioniene *et al.* [37] fabricaron *p-Si tipo n* aplicando un tratamiento de selenio sobre la superficie con el objeto de observar los cambios en la PL del material. El tratamiento parece incrementar la PL del *p-Si tipo n*. Los autores consideran que este incremento es causado por las nuevas especies químicas que se crean sobre la superficie de este material. Los autores parten de una oblea de *Si* cristalino tipo n con orientación (100), la atacan con una solución de ácido HF al mismo tiempo que aplican una señal ultrasónica. Posteriormente, realizan la pasivación de la superficie con una solución de selenio. La señal ultrasónica, apresura el crecimiento de los poros. Dentro de su artículo comentan, que variando la intensidad de la señal ultrasónica, es posible obtener tres capas porosas en el *p-Si tipo n*. Advierten que la PL del *p-Si tipo n* fabricado, proviene de aquellas capas en las que los poros son tubulares, paralelos entre si y perpendiculares respecto a la superficie de ataque. En la figura 1.49 se aprecia el comportamiento de la PL del *p-Si tipo n* en función del tiempo de aplicación del tratamiento de la solución de selenio.



**Figura 1.48:** . Espectros de PL de tres muestras de *p-Si tipo n* (a), (b) y (c) para energías de excitación de 2.56, 2.65, 2.84 y 2.98 eV. En cada gráfica, los datos experimentales aparecen en las curvas grises. Los ajustes por curvas gaussianas aparecen en líneas punteadas y la curva negra corresponde al mejor ajuste. Las posiciones de los picos de PL resonante son: 1.72, 1.77, 1.90, y 1.99 eV para energías de excitación de 2.56, 2.65, 2.84 y 2.98 eV respectivamente [58].

En este capítulo hemos mostrado las características relevantes para nuestro proyecto de las fases cristalina, amorfa y porosa del silicio. Es importante tener en mente sus características principales pues como ya se mencionó, al no contar con suficiente información experimental sobre las características del silicio amorfo poroso, tendremos que interpretar los resultados de nuestras simulaciones considerando el comportamiento del *c-Si*, *a-Si* y *p-Si*.

Por otro lado, hemos presentado los trabajos realizados de 1996 al 2008 sobre la PL del *p-Si*, *p-Si tipo p* y *p-Si tipo n* con la intención de esbozar el conocimiento que se tiene hasta la fecha de los factores que pueden originar la PL en el *p-Si* y en sus estructuras impuras. De los reportes analizados, no podemos concluir sobre el comportamiento de la PL del *p-Si tipo p* y la del *p-Si tipo n*, lo que nos hace pensar que



**Figura 1.49:** . Espectros de PL del *p-Si tipo n* con y sin tratamiento de selenio. El símbolo 1 denota zonas sin tratamiento de selenio: 1a.- Sin tratamiento de Se; tratamiento de selenio: 1b.-30 s, 1c.- 90 s, 1d.- 50 s. El símbolo 2 denota zonas que no han sido expuestas a la señal ultrasónica (potencia 9.9 mW): 2a.- Sin tratamiento de Se; tratado con Se; 2b.- 30 s, 2c.- 90 s, 2d.- 150 s.

aún existen demasiadas variables involucradas en el fenómeno de la PL de modo que hasta el momento no se cuenta con un modelo que logre explicarla en su totalidad. Sin embargo, los modelos del QC y el de las especies moleculares son los que cuentan con mayor número de adeptos.

Una vez que hemos revisado las características básicas del *c-Si*, *a-Si* y *p-Si* y que entendemos que los orígenes de la PL siguen estudiándose, es momento de presentar las bases teóricas en las que nuestras simulaciones se fundamentan. En el siguiente capítulo revisamos la técnica de la dinámica molecular y la teoría de funcionales de la densidad. La técnica de la dinámica molecular y la teoría de funcionales de la densidad son las herramientas matemáticas de las que nos ayudamos para simular la estructura del *ap-Si* con la esperanza de obtener más información sobre esta fase del *Si* poco estudiada experimentalmente y de la que, hasta ahora, no se han publicado simulaciones como las que aquí presentamos.



# Capítulo 2

## Dinámica Molecular *ab initio*

Para el desarrollo del proyecto, usaremos dos potentes herramientas de la ciencia: por una parte la dinámica molecular (MD) la cuál es una técnica de la simulación computacional donde la evolución temporal de un conjunto de átomos interactuantes es seguida integrando sus ecuaciones de movimiento[59], y por otra parte la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) en la que la energía no se escribe en términos de las funciones de onda de los electrones sino como una función de la densidad electrónica.

En la MD se parte de las ecuaciones de movimiento clásicas y se considera que es una técnica determinista pues en principio, dado un conjunto de posiciones y velocidades iniciales, se puede determinar completamente las subsecuentes después de una evolución temporal del sistema. Dado que es muy difícil resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema polielectrónico, aún considerando la capacidad de las computadoras actuales, se han desarrollado herramientas matemáticas como la DFT que nos permiten dar solución a este tipo de sistemas. Es de vital importancia entonces, conocer los conceptos más importantes de estos dos campos de la ciencia dado que posteriormente los reuniremos en la MD *ab initio* usada en este proyecto.

En la parte final de este capítulo mostramos las características del esquema de Lin y Harris que nuestras simulaciones implementan.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## 2.1. Dinámica Molecular

*Bosquejo histórico*[60].- 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.

En 1953 en Los Alamos National Laboratory, se hizo la primera simulación computacional de un líquido en una de las computadoras más poderosas de aquellos tiempos, que se llamaba MANIAC (Mathematical Analyzer, Numerical Integrator and Computer). 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 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.

Por lo general, para simular un sistema, primero hay que identificar a la sustancia y los observables que queremos estudiar [60]. Construimos un modelo de la sustancia y finalmente realizamos la simulación del modelo. Los modelos para las simulaciones computacionales suelen abarcar dos aspectos, el modelo de las interacciones entre las partículas del sistema y el modelo de la interacción del sistema con su entorno.

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

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.

Ya que los sistemas reales tienen dimensiones finitas, debe de recordarse que las interacciones de las partículas del sistema con sus alrededores dependerá de si se trata de partículas superficiales, o bien si son partículas que no están en la frontera del sistema.



Para evitar lidiar con los efectos de superficie en la simulación de los modelos, se usan condiciones periódicas a la frontera. Para implementar las condiciones periódicas a las fronteras, hay que determinar la celda central del sistema que se replicará de forma infinita en cada dimensión da origen al modelo del sistema total. Dicha configuración de partículas recibe el nombre de celda de simulación. No hay muros en la frontera de la celda central ni partículas en la superficie. La densidad en la celda central de simulación se conserva. No es necesario guardar las coordenadas de todas las partículas durante la simulación (un número infinito) sino sólo las que están en la celda central.

Una vez creado el modelo del sistema de interés, mediante la simulación por dinámica molecular se obtienen las trayectorias de las partículas con las que después de un análisis, se calculan los valores de las propiedades u observables que escogimos. La maquinaria básica de la dinámica molecular consiste entonces de un modelo de las interacciones internas del sistema, de una descripción de sus condiciones a la frontera y de un algoritmo de integración que haga evolucionar al sistema en el tiempo.

En nuestro proyecto el modelo de las interacciones internas está dado en el marco de la DFT y sigue el esquema de Lin y Harris que se explica en la siguiente sección. Por otro lado, nuestras simulaciones se llevan a cabo mediante el código FAST STRUCTURE que está incluido en la interfaz CERIUS2. El código FAST STRUCTURE está específicamente construido para determinar la estructura de una colección de átomos. Calcula la energía y la fuerza actuantes sobre los núcleos y determina sus posiciones que corresponden al mínimo local de energía. El nombre de FAST STRUCTURE surge del hecho de que es más rápido que otros métodos *ab initio* y con una precisión comparable [61]. El código FAST STRUCTURE utiliza el algoritmo de integración llamado BFGS. El algoritmo de integración BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) se deriva de los métodos de optimización de Newton [62].

Para iniciar la simulación necesitamos definir una celda y asignar posiciones y velocidades a las partículas dentro de ella. Usualmente las posiciones que se asumen son aquellas que corresponden a la estructura más estable a  $T = 0$  K. Las velocidades pueden ser cero o bien pertenecen a una distribución Maxwell-Boltzmann. Este estado es artificial y no corresponde a una condición de equilibrio. Si la red es perfecta no habrá fuerza neta sobre los átomos y por lo tanto no se moverán, por ello hay que introducir un factor de desequilibrio ya sea desplazando a los átomos de sus posiciones originales o bien asignando velocidades que corresponden a una distribución Maxwell-Boltzmann de  $T \neq 0$  K. El desequilibrio inicial es el único elemento de azar que interviene en la técnica de dinámica molecular pues la siguiente evolución temporal está completamente determinada por sus ecuaciones de movimiento. Todos

nuestros modelos de *p-Si* y *c-Si* se crean replicando sobre cada uno de los tres ejes coordenados, un número determinado de veces (varía en función del número de átomos por celda de simulación) una celda tipo diamante de *Si*. Al conjunto de celdas tipo diamante de *Si* se le da el nombre de celda de simulación. La razón por la que se parte de una celda tipo diamante de *Si* es porque ha sido usada en simulaciones de *a-Si* dando buenos resultados [3].

En este trabajo se aplicó la dinámica molecular para optimizar la geometría de las estructuras de nuestros modelos y también para someterlos a un proceso de amorfización siguiendo el protocolo *San Diego* que se describe en el cuadro 2.1. La optimización geométrica es un modelo de fuerza en el que usualmente el objetivo es el de encontrar el mínimo local o global de la energía respecto de las coordenadas nucleares. El proceso de optimización geométrica consiste en muestrear puntos en la superficie de energía potencial en búsqueda de un mínimo. En cada paso de la simulación del proceso de amorfización, el estado del sistema cambia y no está en equilibrio termodinámico, es decir que las propiedades del sistema fluctúan alrededor de un valor que cambia lentamente en el tiempo. Supongamos que  $N$  partículas pueden tener muchas configuraciones, la energía de estas configuraciones es en general distinta y una de ellas tendrá la menor energía; todas esas estructuras corresponden a mínimos locales de la superficie de energía y están separadas una de otra por barreras energéticas. Diferentes configuraciones iniciales corresponden a diferentes *valles de atracción* en la superficie de energía. Entonces la idea es relajar u optimizar el sistema para llegar al fondo del valle. La temperatura es el medio por el cual se puede sobrevolar las barreras energéticas: Los estados con energía  $E$  son frecuentados con una probabilidad  $\exp(\frac{-E}{k_B T})$ . Si la  $T$  es suficientemente alta, el sistema puede ver simultáneamente distintos mínimos y pasa más tiempo en los más profundos.

Una optimización dada generará una estructura que está en el mismo valle de atracción que la estructura inicial. Para sistemas complejos (en este contexto un cluster de 10 átomos ya es complejo) es difícil realizar todas las simulaciones necesarias partiendo de todas las posibles estructuras iniciales de modo que después de las optimizaciones, alguna de las estructuras iniciales esté dentro del mismo valle de atracción que la estructura final en su estado base (mínimo global) [61]. Un mejor método para optimizar estructuras de sistemas complejos es el de simular el proceso de *thermal annealing* por medio del cual se guía al sistema a un mínimo local de baja energía a partir de una secuencia de calentamientos y enfriamientos. La cualidad de este método es que se guía al sistema a mínimos locales que yacen en las zonas de baja energía de la superficie de energía. Para aplicar este método se invoca la opción *annealing* del código FAST STRUCTURE. El proceso usado en este proyecto recibe el nombre

Temperatura inicial ( $K$ )	Temperatura final ( $K$ )	Pasos de simulación
300	1680	100
1680	0	122
300	300	30
300	0	22

**Cuadro 2.1:** .Protocolo *San Diego*. Los procesos de las últimas dos líneas se repiten 6 veces.

de *Protocolo San Diego* y fué desarrollado por miembros de nuestro grupo de trabajo dando buenos resultados para las simulaciones de silicio amorfo *a-Si* [3]. El protocolo *San Diego* consiste de una serie de etapas de calentamiento y enfriamiento (ver cuadro 2.1) en los que las velocidades de los átomos son primero generadas aleatoriamente de una distribución tipo Boltzmann y se le permite al sistema evolucionar de acuerdo a las leyes de Newton. En el siguiente conjunto de pasos temporales las velocidades son corregidas para que correspondan a la temperatura que exige el proceso y el sistema continúe evolucionando.

La temperatura se relaciona con la energía cinética  $K$  como lo describe el *Principio de equipartición de la Energía* en el que por grado de libertad:

$$K = \frac{k_B T}{2} \quad (2.1)$$

y por lo tanto

$$K_T = \frac{3Nk_B T}{2} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle V_i^2 \rangle \quad (2.2)$$

donde  $K_T$  es la energía cinética total y  $V_i$  es la velocidad de la partícula  $i$ .

Ya que hemos explicado las generalidades de una simulación por dinámica molecular, es momento de explicar el modelo matemático de las interacciones internas de nuestras estructuras. En la siguiente sección exponemos de manera breve las bases de la DFT y las ecuaciones concretas en las que FAST STRUCTURE se apoya.

## 2.2. Teoría de Funcionales de la Densidad

El desarrollo de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) en las tres décadas pasadas ha revolucionado la simulación computacional. Este avance resultó en contribuciones como la de las ecuaciones de Kohn-Sham (KS), y la aparición de los primeros cálculos *ab initio* de la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones por Ceperley y Alder [63], que propusieron un camino práctico para resolver las ecuaciones de KS sin el uso de ningún parámetro empírico.

Hay que recalcar que los cálculos por DFT no constituyen el único modelo *ab initio* de la estructura electrónica. Otros modelos basados en la química cuántica, teoría de perturbaciones de muchos cuerpos, y el método cuántico Monte Carlo (QMC) comparten la categoría de simulaciones de primeros principios.

Este trabajo se desarrolla a partir de técnicas *ab initio* de la MD basadas en la funcional de Harris, pues en lugar de resolver las ecuaciones de movimiento considerando un potencial clásico, se hallarán los estados del sistema con la información que nos brinda su densidad electrónica. Para entender como se obtienen los estados del sistema, es necesario que revisemos un poco sobre la DFT.

La DFT es una teoría que nos permite reemplazar la complicada función de onda  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  y la ecuación de Schrödinger asociada por la densidad electrónica del sistema  $\rho(r)$  y por las ecuaciones de KS. La DFT establece que la  $\rho(r)$  es una variable válida para la descripción del sistema y que obedece al *Principio Variacional de la Mecánica Cuántica* dado en términos de  $\rho(r)$  [64].

Recordemos brevemente lo que establece el *Principio Variacional de la Mecánica Cuántica* en términos de  $\Psi$  [64]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.3}$$

Cuando un sistema está en el estado  $\Psi$  que satisface 2.3

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{2.4}$$

el promedio de muchas mediciones de la energía está dada por 2.4 donde

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx \quad (2.5)$$

Cada medición de la energía corresponde a un eigenvalor de  $\hat{H}$ , entonces inmediatamente tenemos que

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (2.6)$$

La energía calculada para la  $\Psi$  propuesta es superior a la energía  $E_0$  del estado base. La minimización completa de la funcional  $E[\Psi]$  con respecto a todas las  $N$  funciones electrónicas permitidas otorga el verdadero estado base  $\Psi_0$  y la energía  $E[\Psi_0] = E_0$ ; es decir,

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (2.7)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

donde

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.9)$$

En el caso de sistemas electrónicos descritos por un hamiltoniano de la forma 2.8 en donde  $v(r_i)$  es el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , potencial causado por las cargas  $Z_{\alpha}$  de los núcleos (2.9), tanto la energía como la función de onda del estado base del sistema se determinan de la minimización de la funcional  $E[\Psi]$  de 2.4 y 2.6 [64].

Para sistemas con  $N$  electrones, el potencial externo  $v(r_i)$  fija completamente el hamiltoniano; por lo tanto  $N$  y  $v(r_i)$  determinan todas las propiedades del estado base. En lugar de  $N$  y  $v(r_i)$ , Hohenberg-Kohn (1964) fueron los primeros en presentar de forma rigurosa a la densidad electrónica como una variable válida para describir el sistema. Formularon dos teoremas muy importantes en la DFT y que revisaremos enseguida.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn legaliza el uso de  $\rho(r)$  para describir al sistema. Establece que: *Ya que  $\rho$  determina el número de electrones, se sigue que  $\rho(r)$  también determina el estado base de la función de onda  $\Psi$  y de todas las otras propiedades electrónicas del sistema* [64].

Sean  $E_0$ ,  $\Psi_0(r)$  y  $\rho_0(r)$  la energía, función de onda y densidad del estado base respectivamente, entonces

$$\int v(r)\rho_0(r)dr + F[\rho_0(r)] = E_0 \quad (2.10)$$

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  $F[\rho(r)]$  es universal debido a que está definida independientemente del potencial externo al que los electrones del sistema estén sujetos.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn provee el principio variacional de la energía en términos de la  $\rho(r)$  y afirma que [64]:

$$E[\rho(r)] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \geq E_0 \quad (2.11)$$

Es de notar que dado que la funcional  $F[\rho(r)]$  se define independientemente del potencial externo  $v(r)$ , esto significa que la  $F[\rho(r)]$  es un funcional universal de  $\rho(r)$ . Si conociéramos la forma exacta de la funcional  $F[\rho(r)]$  tendríamos una ecuación exacta para la densidad electrónica del estado base. Aunque los teoremas de Hohenberg-Kohn advierten la existencia de una  $F[\rho(r)]$  que describe adecuadamente al sistema y que cumple con un principio variacional no construyen explícitamente la funcional por lo que es necesario aproximar su forma [64].

Las ecuaciones KS son un conjunto de ecuaciones no lineales integro-diferenciales de las funciones de onda que describen cada electrón [65]. 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 que recoge la energía de intercambio 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 en un esquema autoconsistente que permite determinar  $\rho_0(r)$ .

Las ecuaciones de KS tienen la siguiente forma:

$$\begin{cases} -\Delta\varphi_i + V_{eff}(\rho, r)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, i = 1, N \\ V_{eff}(\rho, r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{r-r'} dr' + V_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \\ \rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(r)^2 \\ \int \varphi_i^*(r)\varphi_j(r)dr = \delta_{ij} \end{cases}$$

Estas ecuaciones, tienen la estructura de un conjunto de ecuaciones de Schrödinger (aunque no son ecuaciones de Schrödinger) para electrones independientes sujetos a un potencial efectivo  $V_{eff}(\rho, r)$ , que describe las interacciones electrón-ión y electrón-electrón. El potencial efectivo incluye un potencial electrostático generado por la densidad  $\rho(r)$ , y un término de intercambio y correlación  $V_{xc}$  que depende de  $\rho(r)$  de un modo complicado. La elección de una aproximación de la funcional de la densidad determina la forma funcional de  $V_{xc}(\rho, r)$  [65].

Para hallar las soluciones numéricas de las ecuaciones de KS, se recurre a un proceso autoconsistente en el que el problema de valores propios se resuelve repetidas veces, hasta que la densidad de carga electrónica  $\rho(r)$  que se deriva de las soluciones (como se definió en las ecuaciones KS) es consistente con la densidad de entrada.

Dado el esquema de KS de N ecuaciones de partículas independientes, el problema de aproximar la funcional universal  $F[\rho(r)]$  se traslada directamente a aproximar la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}[\rho(r)]$  que se encuentra relacionada con  $V_{xc}$  como:

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (2.12)$$

La forma general de aproximar a  $E_{xc}[\rho(r)]$  es suponer una expansión del siguiente tipo:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \dots)dr \quad (2.13)$$

Si se toma la aproximación a orden cero en el gradiente ( $\nabla(\rho(r))$ ) se dice que nos encontramos en el régimen de la aproximación local de la densidad (LDA). Si la aproximación considera órdenes superiores se dice que se trata de una aproximación no local. La aproximación LDA aplica en principio a sistemas cuya densidad  $\rho(r)$  varía lentamente. La LDA se expresa de forma explícita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r)dr \quad (2.14)$$

donde  $\epsilon_{xc}(\rho(r))$  es la energía de correlación por partícula en una gas uniforme de electrones de densidad  $\rho(r)$  de modo, que en la LDA, el potencial de intercambio y correlación es expresable como:

$$V_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.15)$$

La LDA no nos da la forma explícita de  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  por lo que ahora la tarea es la aproximación de este término. Un recurso utilizado, es separar  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  en un término de intercambio y otro de correlación:

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (2.16)$$

Una forma de parametrizar a  $\epsilon_x[\rho(r)]$  se obtiene del modelo Thomas-Fermi-Dirac (TFD)[64]. En cuanto a la energía de correlación por electrón  $\epsilon_c[\rho(r)]$  varios son los trabajos que se han realizado para aproximarla, en particular este proyecto usa la aproximación VWN [66].

Se ha dicho que este proyecto implementa la funcional de Harris ( $E_H[\rho(r)]$ ) es decir, se usará  $E_H[\rho(r)]$  en lugar de  $E_{KS}[\rho(r)]$ . Se optó por el uso de  $E_H[\rho(r)]$  por las siguientes razones:

1. Debido a que se ha usado en otras simulaciones de nuestro grupo de trabajo con buenos resultados[6].
2. A diferencia de la  $E_{KS}[\rho(r)]$ , la  $E_H[\rho(r)]$  está definida en el espacio de funciones y puede ser evaluada para cualquier densidad, y no necesariamente para aquellas que provengan de una ecuación de Schrödinger [61].
3. Con esta funcional, no es necesario seguir un método autoconsistente por lo que el costo computacional se reduce. Se dice que no es un método autoconsistente debido a que la densidad electrónica  $\rho_f(r)$  no necesita ser la generada por el potencial, o dicho de otro modo no necesita ser la resultante de la solución de la ecuación de Schrödinger monoeléctronica [61].



La  $E_H[\rho(r)]$  fué desarrollada por John Harris en 1985 [67] y aunque originalmente se pensó para calcular en forma aproximada la energía de acoplamiento entre fragmentos poco interactuantes, se puede hacer la generalización a sistemas de varios tipo de átomos. La densidad de prueba  $\rho_f(r)$  se da en términos de densidades centradas en  $r_i$ . Un método común es expandir la densidad de prueba en una o varias bases esféricas en las cuales la solución pueda hallarse con mayor facilidad.

$$\rho_f(r) = \sum_{i,v} Z_i^v \rho_i^v(r - r_i) \quad (2.17)$$

$$\rho(r) = \rho_f(r) + \delta\rho(r) \quad (2.18)$$

El esquema de Lin y Harris [68] utiliza la  $E_H[\rho(r)]$  y el de Car y Parrinello usa la  $E_{KS}[\rho(r)]$ .

## 2.3. MD y DFT

En este trabajo se utiliza el esquema de Lin y Harris (LH) [68] que es usado por el código FAST STRUCTURE de la interfaz CERIU2. A continuación se indican algunas de las características del esquema LH.

1. La función de onda se expande por orbitales localizados [68].
2. La funcional de la energía es  $E_H[\rho(r)]$  basada en la densidad de Harris  $\rho_H(r)$ .
3. No es autoconsistente debido a que con el uso de la  $\rho_H(r)$  se aproxima muy bien la densidad real.
4. La dinámica del sistema se introduce a través de un lagrangiano que depende de los grados de libertad electrónicos así como iónicos. Si denotamos por  $\lambda_i$  el conjunto de parámetros de la densidad (concebida como en 2.17) pertenecientes al sitio  $i$  por ejemplo  $Z_i^1, Z_i^2, \dots$  en la ecuación 2.17, y  $\alpha_i$  a los grados de libertad electrónicos, la funcional de Harris dependerá como  $E_H(\lambda_i, R_i)$ . El lagrangiano de la dinámica del sistema en el esquema de LH es el siguiente [68]:

$$L[R_i, \dot{R}_i, \lambda_i, \dot{\lambda}_i, \alpha_i, \dot{\alpha}_i] = \frac{\sum_i [M_i \dot{R}_i^2 - M_{\lambda_i} \dot{\lambda}_i^2 + M_{\alpha_i} \dot{\alpha}_i^2]}{2} - E_H(\lambda_i, R_i, \alpha_i) \quad (2.19)$$

$\lambda_i$  y  $\alpha_i$  se tratan como variables dinámicas y se les asocia masas  $-M_{\lambda_i}$  y  $M_{\alpha_i}$  respectivamente. El lagrangiano de la ecuación 2.19 conduce al siguiente sistema de ecuaciones de movimiento para las coordenadas de los iones  $R_i$ , grados de libertad electrónicos  $\alpha_i$  y densidad  $\lambda_i$ :

$$M_i \ddot{R}_i = -\nabla_{R_i} E_H, M_{\lambda_i} \ddot{\lambda}_i = \frac{\partial E_H}{\partial \lambda_i}, M_{\alpha_i} \ddot{\alpha}_i = -\frac{\partial E_H}{\partial \alpha_i} \quad (2.20)$$

5. Se permite relajar en forma simultánea todos los grados de libertad involucrados en el sistema, al conocer tanto las fuerzas reales sobre los iones  $R_i$  como las ficticias sobre  $\lambda_i$  y  $\alpha_i$ . De este modo se actualizan las fuerzas que actúan sobre los iones en cada paso temporal.

## Capítulo 3

# Resultados del Conjunto A

El objetivo que se tiene al crear los modelos del conjunto A es el de hallar la porosidad crítica a partir de la cual las estructuras de *p-Si* se amorfizan. Las estructuras de *ap-Si* y de *ap-Si:H* presentes en este conjunto se crearon para estudiar sus propiedades topológicas, electrónicas y ópticas y compararlas con las del *c-Si*, *p-Si* o *a-Si*.

El conjunto A de modelos consta de 11 modelos de *p-Si* optimizado, 11 modelos de *ap-Si* optimizado y de 11 modelos de *ap-Si:H* optimizado. Todos los modelos del conjunto A parten de una celda de silicio tipo diamante en la que se eliminan átomos de *Si* hasta alcanzar la porosidad deseada. Los poros que se construyen tienen formas irregulares y no se orientan en direcciones particulares de la celda de simulación. Una vez que se construyen los modelos de *p-Si* se optimiza su geometría y posteriormente cada uno de los modelos de *p-Si* optimizado experimenta el proceso de amorfización siguiendo el protocolo *San Diego*. Los modelos de *ap-Si* que se obtienen después de la amorfización experimentan nuevamente una optimización de su geometría. Cada modelo de *ap-Si* optimizado se hidrogena para pasivar sus enlaces sueltos y también se optimiza su geometría obteniendo así los modelos de *ap-Si:H* optimizado. Los modelos tienen un máximo de 194 átomos y un mínimo de 43. Las superceldas de este conjunto poseen una arista de 16.29 Å y la porosidad de las estructuras varía de 10.97 a 80.43 %.

El número de átomos de silicio por celda de simulación está limitado por el costo computacional que implica su descripción a partir de la dinámica molecular *ab initio*. Los parámetros computacionales usados en la optimización de la geometría de los modelos del conjunto A se resúmen en el cuadro 3.1. El proceso mediante el cuál se amorfizan los modelos de *p-Si* es el que sigue el protocolo *San Diego* que se explicó en el capítulo 1. Para todos los modelos de *ap-Si* del conjunto A, se usó un tiempo de



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.

paso del algoritmo de 10 *fs*.

*Método que se siguió para la construcción de los modelos de p-Si del conjunto A:*

1. Se parte de una estructura de silicio tipo diamante que contiene 8 átomos de silicio.
2. La estructura de silicio tipo diamante se replica 3 veces en cada eje coordenado para obtener un total de 216 átomos de silicio.
3. El conjunto de 216 átomos de silicio se define como la celda de simulación cuya arista es de 16.29 Å.
4. Definimos la porosidad de nuestros modelos de *p-Si* como la porción de masa dentro de la celda de simulación respecto de la porción vacía en la celda:

$$P = \left( \frac{\rho_c - \rho_p}{\rho_c} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

donde  $P$  es el porcentaje de porosidad del modelo,  $\rho_c$  es la densidad del silicio cristalino y  $\rho_p$  es la densidad del modelo de *p-Si*.

5. Para crear los poros en los modelos de *p-Si*, eliminamos tantos átomos de *Si* como sean necesarios para obtener una variedad de porosidades que nos permitan encontrar la porosidad crítica. La porosidad crítica es aquella en la que el modelo de *p-Si* optimizado, presenta una FDR parecida a la de una estructura amorfa. El criterio con el que eliminamos átomos de silicio es el de procurar construir poros con secciones transversales irregulares y que no sigan direcciones principales de la celda de simulación.
6. Los modelos de *p-Si* de este conjunto contienen 194, 192, 190, 183, 173, 168, 162, 129, 107, 87 y 43 átomos de *Si* que corresponden a porosidades del 10.97, 11.91, 12.77, 16.17, 20.43, 22.98, 25.53, 40.85, 51.06, 60.00, y 80.43 % respectivamente.
7. Debido a que observamos que la distancia interatómica entre los átomos de *Si* era de 2.55 Å para porosidades de 80.43, 60.00, 51.06 y 40.85 % y que, el primer pico de las FDRs de los modelos de *p-Si* cuya porosidad es superior al 25.53 % tendía a reducirse, pensamos que era recomendable crear modelos de *p-Si* con porosidades más cercanas entre sí para así detectar cualquier posible cambio en la distancia interatómica. Es por lo anterior que se tiene una escala de porosidades en la que el espaciamiento entre las porosidades de los modelos de *p-Si* no es regular.

8. Una vez construídos los modelos de *p-Si*, se les somete a una optimización de su geometría con la finalidad de que su estructura se relaje y de que *olviden* las condiciones artificiales con las que se crearon. Los parámetros computacionales de las optimizaciones geométricas realizadas con el código FAST STRUCTURE se reúnen en el cuadro 3.1.
9. Finalmente, se obtienen las propiedades de interés de las estructuras de *p-Si* optimizadas.

*Método que se siguió para la construcción de los modelos de ap-Si del conjunto A:*

1. Los modelos de *ap-Si* se construyen a partir de los modelos de *p-Si* optimizados.
2. Cada una de las estructuras de *p-Si* optimizadas son sometidas a el protocolo *San Diego* con un tiempo de paso de 10 *fs* para obtener las estructuras de *ap-Si*.
3. Los modelos de *ap-Si* que se obtuvieron son optimizados geoméricamente para poder analizar sus propiedades. Las optimizaciones geométricas se realizan con el código FAST STRUCTURE con los parámetros del cuadro 3.1.

Nuestro criterio para definir la distancia a la cuál dos átomos de *Si* se encuentran enlazados, se basa en la posición del primer mínimo de la FDR del modelo de *p-Si* y *ap-Si* estudiado. Localizamos el primer mínimo de las FDRs de los modelos de *p-Si* y *ap-Si*. La posición promedio del primer mínimo en las FDRs de los modelos de *p-Si* es de 2.92 Å, mientras que el primer mínimo de los modelos de *ap-Si* en promedio se localiza en 2.95 Å. Consecuentemente consideramos 2.95 Å como la separación máxima a la cual dos átomos de *Si* pueden considerarse enlazados.

*Método que se siguió para la construcción de los modelos de ap-Si:H del conjunto A:*

1. Los modelos de *ap-Si:H* se construyen a partir de los modelos de *ap-Si* optimizados.
2. Las estructuras optimizadas de *ap-Si* se saturan con hidrógeno con la finalidad de que los átomos de hidrógeno satisfagan únicamente los enlaces sueltos de las estructuras de *ap-Si*.
3. Una vez que se ha verificado que los modelos de *ap-Si:H* contienen el número adecuado de átomos de hidrógeno (el hidrógeno sólo debe de satisfacer los enlaces sueltos de los modelos de *ap-Si*), se someten a una optimización de su geometría con los parámetros del cuadro 3.1.

4. Los modelos de *ap-Si:H* optimizados son analizados para obtener sus propiedades.
5. Al saturar los enlaces sueltos de los modelos de *ap-Si* con hidrógeno, la porosidad de los modelos de *ap-Si:H* cambia respecto de la porosidad de los modelos de *ap-Si*. Definimos la porosidad de los modelos de *ap-Si:H* como  $P_H$  y la calculamos como se indica a continuación:

$$P_H = \left( \frac{\rho_c - \rho_{pH}}{\rho_c} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

donde  $\rho_c$  es la densidad del silicio cristalino y  $\rho_{pH}$  es la densidad del modelo de *ap-Si:H* que obtenemos de la interfaz CERIU2.

En las figuras 3.1 y 3.2 encontrará los modelos de *p-Si* optimizados, en las figuras 3.3 y 3.4 presentamos los modelos de *ap-Si* optimizados y finalmente en las figuras 3.5 y 3.6 encontrará los modelos de *ap-Si:H* optimizados. Todas las estructuras están orientadas en la misma dirección (el eje Z de la celda de simulación es perpendicular a la página) para facilitar su comparación. Todos los modelos de *p-Si*, *ap-Si* y *ap-Si:H* que se muestran en las figuras de este capítulo están optimizadas. Las propiedades que se obtienen corresponden en todos los casos a las estructuras optimizadas de *p-Si*, *ap-Si* y *ap-Si:H*.

En la sección de propiedades topológicas (sección 3.1), se muestran las funciones de distribución radial (FDRs) de todos los modelos de este conjunto detallando tanto la posición como la forma del primer pico de la función con la finalidad de percibir el cambio de la distancia interatómica conforme la porosidad aumenta. En esta sección también se cuantifican los enlaces sueltos de los modelos de *p-Si* optimizados que no han sido saturados con hidrógeno. Al final de la sección se condensa la información sobre las características topológicas del conjunto A.

En la sección de propiedades electrónicas (sección 3.2), se presenta la densidad de estados electrónicos ( $D(E)$ ) y energía de Fermi ( $E_f$ ) de cada modelo optimizado del conjunto A. En esta misma sección se incluyen tablas con los datos de los niveles HOMO y LUMO de los modelos. En el caso de los modelos pasivados con hidrógeno, la comparación entre su  $D(E)$  considerando el hidrógeno y su  $D(E)$  sin hidrógeno nos permite reconocer los estados en la brecha producto ya sea de los enlaces sueltos o del desorden de la red. Al final de la sección se resume la información analizada.

Parámetro	Opción
Radio de corte(Å)	5
Coraza	Completa
Orbitales	Mínimos
Densidad	Mínima
Malla de Integración	Burda

**Cuadro 3.1:** . Parámetros usados en la optimización de la geometría con FAST STRUCTURE de los modelos de  $p-Si$ ,  $ap-Si$  y  $ap-Si:H$  del conjunto A.

En la sección de propiedades ópticas (sección 3.3), se presentan los ajustes de las brechas ópticas calculadas con la aproximación de Tauc. Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los modelos del conjunto A se presentan en el apéndice A.

## 3.1. Propiedades Topológicas

En esta sección se reúnen todas las características topológicas del conjunto A. En la primera parte de esta sección se presentan las estructuras de los modelos de  $p-Si$ ,  $ap-Si$  y  $ap-Si:H$  de este conjunto. En la segunda parte de esta sección se resúmen en cuadros los porcentajes de enlaces sueltos por celda de simulación en los modelos de  $p-Si$  y  $ap-Si$  y el contenido de hidrógeno en los modelos de  $ap-Si:H$ . También en la segunda parte de esta sección, se muestran las FDRs de los modelos de  $p-Si$ ,  $ap-Si$  y  $ap-Si:H$  y se indican en tablas las posiciones de sus dos primeros picos. Al final de la sección se condensan las observaciones topológicas del conjunto A.

### 3.1.1. Estructuras de los modelos

Las imágenes 3.1 y 3.2 corresponden a las estructuras de  $p-Si$  optimizado del conjunto A. Todos los átomos son de  $Si$  pero su color indica el número de enlaces que cada átomo tiene con sus vecinos. El código de color es el que se menciona en el pie de la figura 3.1 y se utiliza en resto de la figuras hasta la figura 3.4.

Hay que recordar que definimos que dos átomos de  $Si$  están enlazados si están separados por 2.95 Å como máximo, pues ésta es la posición promedio del primer mínimo



de las RDF de los modelos del conjunto A. Mediante la visualización de la interfaz CERIU2 se colorean los átomos de  $Si$  en función del número de enlaces que tiene con sus vecinos. Los átomos de  $Si$  con 6 enlaces son de color blanco, con 5 enlaces están en azul marino, si tienen 4 enlaces aparecen en color naranja, los átomos con 3 enlaces son de color verde, si tienen 2 enlaces son de color azul claro y si tienen 1 sólo enlace son de color violeta. Los átomos de  $Si$  que no tienen ningún enlace, es decir, que están aislados se indican en color rojo.

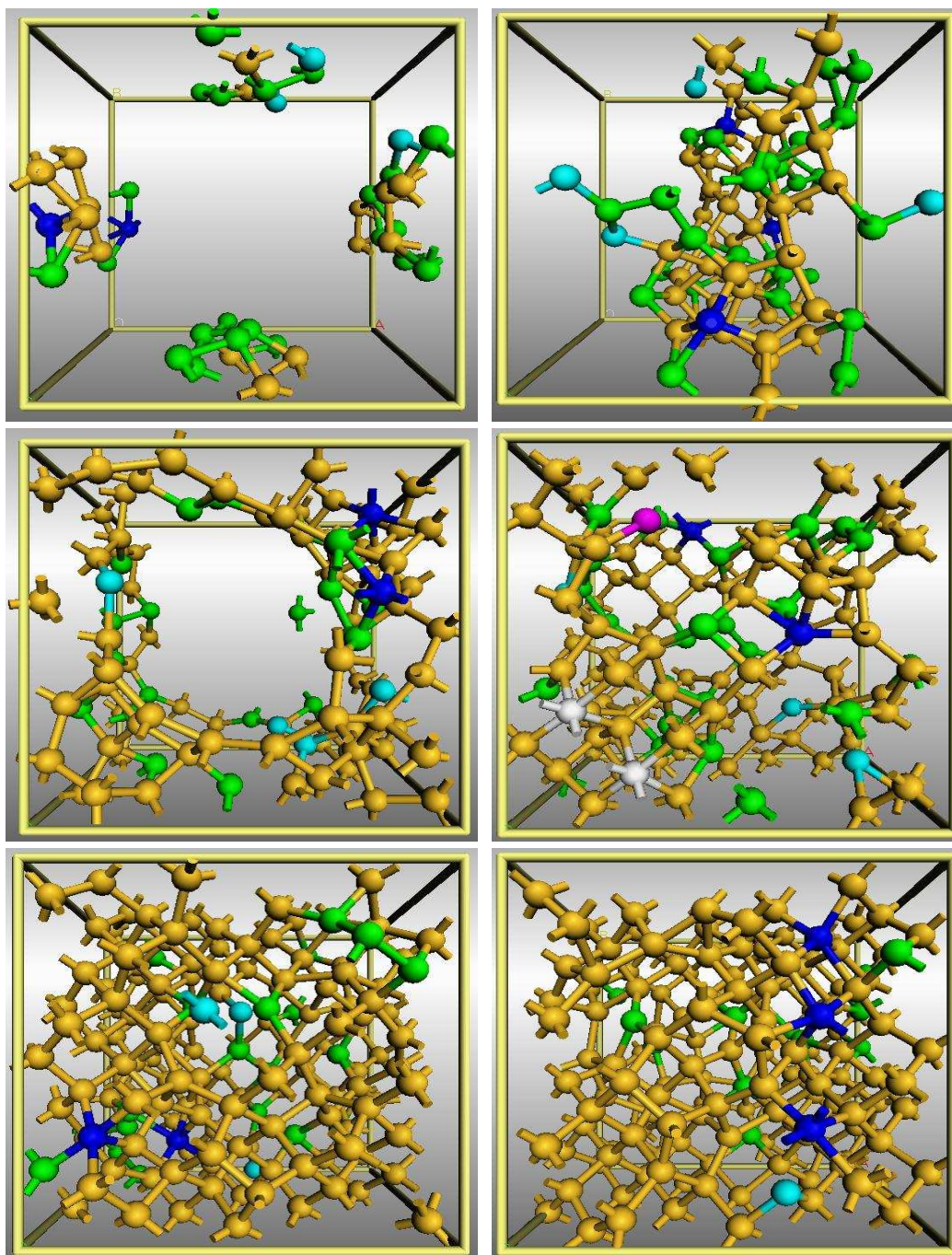
Por otra parte, de acuerdo a [69] la longitud del enlace H-H molecular es de 0.74 Å y la del enlace H-Si es de 1.48 Å. Nosotros hemos considerado un factor de tolerancia para el enlace H-Si y H-H de 1.17 de modo que la separación máxima entre un átomo de  $Si$  y un átomo de  $H$  enlazados debe de ser de 1.73 Å y de 0.87 Å para dos átomos de hidrógeno enlazados.

Las imágenes de las figuras 3.3 y 3.4 corresponden a las estructuras de  $ap-Si$  optimizado del conjunto A. Las imágenes de las figuras 3.5 y 3.6 corresponden a los modelos de  $ap-Si:H$ . Los átomos en color naranja son de silicio y los átomos en color morado son de hidrógeno.

### 3.1.2. Parámetros Topológicos

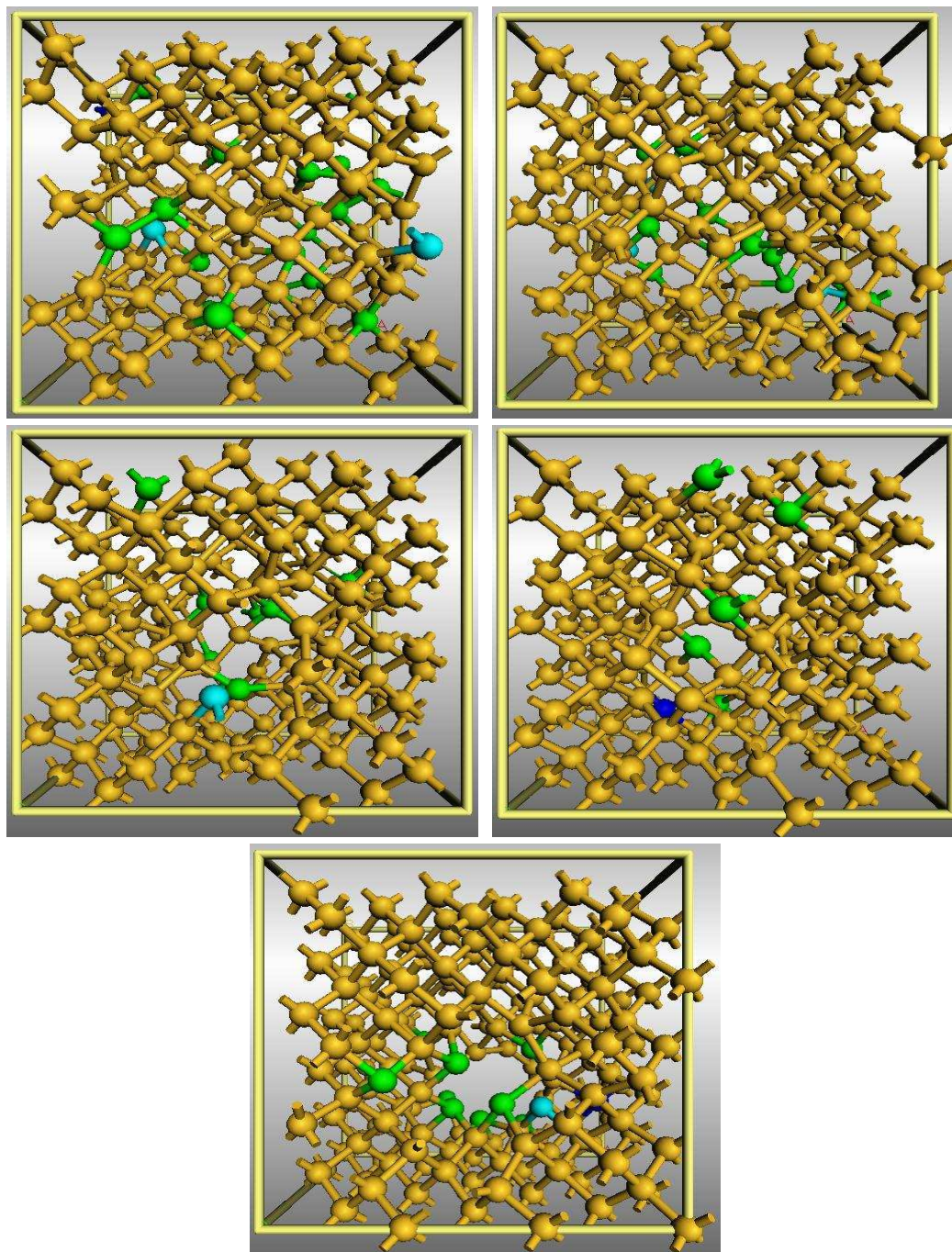
En esta sección presentamos los cuadros 3.2 y 3.3 que contienen los parámetros topológicos de los modelos de  $p-Si$  y  $ap-Si$  del conjunto A. En estos cuadros se indican las posiciones de los dos primeros picos de sus FDRs, el número de enlaces totales ( $ENLACES_t$ ), enlaces sueltos ( $ENLACES_s$ ) y el porcentaje de enlaces sueltos respecto del total de enlaces ( $\tau$ ) en la celda de simulación. Pensamos que es interesante conocer como cambia el número de enlaces sueltos en los modelos de este conjunto, pues quizás el factor  $\tau$  es importante para la interpretación de sus propiedades.

En el cuadro 3.4 se indican las posiciones de los primeros picos de las FDRs parciales (FDR parcial H-H, FDR parcial Si-H y FDR parcial Si-Si) de los modelos de  $ap-Si:H$ . Los modelos  $apSi192H21$  y  $apSi194H27$  presentan hidrógeno molecular pues el primer pico de su FDR parcial H-H se encuentra a 0.85 Å. Hemos mencionado que consideraremos una distancia máxima de 0.87 Å para el enlace del  $H_2$ . Posiblemente la baja cantidad de enlaces sueltos presentes en los modelos  $apSi192H21$  y  $apSi194H27$  (respecto a la cantidad de enlaces sueltos en los otros modelos de este conjunto) obliga

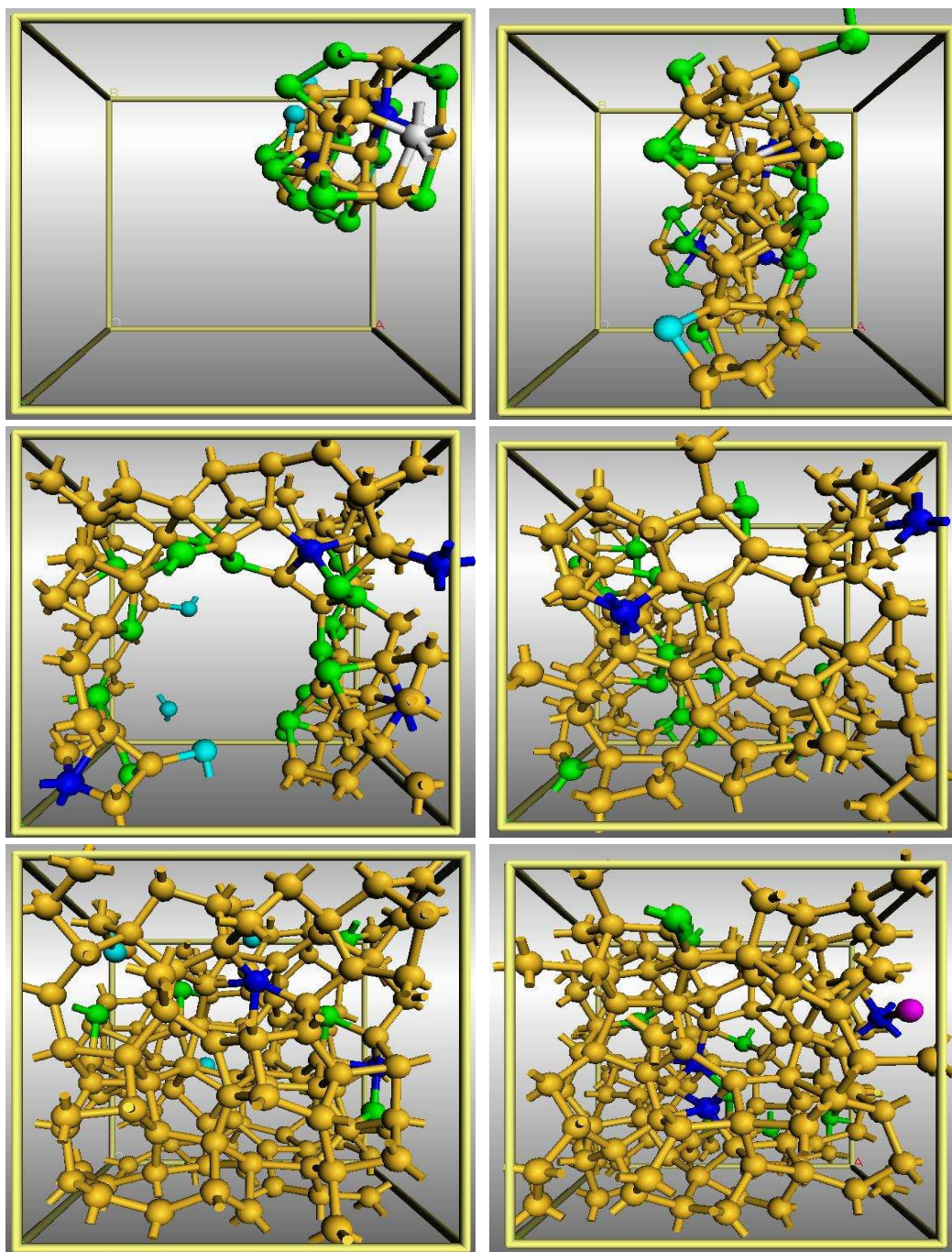


**Figura 3.1:** . Estructuras de *p-Si* optimizado con 43, 87, 107, 129, 162 y 168 átomos de *Si*. La porosidad de las estructuras es de 80.43 %, 60.00 %, 51.06 %, 40.85 %, 25.53 y 22.98 % respectivamente. Código de color: en blanco átomos con 6 enlaces, en azul marino con 5 enlaces, con 4 enlaces en naranja, con 3 enlaces en verde, con 2 enlaces en azul claro, con 1 enlace en violeta y sin enlaces en rojo.



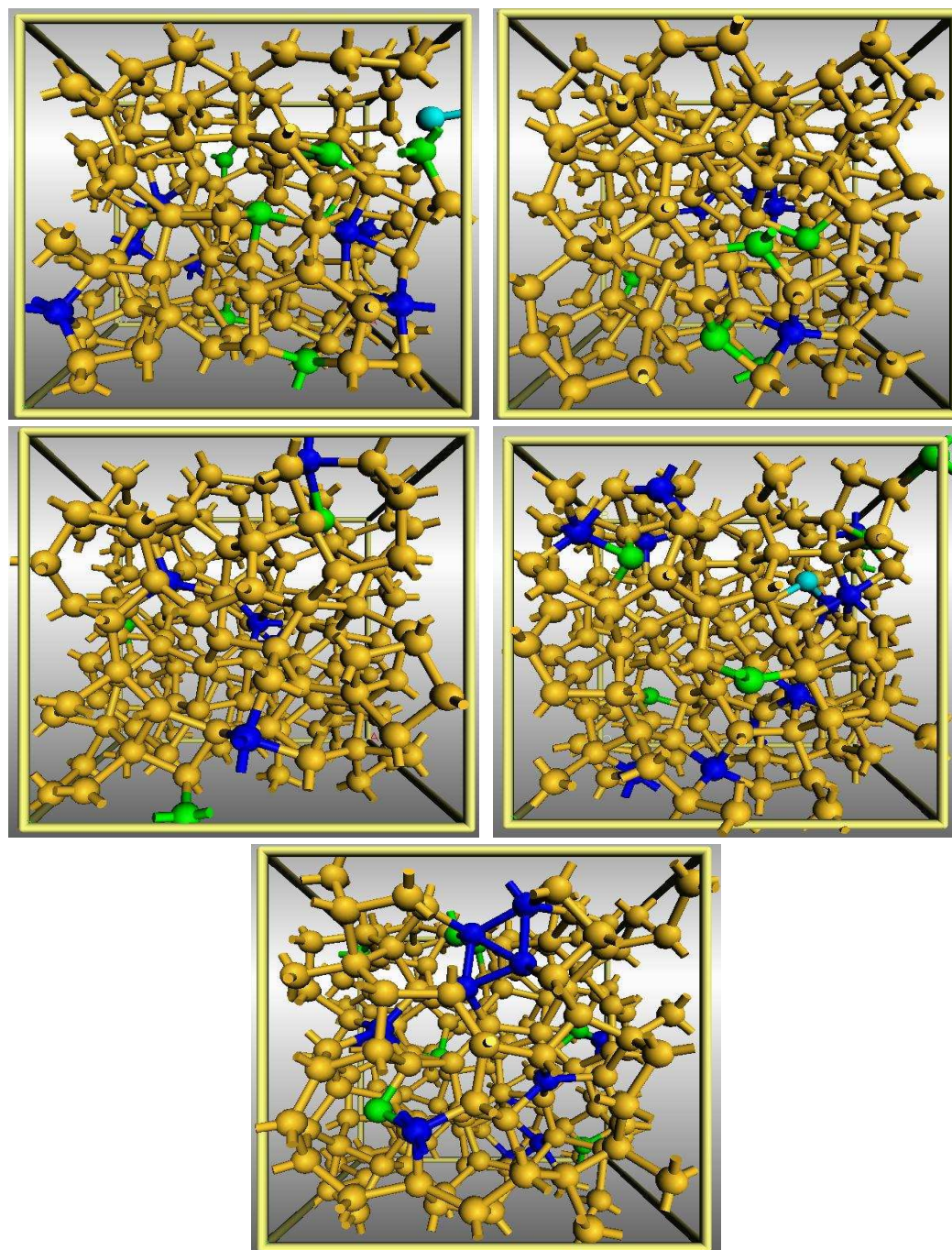


**Figura 3.2:** . Estructuras de *p-Si* optimizado con 173, 183, 190, 192 y 194 átomos de *Si*. La porosidad de las estructuras es de 20.43 %, 16.17 %, 12.77 %, 11.91 % y 10.64 % respectivamente.

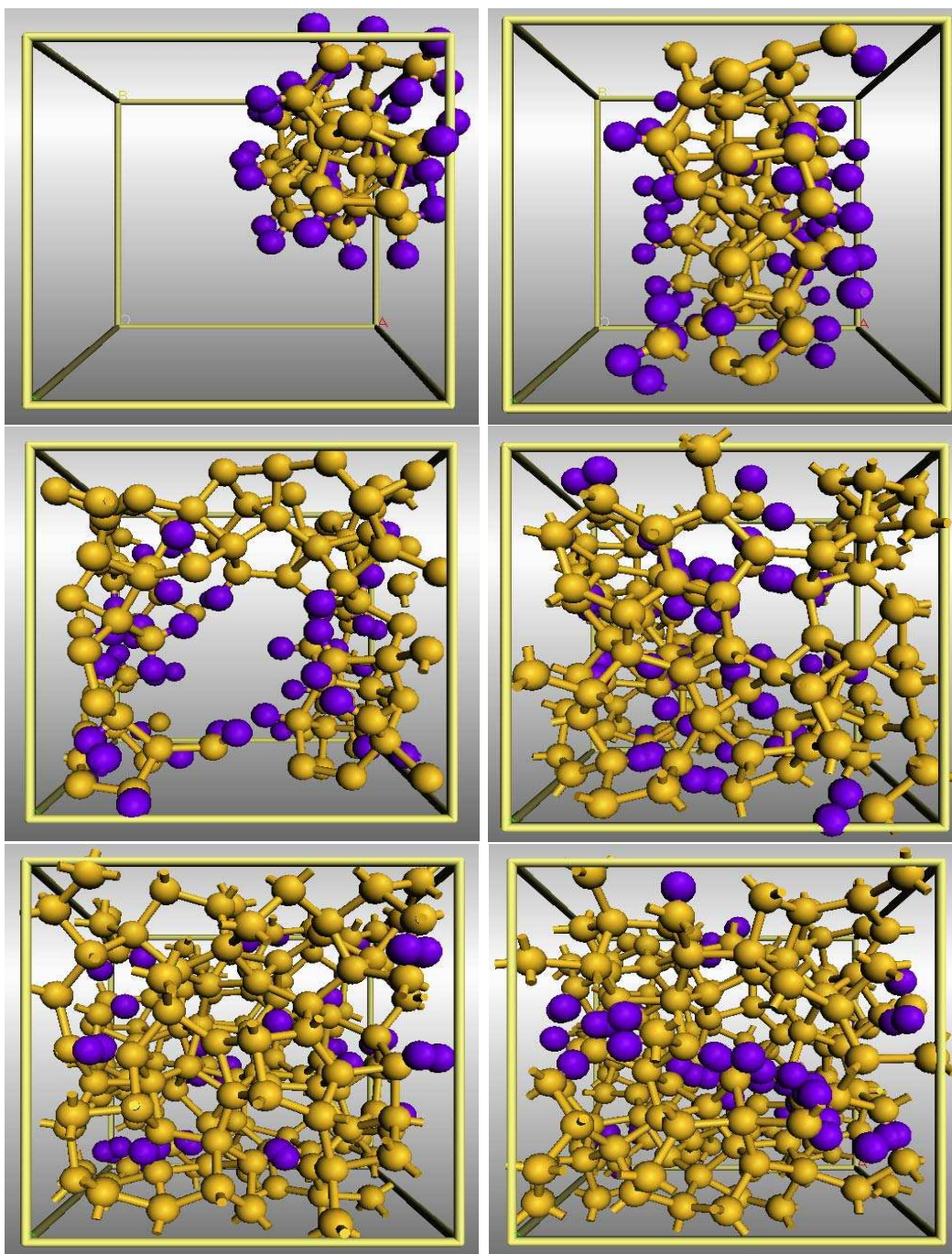


**Figura 3.3:** . Estructuras de *ap-Si* optimizado con 43, 87, 107, 129, 162 y 168 átomos de *Si*. La porosidad de estos modelos es la misma que la de su estructura de *p-Si* correspondiente.



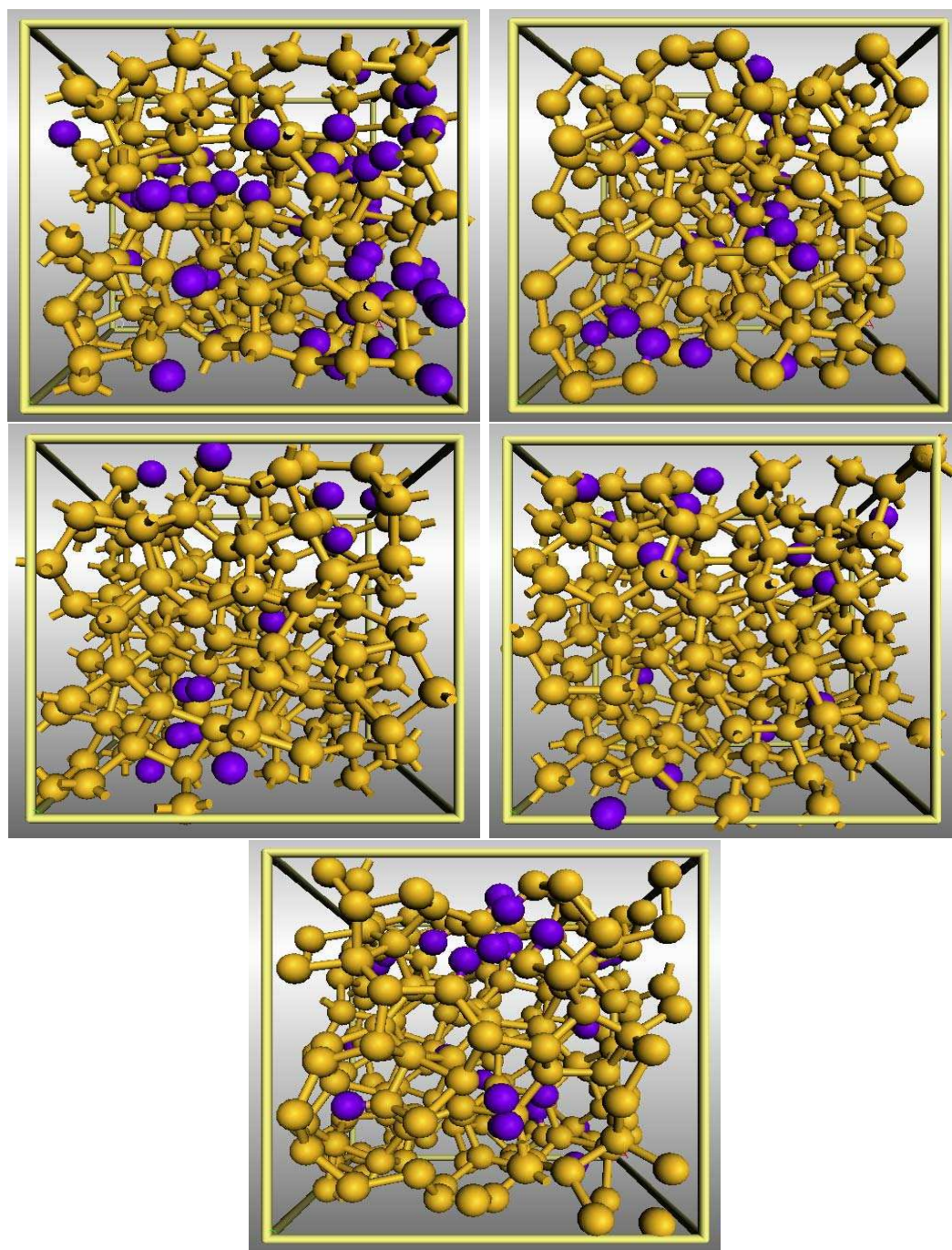


**Figura 3.4:** . Estructuras de *ap-Si* optimizado con 173, 183, 190, 192 y 194 átomos de *Si*. La porosidad de estos modelos es la misma que la de su estructura de *p-Si* correspondiente.



**Figura 3.5:** . Estructuras de *ap-Si:H* optimizado con 43, 87, 107, 129, 162 y 168 átomos de *Si* (en naranja) y 38, 46, 47, 55, 40 y 52 átomos de hidrógeno (en morado) respectivamente. La porosidad (%) de los modelos es de: 79.57, 59.15, 50.21, 40.00, 25.11 y 22.13 respectivamente.





**Figura 3.6:** . Estructuras de *ap-Si:H* optimizado con 173, 183, 190, 192 y 194 átomos de *Si* (en naranja) y 54, 24, 15, 21 y 27 átomos de hidrógeno (en morado) respectivamente. La porosidad (%) de los modelos es de: 19.57, 15.74, 12.55, 11.49 y 10.52 respectivamente.

NOMBRE	PORO(%)	$r_1(\text{Å})$	$r_2(\text{Å})$	$ENLACES_t$	$ENLACES_s$	$\tau(\%)$
pSi43	80.43	2.55	4.05	172	72	41.86
pSi87	60.00	2.55	3.85	348	101	29.02
pSi107	51.06	2.55	4.15	428	68	15.89
pSi129	40.85	2.55	4.05	516	81	15.70
pSi162	25.53	2.55	4.05	648	66	10.19
pSi168	22.98	2.45	4.05	672	41	6.10
pSi173	20.43	2.45	3.95	692	51	7.37
pSi183	16.17	2.45	3.85	732	42	5.74
pSi190	12.77	2.45	3.85	760	26	3.42
pSi192	11.91	2.45	3.85	768	21	2.73
pSi194	10.64	2.35	3.85	776	29	3.74

**Cuadro 3.2:** . Parámetros topológicos de los modelos de *p-Si* optimizado del conjunto A. *POR* es el porcentaje de porosidad de los modelos,  $r_1$  y  $r_2$  son las posiciones de los dos primeros picos de sus FDRs,  $ENLACES_t$  es el número total de enlaces,  $ENLACES_s$  son los enlaces sueltos por celda de simulación y,  $\tau$  es el porcentaje de enlaces sueltos respecto al total de enlaces.

a que los átomos de hidrógeno muy cercanos entre sí se unan formando  $H_2$ . En las figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se muestran las funciones de distribución radial de los modelos de *p-Si* (en color negro) y de *ap-Si* (en color rojo) del conjunto A. La FDR del *c-Si* (color azul) se muestra con fines comparativos.

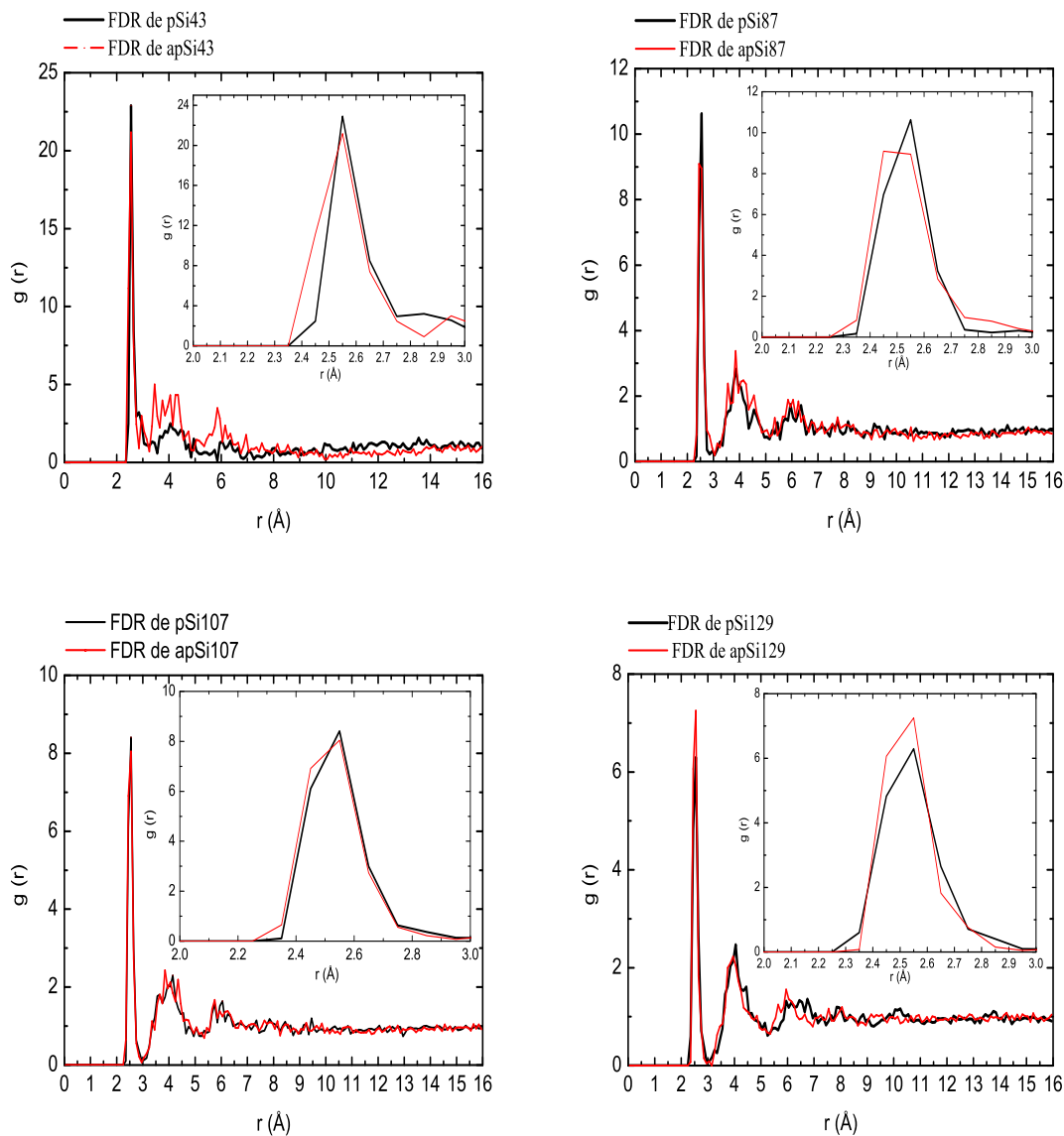


NOMBRE	$r_1(\text{Å})$	$r_2(\text{Å})$	$ENLACES_t$	$ENLACES_s$	$\tau(\%)$
apSi143	2.55	-	172	48	27.91
apSi87	2.45-2.55	3.85	348	54	15.52
apSi107	2.55	4.05	428	60	14.02
apSi129	2.45-2.55	3.95	516	48	9.30
apSi162	2.55	4.05	648	24	3.70
apSi168	2.45-2.55	4.25	672	25	3.72
apSi173	2.45-2.55	3.95	692	26	3.76
apSi183	2.45-2.55	3.85-4.05	732	17	2.32
apSi190	2.45	3.95	760	9	1.18
apSi192	2.45	3.85	768	20	2.60
apSi194	2.45	3.95	776	24	3.09

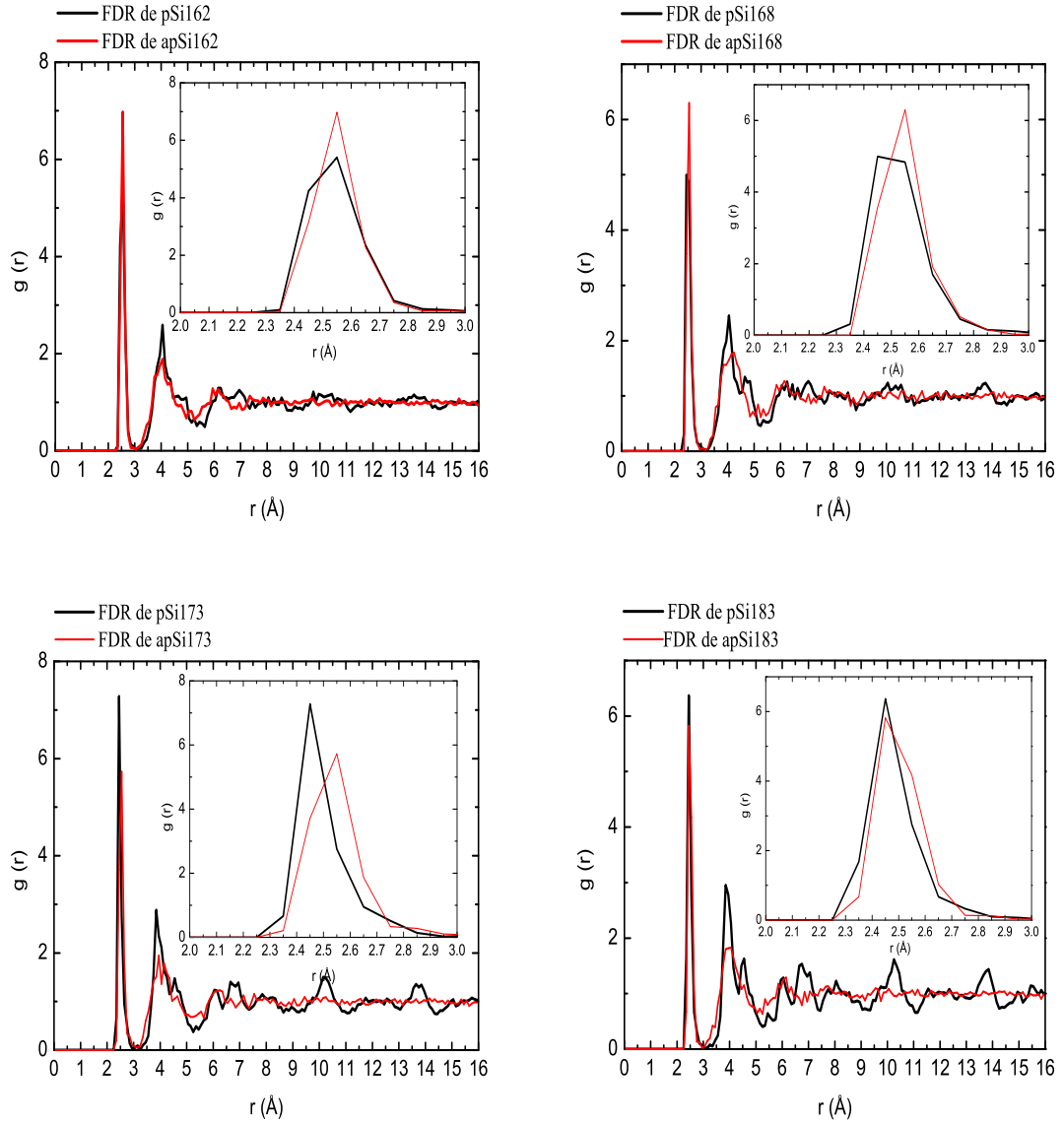
**Cuadro 3.3:** . Parámetros topológicos de los modelos de *ap-Si* optimizado del conjunto A. En este cuadro se advierte con el símbolo – si los picos de las FDRs presentan una estructura compleja y se indican los valores extremos entre los cuales se localiza. Este cuadro reúne los mismos parámetros que los del cuadro 3.2 con excepción de la porosidad ya que, los modelos de *ap-Si* tienen la misma porosidad que la de sus estructuras de *p-Si* correspondientes.

NOMBRE	FDR parcial H-H	FDR parcial Si-H	FDR parcial Si-Si
apSi43H38	2.05	1.65	2.45
apSi87H46	1.85	1.65	2.45
apSi107H47	1.75	1.65	2.45
apSi129H55	1.65	1.65	2.45
apSi162H40	2.05	1.65	2.45
apSi168H52	1.65	1.65	2.45
apSi173H54	1.65	1.55	2.45
apSi183H24	-	1.55	2.45
apSi190H15	-	1.55	2.45
apSi192H21	0.85	1.35	2.45
apSi194H27	0.85	1.55	2.45

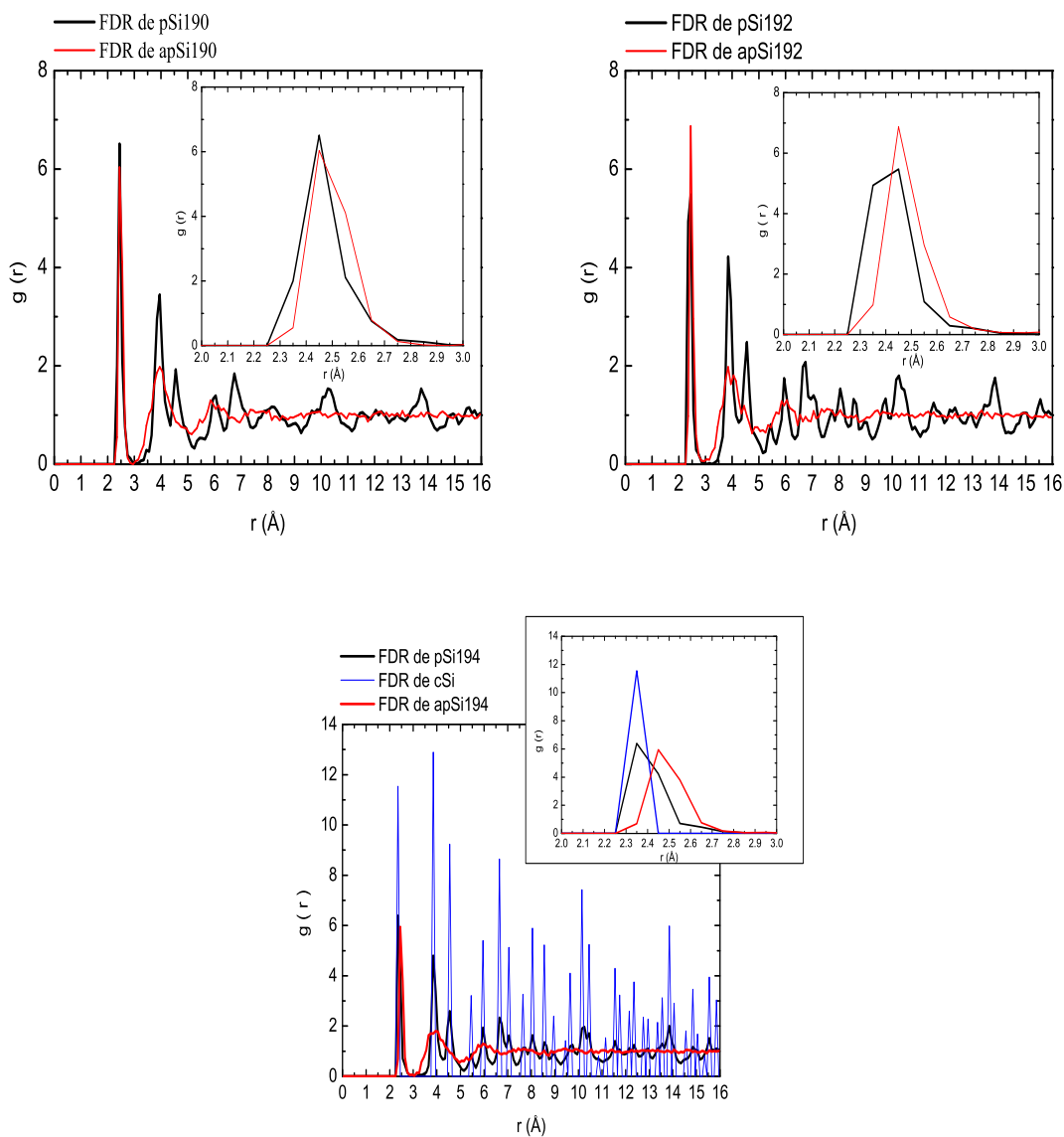
**Cuadro 3.4:** . En este cuadro se reúnen las posiciones de los primeros picos de las FDRs parciales H-H, H-Si y Si-Si de los modelos de *apSi:H* del conjunto A. Las posiciones están dadas en Å. Se puede observar que el primer pico de las FDRs parciales H-H de los modelos de *apSi192H21* y *apSi194H27* se encuentra a 0.85 Å lo que indica la presencia de hidrógeno molecular.



**Figura 3.7:** Funciones de distribución radial de los modelos de  $p$ -Si en color negro y de  $ap$ -Si en color rojo con 43, 87, 107 y 129 átomos de Si. En el recuadro se muestra en detalle el primer pico de los modelos mencionados de  $p$ -Si (en negro) y de  $ap$ -Si (en rojo).

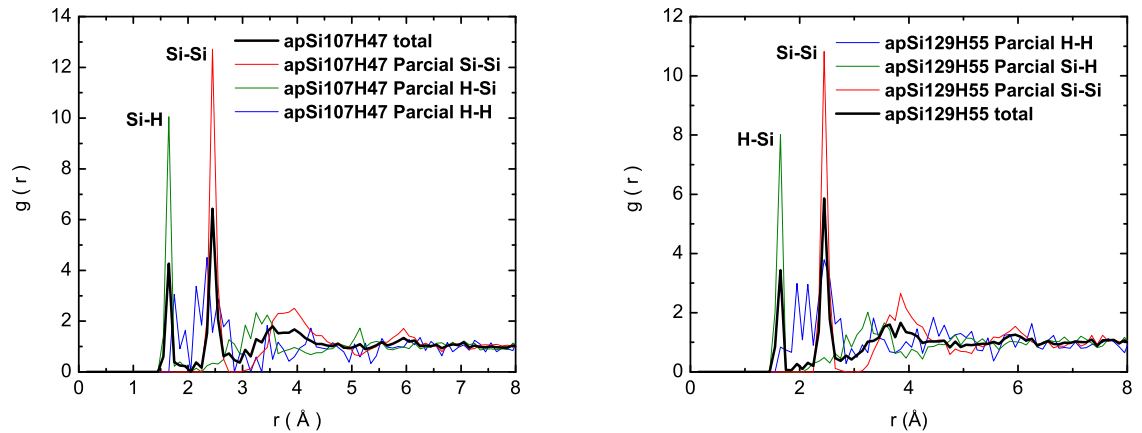


**Figura 3.8:** . Funciones de distribución radial de los modelos de  $p$ -Si en color negro y de  $ap$ -Si en color rojo con 162, 168, 173 y 183 átomos de Si. En el recuadro se muestra en detalle el primer pico de los modelos mencionados de  $p$ -Si (en negro) y de  $ap$ -Si (en rojo).



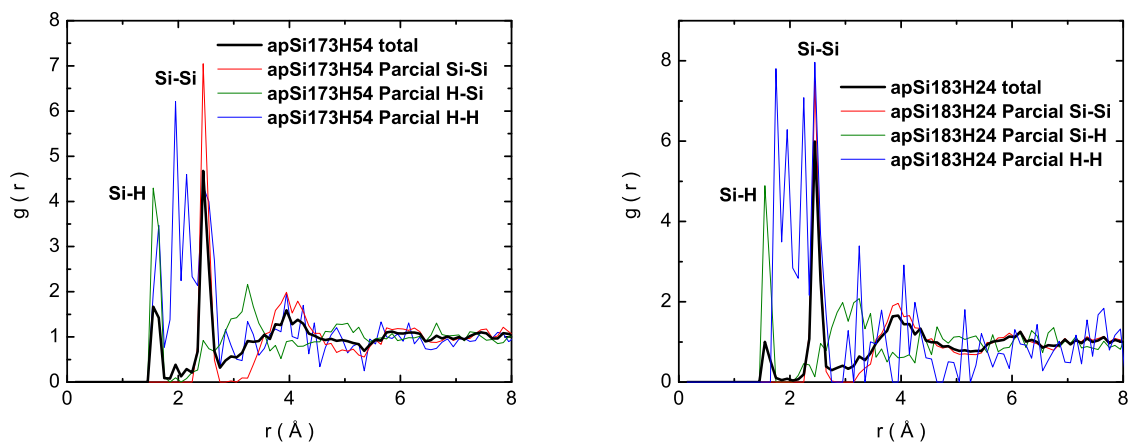
**Figura 3.9:** Funciones de distribución radial de los modelos de  $p$ -Si en color negro y de  $ap$ -Si en color rojo con 190, 192 y 194 átomos de Si. En el recuadro se muestra en detalle el primer pico de los modelos mencionados de  $p$ -Si (en negro) y de  $ap$ -Si (en rojo). En azul se presenta la FDR del  $c$ -Si, con la finalidad de comparar las FDRs del  $p$ -Si y del  $ap$ -Si con 194 átomos de Si con la FDR del  $c$ -Si.

**Figura 3.10:** . Función de distribución radial total y parciales de las muestras de *ap-Si:H* con 43 y 87 átomos de *Si* y 38 y 46 átomos de hidrógeno respectivamente. La FDR parcial H-H se muestra en color azul, la FDR parcial Si-H aparece en verde, la FDR parcial Si-Si en rojo y la FDR total esta en color negro.

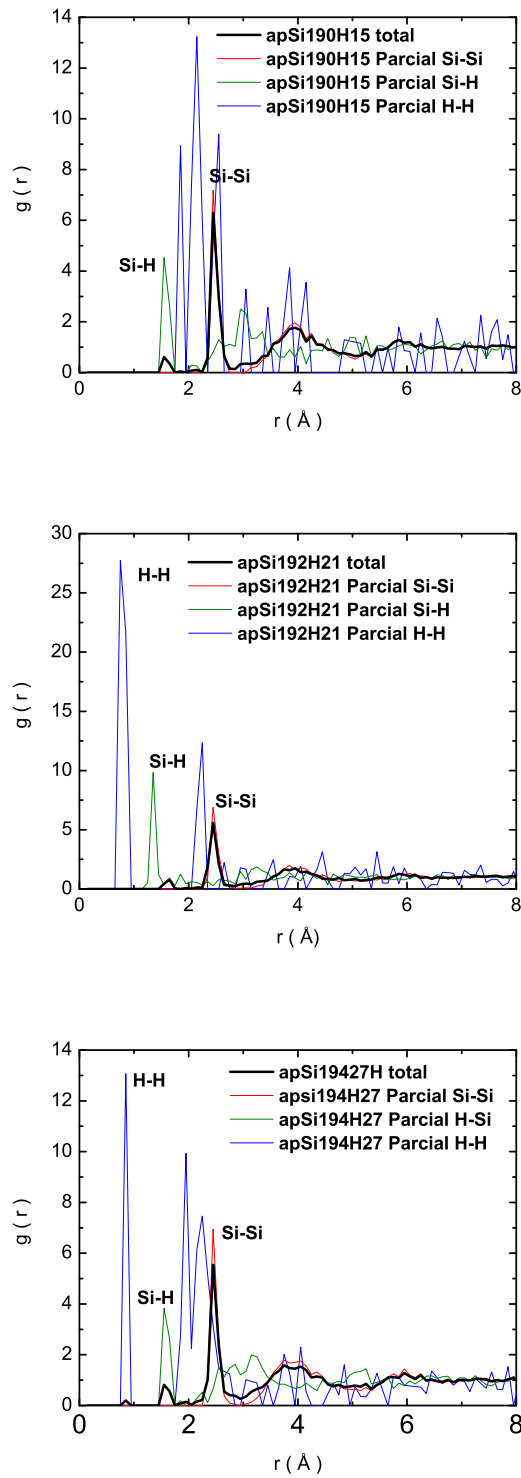


**Figura 3.11:** . Función de distribución radial total y parciales de las muestras de *ap-Si:H* con 107 y 129 átomos de *Si* y 47 y 55 átomos de hidrógeno respectivamente. La FDR parcial H-H se muestra en color azul, la FDR parcial Si-H aparece en verde, la FDR parcial Si-Si en rojo y la FDR total esta en color negro.

**Figura 3.12:** . Función de distribución radial total y parciales de las muestras de *ap-Si:H* con 162 y 168 átomos de *Si* y 40 y 52 átomos de hidrógeno respectivamente. La FDR parcial H-H se muestra en color azul, la FDR parcial Si-H aparece en verde, la FDR parcial Si-Si en rojo y la FDR total esta en color negro.



**Figura 3.13:** . Función de distribución radial total y parciales de las muestras de *ap-Si:H* con 173 y 183 átomos de *Si* y 54 y 24 átomos de hidrógeno respectivamente. La FDR parcial H-H se muestra en color azul, la FDR parcial Si-H aparece en verde, la FDR parcial Si-Si en rojo y la FDR total esta en color negro.



**Figura 3.14:** Función de distribución radial total y parciales de las muestras de *ap-Si:H* con 190 y 194 átomos de *Si* y 15, 21 y 27 átomos de hidrógeno respectivamente. La FDR parcial H-H se muestra en color azul, la FDR parcial Si-H aparece en verde, la FDR parcial Si-Si en rojo y la FDR total esta en color negro. En los modelos *apSi192H21* y *apSi194H27* existe hidrógeno molecular mismo que se indica en su FDR parcial H-H.

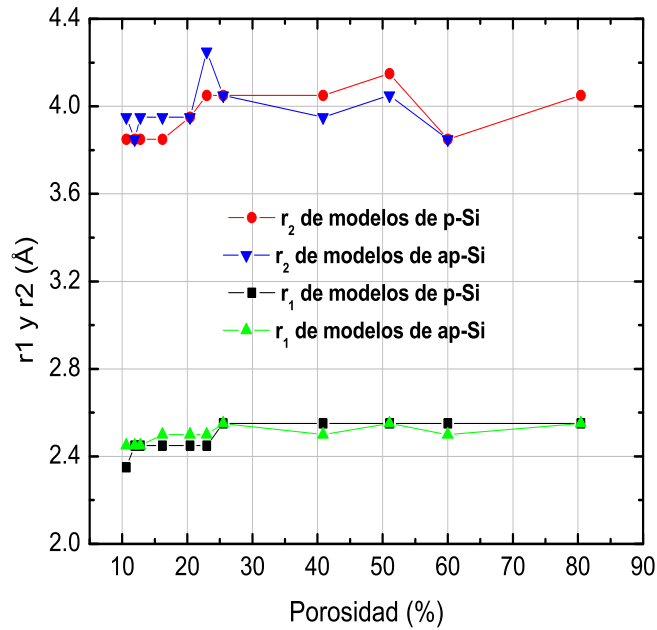
## OBSERVACIONES TOPOLÓGICAS.

Al analizar las FDRs de los modelos del conjunto A de  $p$ - $Si$  optimizado y las de los modelos de  $ap$ - $Si$ , nos percatamos que las FDRs de los modelos tanto de  $p$ - $Si$  como de  $ap$ - $Si$  cuya porosidad es de 80.43 %, 60.00 %, 51.06 %, 40.85 %, 25.53 % y 22.98 % tienen 3 picos y que después del tercer pico no se aprecia estructura alguna. La FDR del  $a$ - $Si$  calculada por [12] con la misma técnica de dinámica molecular que nuestro trabajo implementa presenta 4 picos para un  $r < 8$  Å. Las FDRs de nuestros modelos de  $ap$ - $Si$  (todas las porosidades estudiadas) y de  $p$ - $Si$  (con una porosidad  $\geq 51.06$  %) tienen a lo más tres picos contemplando  $r < 8$  Å. Nuestros modelos de  $p$ - $Si$  cuya porosidad es menor al 51.06 % presentan mayor estructura cuando  $r < 8$  Å. La FDR de los modelos de  $p$ - $Si$  cuya porosidad es mayor al 22.98 % se parece a la de un material amorfo mientras que por debajo de esta porosidad las FDRs de los modelos presentan mayor estructura y finalmente cuando su porosidad es del 10.97 % su FDR se parece mucho a la del  $c$ - $Si$ . Concluimos que nuestros modelos de  $ap$ - $Si$  son amorfos y que la pérdida del cuarto pico, que [12] reporta, podría ser resultado del carácter poroso de nuestro material.

Los dos primeros picos de los modelos de  $p$ - $Si$  con una porosidad en el intervalo de 80.43-25.53 % no coinciden con los picos de la FDR del  $c$ - $Si$ . Cuando la porosidad de este tipo de modelos está en el intervalo de 22.98-11.92 % el primer pico se recorre a 2.45 Å mientras que el segundo pico se desplaza a 3.85 Å. La FDR del modelo de  $p$ - $Si$  con 10.97 % tiene su primer pico en 2.35 Å y su segundo pico en 3.85 Å, en el recuadro de la figura 3.9 se muestra en detalle la estructura de su primer pico. Los dos primeros picos de nuestros modelos de  $ap$ - $Si$  no coinciden con los de la FDR del  $c$ - $Si$  y tampoco con los de la FDR del  $a$ - $Si$  simulado por [12]. El primer pico de las FDRs de nuestros modelos de  $ap$ - $Si$  oscila entre 2.45 y 2.55 Å mientras que el segundo pico está entre 3.85 y 4.25 Å. Claramente, los poros construidos en los modelos de  $p$ - $Si$  y  $ap$ - $Si$  son la causa de que sus átomos de  $Si$  se encuentren más separados entre sí y que por lo tanto, la distancia a primeros vecinos se incrementa.

La porosidad de los modelos de  $p$ - $Si$  y consecuentemente el grosor del esqueleto de  $Si$ , parecen ser factores importantes de estos materiales. Los modelos de  $p$ - $Si$  optimizado cuya porosidad es mayor al 51.06 % (con un esqueleto de  $Si$  muy delgado) presentan una estructura muy afectada por la existencia del poro, tal como puede notarse en sus precarias FDRs. Por otro lado, los modelos de  $p$ - $Si$  con porosidades de 10.97 %, 11.91 % y 12.77 % exhiben FDRs con mucha estructura. En particular, la FDR del modelo de  $p$ - $Si$  con 194 átomos de  $Si$  se empalma con la FDR del  $c$ - $Si$  en sus dos primeros picos.





**Figura 3.15:** . Posiciones de  $r_1$  y  $r_2$  de los modelos de  $p$ -Si y  $ap$ -Si del conjunto A respecto a su porosidad.

Las FDRs de los modelos de  $p$ -Si con una porosidad menor al 22.98 % presentan estructura más allá de 5 Å que no aparece en las FDRs de sus respectivas estructuras amorfas. Quizás el grosor del esqueleto de Si en los modelos de  $p$ -Si con una porosidad de 20.43 %, 16.17 %, 12.77 %, 11.91 % y 10.97 % es suficiente para mantener parte de su estructura cristalina después de la optimización de su geometría. Los modelos de  $p$ -Si con una porosidad por debajo de 22.98 % se amorfizan después de seguir el protocolo *San Diego*. Lo anterior se concluye de la discrepancia entre las FDRs de los modelos de  $p$ -Si y  $ap$ -Si cuyas porosidades están por debajo del 22.98 %. Determinamos que existe una porosidad crítica en los modelos de  $p$ -Si, por debajo de la cual el  $p$ -Si tenderá a mantener cierto orden como en el  $c$ -Si y por arriba de esta porosidad crítica, el  $p$ -Si se desordena obteniendo una estructura de  $ap$ -Si (ver figura 3.15)[71]. Los resultados experimentales indican que el  $p$ -Si con hasta un 90 % de porosidad mantiene su estructura cristalina [4] y dado que se trata de muestras experimentales, es evidente que su esqueleto de Si es más grueso que cualquiera de los esqueletos de

nuestros modelos. Nuestros resultados están acotados por el número de átomos de *Si* que nuestros cálculos son capaces de manipular, sin embargo, en nuestros modelos de *p-Si* hallamos una tendencia a mantener su estructura cristalina conforme el grosor de su esqueleto se incrementa.

Con respecto a los enlaces sueltos debemos de recordar que debido a que los poros que se cavaron en los modelos del conjunto A son irregulares, el número de enlaces sueltos depende no sólo de la porosidad del modelo sino también de la forma del poro, por lo que no se tiene una relación directa entre porosidad y enlaces sueltos dentro de este grupo de modelos. Es interesante observar que cuando los modelos de *p-Si* experimentan el proceso de amorfización el número de enlaces sueltos por lo general disminuye debido a que la energía que se le otorga a las estructuras durante la amorfización promueve la reconstrucción de la superficie interna del poro (que es donde se encuentran los enlaces sueltos).

Al analizar las distancias interatómicas Si-Si en las FDRs parciales de los modelos de *ap-Si:H* podemos notar que los primeros vecinos de silicio se encuentran más cercanos entre sí (2.45 Å) respecto a su separación en los modelos de *ap-Si* (2.55 Å). Pensamos que a nivel topológico el hidrógeno contribuye a disminuir la tensión (producto del poro) entre los átomos de silicio.

Dentro de la variedad de porosidades estudiadas, encontramos que los modelos de *p-Si* cuya porosidad está en el intervalo de 80.43-25.53 % presentan la estructura del *ap-Si*, mientras que si su porosidad está en el intervalo de 22.98-11.92 % los modelos exhiben una FDR semejante a la del *a-Si*. Sólo el modelo de *p-Si* con 10.97 % de porosidad mantiene su carácter cristalino (ver figura 3.15). Por lo tanto, la porosidad crítica que inicialmente buscábamos es de aproximadamente 12 %, pues es a partir de esta porosidad que los modelos de *p-Si* del conjunto A presentan una distancia interatómica distinta a la del *c-Si*.

## 3.2. Propiedades Electrónicas

En esta sección presentamos las densidades de estados electrónicos, energías de Fermi y las energías de los estados *HOMO* y *LUMO* de los modelos de *p-Si* (cuadro 3.5) y *ap-Si* (cuadro 3.6) del conjunto A. Definimos la brecha electrónica de los modelos como el valor absoluto de la diferencia entre el orbital *HOMO* y el orbital *LUMO*.

Estamos conscientes que el valor de la brecha electrónica, como la hemos definido, será muy distinto al valor de la brecha real u óptica debido a los posibles estados electrónicos localizados justo en la brecha.

En las figuras 3.16, 3.17 y 3.18 se presenta una comparación entre las densidades de estado de los modelos de *p-Si* (curvas negras), *ap-Si* (curvas rojas) y *ap-Si:H* (curvas azules). Las densidades de estado de dichas figuras no están suavizadas.

NOMBRE	ATOMOS	$E_f(eV)$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO – LUMO (eV)
pSi43	43	-5.69	-5.69	-5.16	0.53
pSi87	87	-5.61	-5.61	-5.38	0.23
pSi107	107	-5.65	-5.65	-5.34	0.31
pSi129	129	-5.58	-5.58	-5.40	0.18
pSi162	162	-5.60	-5.60	-5.31	0.29
pSi168	168	-5.69	-5.69	-5.40	0.29
pSi173	173	-5.81	-5.81	-5.55	0.26
pSi183	183	-5.77	-5.77	-5.44	0.33
pSi190	190	-5.66	-5.66	-5.43	0.23
pSi192	192	-5.64	-5.64	-5.38	0.26
pSi194	194	-5.92	-5.92	-5.70	0.22

**Cuadro 3.5:** . Valores de la energía de Fermi ( $E_f$ ), orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de los modelos de *p-Si*. En la última columna se reporta el valor absoluto de la diferencia *HOMO – LUMO*.

### OBSERVACIONES ELECTRÓNICAS.

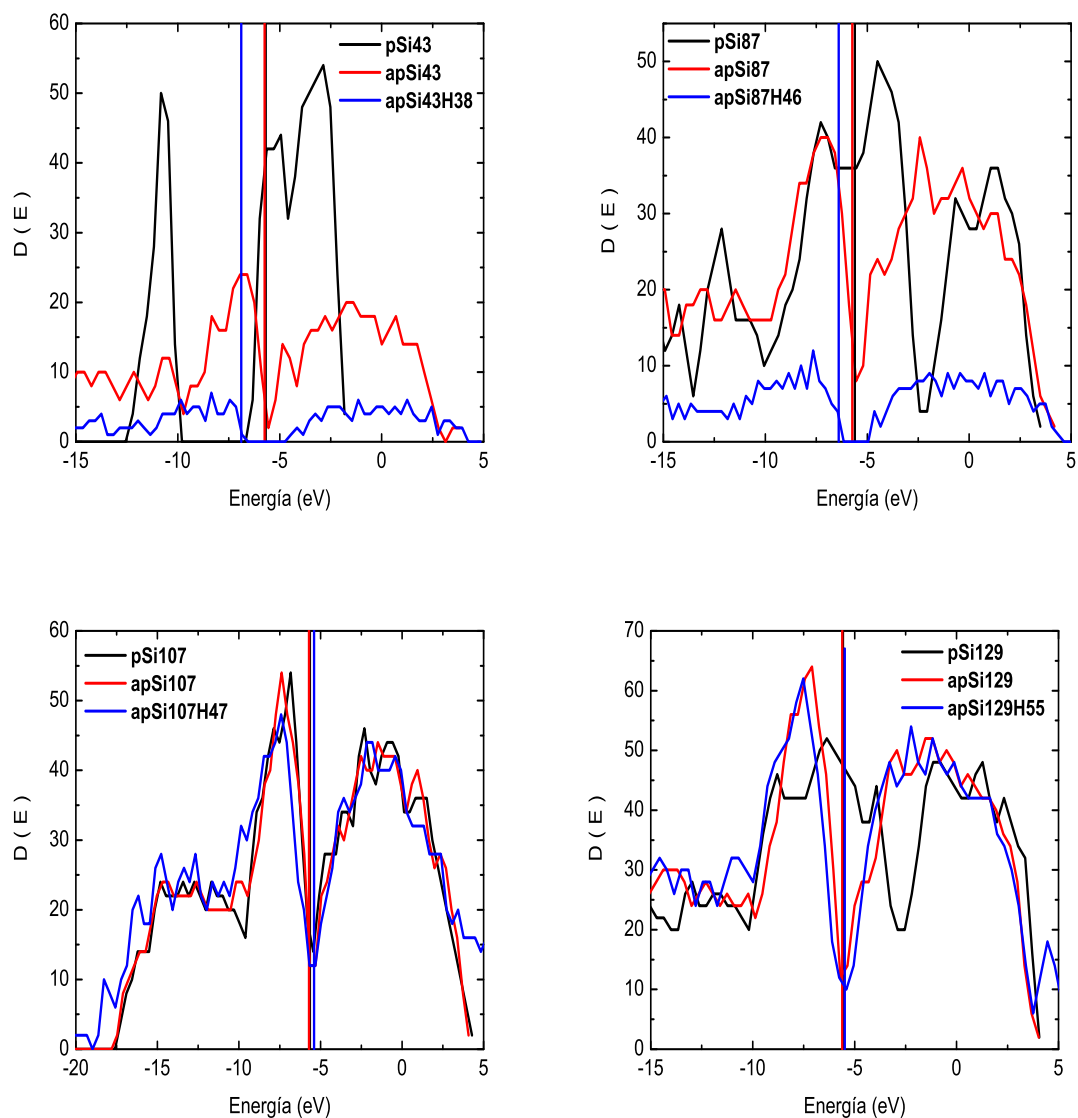
De las densidades de estado presentadas en esta sección observamos que las densidades de estados de los modelos de *p-Si* contienen gran cantidad de estados en la brecha, pero después de la amorfización y optimización de los modelos muchos de estos estados desaparecen. Podemos pensar entonces que los estados en la brecha presentes en las densidades de estados de los modelos de *p-Si* resultan en gran medida de los enlaces sueltos que tienen estas estructuras y que disminuyen gracias a la reconstrucción de la superficie interna de los poros en los modelos de *ap-Si*. Las densidades de estados de los modelos de *ap-Si* y *ap-Si:H* son muy semejantes entre si aunque es evidente que el papel del hidrógeno es el de limpiar los estados remanentes en la brecha.

NOMBRE	ATOMOS	$E_f$ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO – LUMO (eV)
apSi43	43	-5.74	-5.74	-5.20	0.54
apSi87	87	-5.73	-5.73	-5.17	0.56
apSi107	107	-5.71	-5.71	-5.39	0.32
apSi129	129	-5.66	-5.66	-5.36	0.30
apSi162	162	-5.76	-5.76	-5.30	0.46
apSi168	168	-5.69	-5.69	-5.39	0.30
apSi173	173	-5.74	-5.74	-5.45	0.29
apSi183	183	-5.59	-5.59	-5.48	0.11
apSi190	190	-5.84	-5.84	-5.49	0.35
apSi192	192	-5.69	-5.69	-5.49	0.20
apSi194	194	-5.71	-5.71	-5.40	0.31

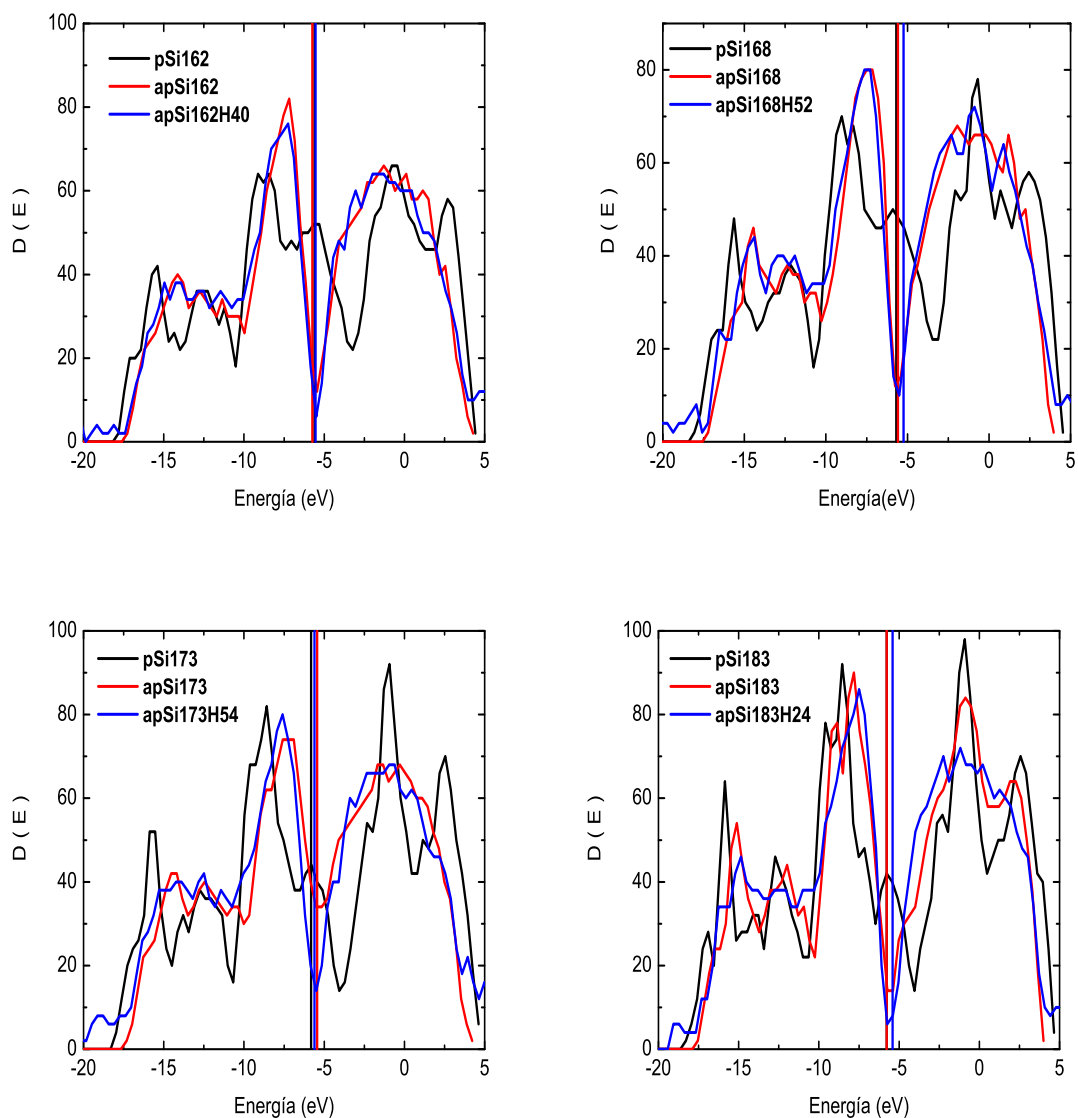
**Cuadro 3.6:** . Valores de la energía de Fermi ( $E_f$ ), orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de los modelos de *ap-Si*. En la última columna se reporta el valor absoluto de la diferencia *HOMO – LUMO*.

NOMBRE	ATOMOS	$E_f$ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO – LUMO (eV)
apSi43H38	43	-6.89	-6.89	-4.54	2.35
apSi87H46	87	-6.40	-6.40	-4.78	1.62
apSi107H47	107	-5.39	-5.39	-5.04	0.35
apSi129H55	129	-5.44	-5.44	-5.01	0.43
apSi162H40	162	-6.08	-6.08	-5.06	1.02
apSi168H52	168	-6.23	-6.23	-4.97	1.26
apSi173H54	173	-6.25	-6.25	-5.14	1.11
apSi183H24	183	-6.16	-6.16	-5.08	1.08
apSi190H15	190	-5.49	-5.49	-5.14	0.35
apSi192H21	192	-5.66	5.66	-5.50	0.16
apSi194H27	194	-5.43	-5.43	-5.25	0.18

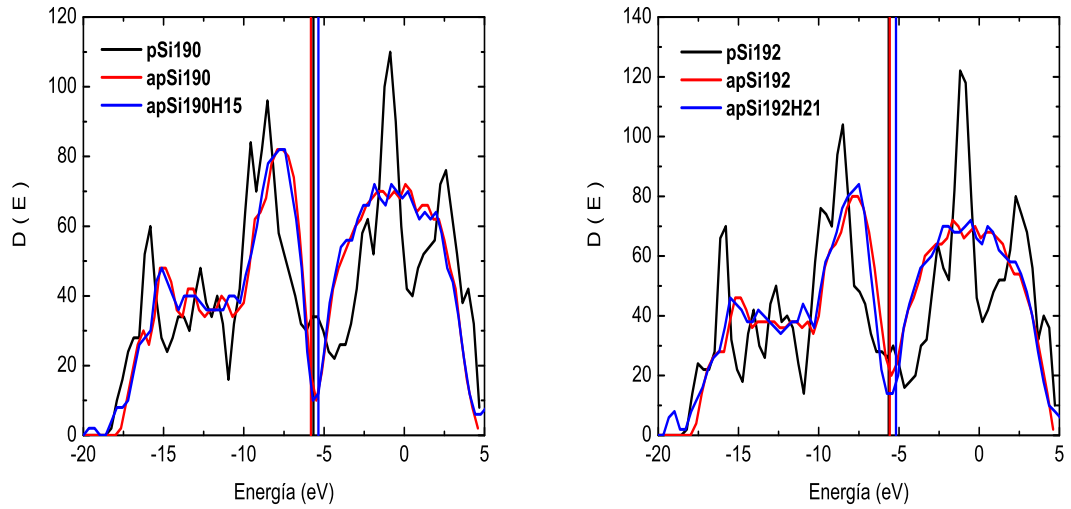
**Cuadro 3.7:** . Valores de la energía de Fermi ( $E_f$ ), orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de los modelos de *ap-Si:H*. En la última columna se reporta el valor absoluto de la diferencia *HOMO – LUMO*.



**Figura 3.16:** . Densidades de estado de los modelos de  $p$ -Si (negro),  $ap$ -Si (rojo) y  $ap$ -Si:H (azul) con 43, 87, 107 y 129 átomos de Si. Las líneas verticales indican las respectivas energías de Fermi.

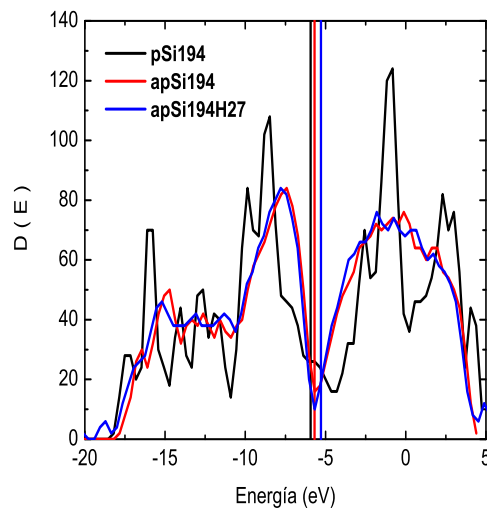


**Figura 3.17:** . Densidades de estado de los modelos de  $p$ -Si (negro),  $ap$ -Si (rojo) y  $ap$ -Si:H (azul) con 162, 168, 173 y 183 átomos de Si. Las líneas verticales indican las respectivas energías de Fermi.



(a)

(b)



(c)

**Figura 3.18:** . Densidades de estado de los modelos de  $p\text{-Si}$  (negro),  $ap\text{-Si}$  (rojo) y  $ap\text{-Si:H}$  (azul) con 190, 192 y 194 átomos de  $\text{Si}$ . Las líneas verticales indican las respectivas energías de Fermi.

Es interesante indicar la importancia de la forma de los poros cavados en los modelos, pues la forma determinará el número de enlaces sueltos y con ello el número de estados en la brecha de los modelos. Podemos notar que si bien conforme la porosidad de los modelos aumenta, por lo general el número de enlaces sueltos se incrementa, la forma del poro es un factor de peso en el número de estados en la brecha.

De los valores  $HOMO - LUMO$  concluimos que la brecha electrónica de los modelos de  $ap-Si$  es por lo general mayor que la de los modelos  $p-Si$ , lo anterior resulta lógico al considerar que el proceso de amorfización contribuye a disminuir el número de enlaces sueltos en los modelos y por lo tanto a aumentar la separación entre los estados HOMO y LUMO. Con respecto al comportamiento de la diferencia  $HOMO - LUMO$  en los modelos de  $ap-Si:H$  podemos observar que el hidrógeno al saturar los enlaces sueltos, limpia la brecha e incrementa la separación entre los estados HOMO y LUMO de modo que la brecha electrónica es mayor en los modelos de  $ap-Si:H$  que en los  $ap-Si$  y  $p-Si$ .

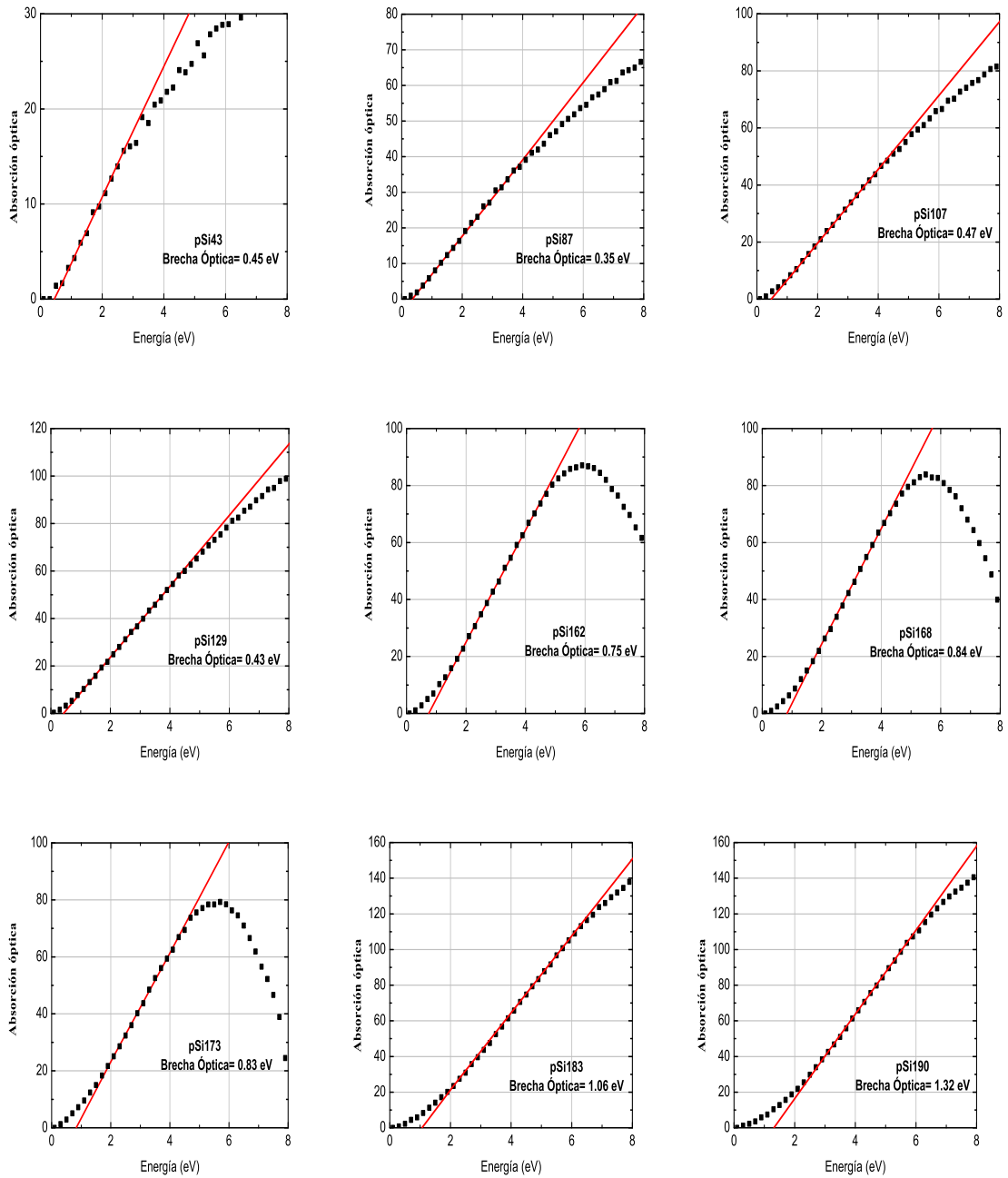
### 3.3. Propiedades Ópticas

En esta sección presentamos las brechas ópticas ( $E_v$ ) calculadas con la aproximación de Tauc desarrollada por el grupo de investigación donde trabajo. Los espectros de PL del conjunto A calculados con el programa HISTOGRAMAS.f y EDOXEDO.f se reúnen en el apéndice A.

En el cuadro 3.8 se presentan los criterios de ajuste de las brechas ópticas ( $E_v$ ) de los modelos de  $p-Si$  optimizados. Las gráficas 3.19 y 3.20 corresponden a las brechas ópticas de los modelos de  $p-Si$  optimizado.

Las figuras 3.21 y 3.22 corresponden a los ajustes de las brechas ópticas con el método de Tauc de los modelos de  $ap-Si$  optimizado. En el cuadro 3.9 se reúnen los valores de las brechas ópticas de todos los modelos del grupo A. Las figuras 3.23 y 3.24 corresponden a los ajustes de las brechas ópticas de los modelos de  $ap-Si:H$  del conjunto A.

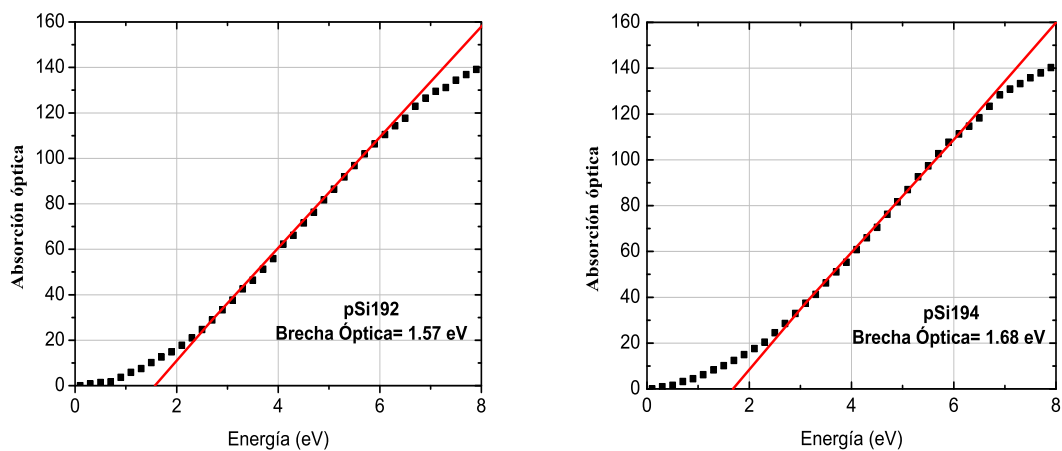




**Figura 3.19:** . Ajustes de las brechas ópticas por el método de Tauc de los modelos de *p-Si* optimizado con 43, 87, 107, 129, 162, 168, 173, 183 y 190 átomos de *Si* respectivamente.

NOMBRE	BRECHA ( $E_v$ )	SD	N	$\pm$	POROSIDAD (%)
pSi43	0.45	0.25	11	0.12	80.43
pSi87	0.35	0.43	13	0.16	60.00
pSi107	0.47	0.12	13	0.05	51.06
pSi129	0.42	0.24	14	0.08	40.85
pSi162	0.75	0.30	14	0.10	25.53
pSi168	0.83	0.36	13	0.13	22.98
pSi173	0.83	0.39	10	0.22	20.43
pSi183	1.06	0.49	18	0.11	16.17
pSi190	1.32	0.34	14	0.11	12.77
pSi192	1.57	0.71	16	0.19	11.91
pSi194	1.68	0.71	16	0.19	10.97

**Cuadro 3.8:** . Criterios de ajuste de las brechas ópticas ( $E_v$ ) de los modelos de *p-Si*. *SD* es la desviación estándar, *N* el número de puntos ajustados por la recta,  $\pm$  es el error en la pendiente de la recta ajustada y *POROSIDAD* es la porosidad del modelo. Para todos los modelos el coeficiente de regresión lineal es igual a 1.



**Figura 3.20:** . Ajustes de las brechas ópticas por el método de Tauc de los modelos de *p-Si* optimizado con 192 y 194 átomos de *Si* respectivamente.

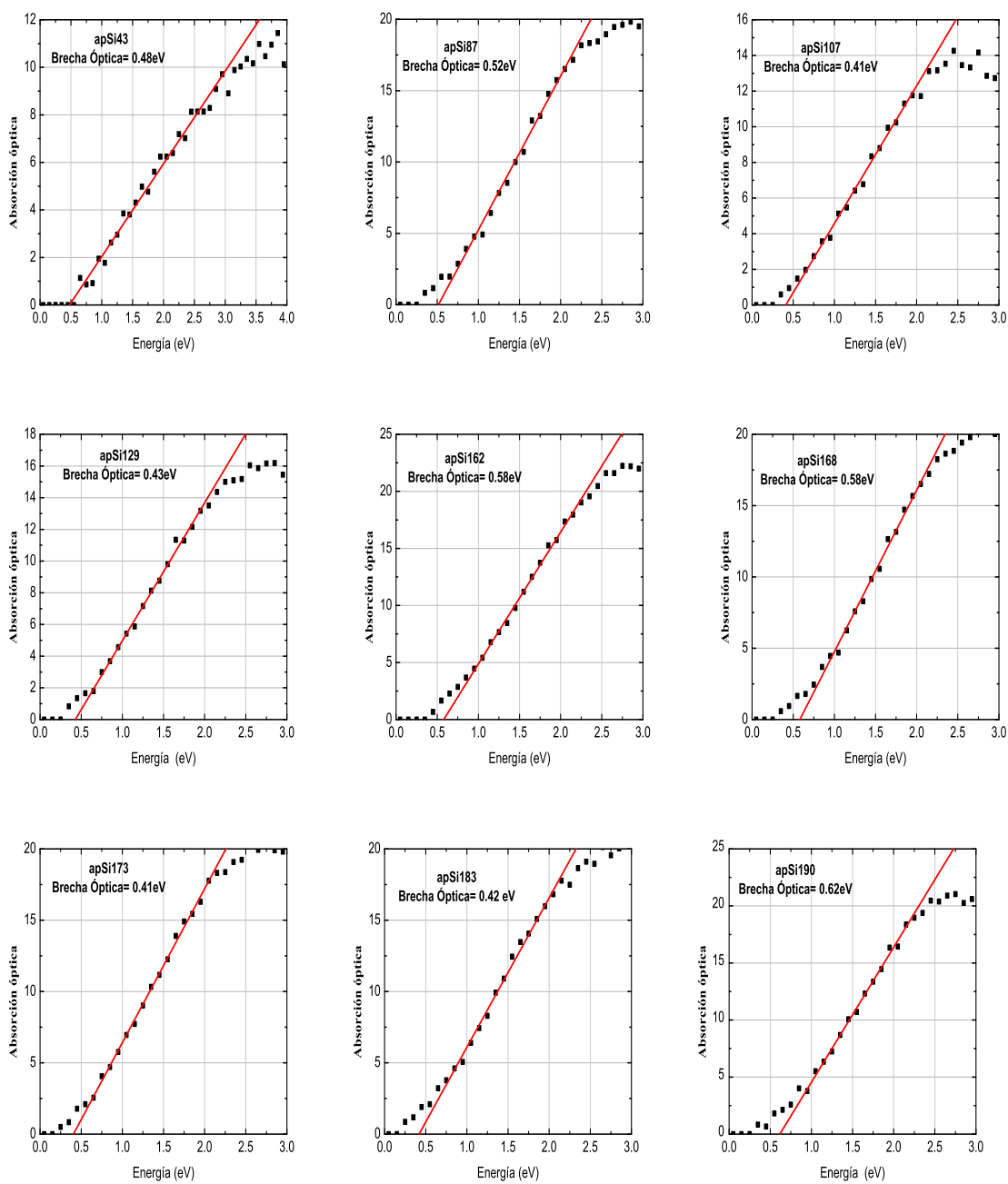
p-Si	$E_v$ (eV)	ap-Si	$E_v$ (eV)	ap-Si:H	$E_v$ (eV)
pSi43	0.45	apSi43	0.48	apSi43H38	2.14
pSi87	0.35	apSi87	0.52	apSi87H46	1.47
pSi107	0.47	apSi107	0.41	apSi107H47	1.02
pSi129	0.43	apSi129	0.43	apSi129H55	1.40
pSi162	0.75	apSi162	0.58	apSi162H40	1.10
pSi168	0.84	apSi168	0.58	apSi168H52	1.20
pSi173	0.83	apSi173	0.41	apSi173H54	1.10
pSi183	1.06	apSi183	0.42	apSi183H24	1.16
pSi190	1.32	apSi190	0.62	apSi190H15	0.86
pSi192	1.57	apSi192	0.57	apSi192H21	0.76
pSi194	1.68	apSi194	0.56	apSi194H27	0.77

**Cuadro 3.9:** . Comparación entre las brechas ópticas  $E_v$  de los modelos de  $p$ -Si,  $ap$ -Si y  $ap$ -Si:H.

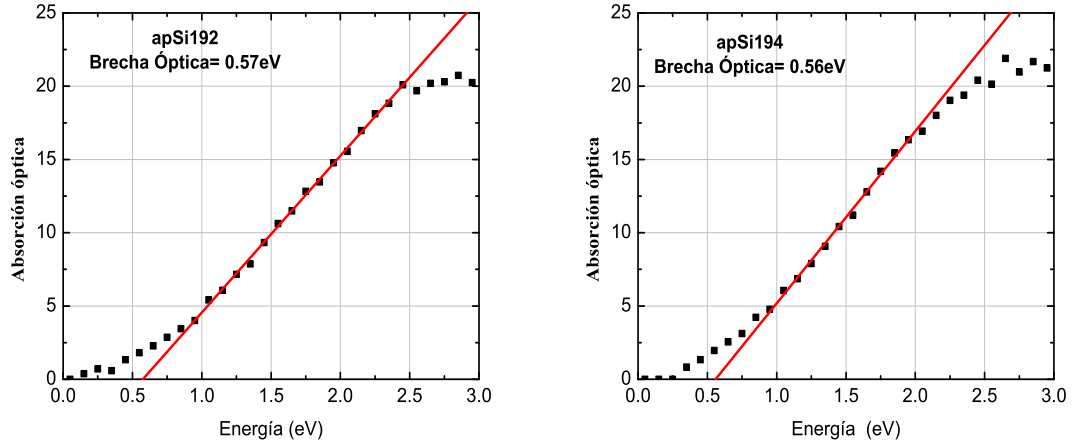
### OBSERVACIONES SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS ESTUDIADAS.

Del análisis del cuadro 3.9, observamos que la brecha óptica de los modelos de  $p$ -Si es mayor que la brecha óptica de los modelos de  $ap$ -Si con excepción de los modelos de  $p$ -Si y  $ap$ -Si con 80.43 % (pSi43) y 60.00 % (pSi87). Las brechas ópticas de los modelos de  $ap$ -Si:H son mayores que las brechas de los modelos de  $p$ -Si y  $ap$ -Si.

La figura 3.25 plasma el comportamiento de las brechas ópticas de los modelos de  $p$ -Si,  $ap$ -Si y  $ap$ -Si:H en función de su porosidad. Los modelos de  $p$ -Si de este conjunto incrementan su brecha óptica conforme su porosidad se reduce. El modelo de  $p$ -Si optimizado con 10.97 % de porosidad posee una RDF semejante a la del  $c$ -Si (figura



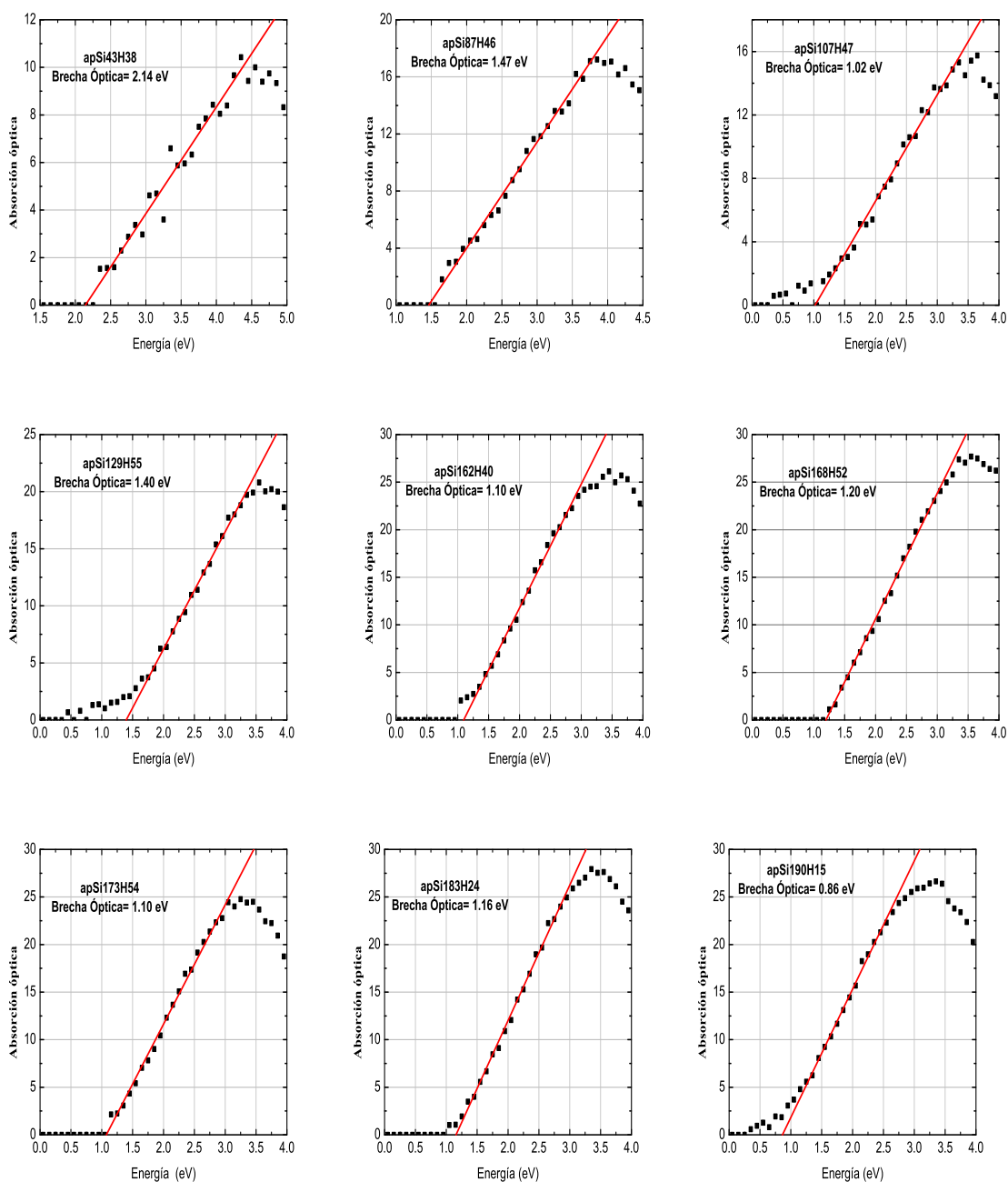
**Figura 3.21:** . Ajustes de las brechas ópticas por el método de Tauc de los modelos de *ap-Si* optimizado con 43, 87, 107, 129, 162, 168, 173, 183 y 190 átomos de *Si* respectivamente.



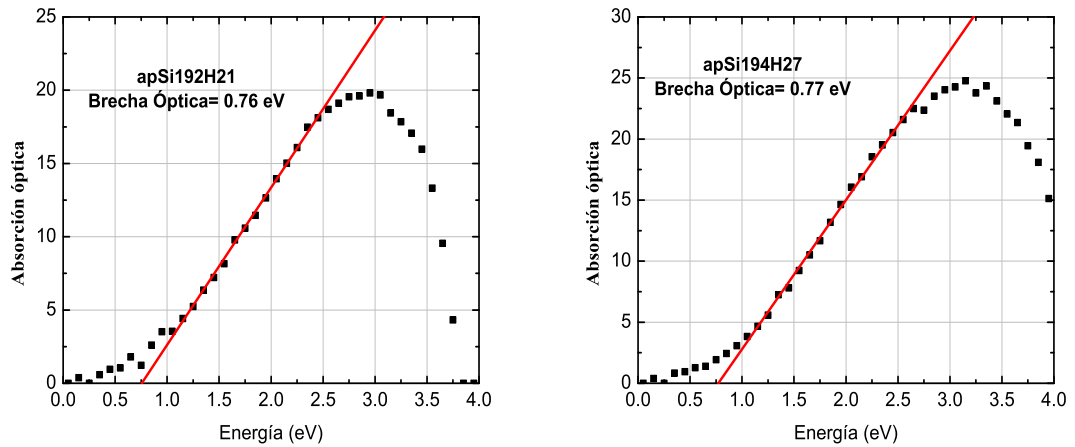
**Figura 3.22:** . Ajuste de la brecha óptica del modelo de *ap-Si* optimizado con 190, 192 y 194 átomos de *Si* respectivamente.

3.9), y es este mismo modelo que tiene la mayor brecha óptica entre las brechas ópticas de los modelos de *p-Si* del conjunto A. La brecha óptica de los modelos de *p-Si* del conjunto A, se incrementa conforme se incrementa la cristalinidad de sus estructuras. Un aumento en la brecha óptica implica una menor absorción de frecuencias del espectro electromagnético, por lo que podemos deducir que los modelos de *p-Si* menos porosos son más transparentes para una mayor variedad de frecuencias y que los modelos de *p-Si* más porosos son más opacos.

De acuerdo a la figura 3.25, la brecha óptica de los modelos de *ap-Si* se encuentra en un intervalo de 0.62 a 0.41 eV. Comparando el comportamiento de la brecha óptica de los modelos de *ap-Si* con el de la brecha de los modelos de *p-Si*, podemos advertir que la  $E_v$  de los modelos de *ap-Si* no es sensible a la porosidad de sus estructuras como lo es la  $E_v$  de los modelos de *p-Si*. También podemos notar que la  $E_v$  de los modelos de *ap-Si* cuya porosidad esta por arriba del 40 % se comporta de una forma muy parecida a la  $E_v$  de los modelos de *p-Si* con porosidad mayor al 40 %. Lo anterior es consistente con la semejanza entre las FDRs de los modelos de *p-Si* y *ap-Si* con porosidad mayor al 40 % pues por arriba de esta porosidad, los modelos de *p-Si* optimizado son prácticamente amorfos. Con base en las observaciones anteriores, concluimos que los modelos de *ap-Si* del conjunto A son transparentes a un mayor intervalo de frecuencias electromagnéticas que los modelos de *p-Si* de este conjunto debido al desorden presente en sus estructuras y que los hace modelos más isotrópicos que los modelos de *p-Si*. Por lo tanto, el desorden o amorficidad de las estructuras de



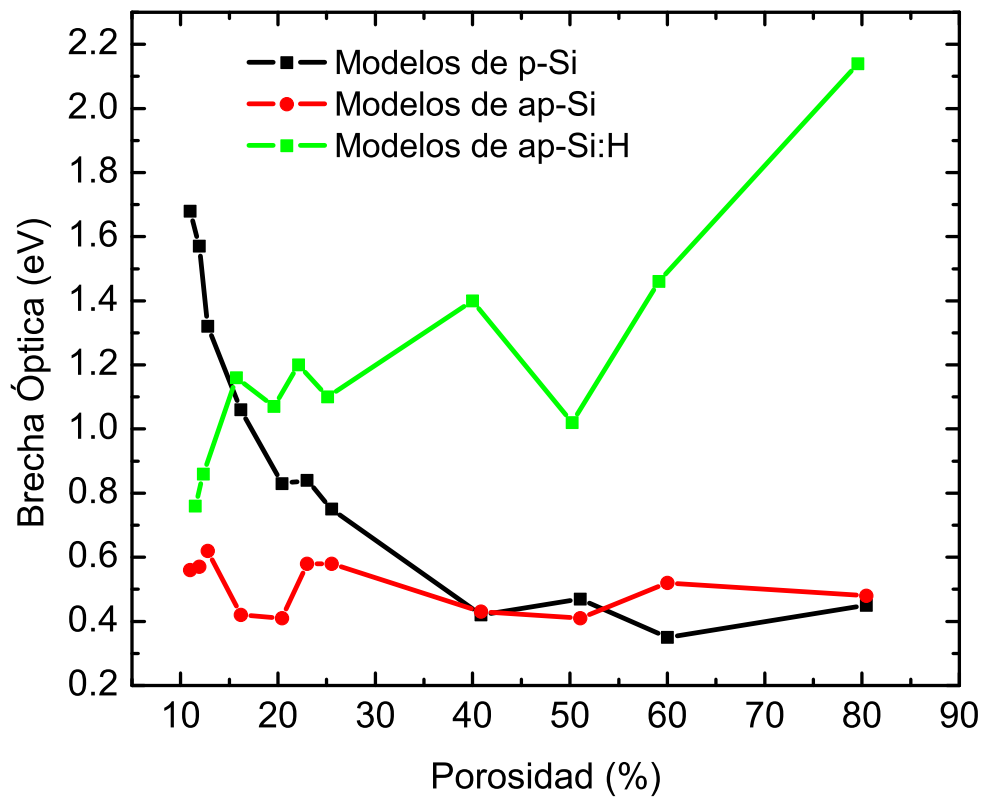
**Figura 3.23:** . Ajustes de las brechas ópticas por el método de Tauc de los modelos de *ap-Si:H* optimizado con 43, 87, 107, 129, 162, 168, 173, 183 y 190 átomos de *Si* y cuyos enlaces sueltos fueron pasivados con hidrógeno.



**Figura 3.24:** . Ajustes de las brechas ópticas por el método de Tauc de los modelos de *ap-Si:H* optimizado con 192 y 194 átomos de *Si* y cuyos enlaces sueltos fueron pasivados con hidrógeno.

los modelos de *ap-Si* induce una baja absorción óptica.

Analizando la figura 3.25, notamos que la  $E_v$  de los modelos de *ap-Si:H* aumenta conforme se incrementa la porosidad del modelo, es decir, el modelo de *ap-Si:H* con 79.57 % de porosidad tiene una  $E_v = 2.14 \text{ eV}$  mientras que el modelo de *ap-Si:H* con 10.52 % de porosidad tiene una  $E_v = 0.77 \text{ eV}$ . Por otra parte, observamos que el comportamiento de la  $E_v$  de los modelos de *ap-Si:H* (curva verde) es muy diferente a las otras curvas de la figura 3.25, sin embargo podemos notar que la  $E_v$  de los modelos de *ap-Si:H* se acerca a la de los modelos de *ap-Si* (curva roja) cuando la porosidad de los modelos es de alrededor del 11 %. Lo anterior es comprensible si se tiene en cuenta que el modelo de *ap-Si:H* con 194 átomos de *Si* y 27 de hidrógeno es el que contiene menor porcentaje de hidrógeno respecto al total de átomos en la celda de simulación y por lo tanto su estructura es parecida a la del modelo de *ap-Si* con 194 átomos de *Si*. Del mismo modo, el modelo de *ap-Si:H* con 43 átomos de *Si* y 38 de hidrógeno, contiene el mayor porcentaje de hidrógeno respecto al total de átomos en su celda de simulación; por esta razón, su brecha óptica es de  $2.14 \text{ eV}$  y la de su estructura de *ap-Si* es de  $0.48 \text{ eV}$ . Resulta claro que el hidrógeno presente en los modelos de *ap-Si:H* incrementa la brecha óptica de los modelos respecto a las brechas de los modelos de *p-Si* y *ap-Si* que no contienen hidrógeno; también es notorio que a mayor porcentaje de hidrógeno, el incremento en el valor de la brecha óptica es mayor respecto a los valores de la brecha de las estructuras respectivas de *ap-Si*.



**Figura 3.25:** . Esta gráfica muestra la comparación entre el comportamiento de las brechas ópticas (valores del cuadro 3.9) de los modelos de *p-Si*, *ap-Si* y *ap-Si:H* respecto a su porosidad. En color negro se presentan las brechas ópticas de los modelos de *p-Si*, en color rojo las de los modelos de *ap-Si* y en verde las brechas de los modelos de *ap-Si:H*.



Los modelos de *ap-Si:H* tienen las mayores brechas ópticas de entre todos los modelos del conjunto A; el intervalo de energías en el que sus brechas ópticas se localizan va de 0.77 a 2.14 eV (ancho del intervalo = 1.37 eV). Los modelos de *ap-Si:H* son sensibles al porcentaje de hidrógeno presente en su estructura que va de la mano con la porosidad del modelo, de modo que a mayor porosidad mayor porcentaje de hidrógeno y menor absorción. Los modelos de *p-Si* presentan brechas ópticas en un intervalo de 0.45 a 1.68 eV (ancho del intervalo = 1.23 eV) por lo que la absorción del grupo de modelos de *p-Si*, es ligeramente mayor respecto a la del grupo de modelos de *ap-Si:H* del conjunto A. Por último, los modelos de *ap-Si* del conjunto A son los más opacos pues sus brechas óptica varían de 0.48 a 0.56 eV (ancho del intervalo = 0.08 eV).

# Capítulo 4

## Resultados del Conjunto B

El conjunto B contiene 4 modelos de *p-Si* optimizado con 50% de porosidad, un poro central con sección transversal regular y orientado a lo largo del eje Z. Los modelos contienen 32, 108, 256 y 500 átomos de *Si* y la arista de sus celdas de simulación varían de 10.86 a 27.15 Å. Este conjunto también contiene 4 modelos de *p-Si:H* optimizado cuyos enlaces sueltos fueron pasivados con hidrógeno. Todas las estructuras que presentamos en este capítulo poseen una geometría optimizada.

La diferencia fundamental entre los modelos del conjunto B respecto de los modelos del conjunto A, radica en que todos los modelos del conjunto B tienen la misma porosidad (50%) mientras que cada uno de los modelos del conjunto A tiene una porosidad distinta. Otra diferencia entre los conjuntos A y B es que todos los modelos del conjunto B exhiben un poro colineal al eje Z de la celda de simulación mientras que los poros del conjunto A no tienen direcciones definidas. Los poros de los modelos del conjunto B tienen una sección transversal regular mientras que los poros de los modelos del conjunto A son muy irregulares. El número máximo de átomos de *Si* en los modelos del conjunto B es de 500 mientras que en el conjunto A es de 194, razón por la cuál pensamos que los resultados de este capítulo son más representativos de resultados experimentales que los del conjunto A.

Aunque nuestro deseo fué siempre el de aumentar el número de átomos de *Si* en los modelos del conjunto B, la capacidad de cómputo disponible limitó a 500 el número máximo de átomos de *Si* en este conjunto. Los parámetros computacionales usados en la optimización de la geometría de los modelos del conjunto B se resumen en el cuadro 3.1.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Los modelos de *p-Si* optimizado que pertenecen a este conjunto fueron creados con la finalidad de estudiar los siguientes dos aspectos del *p-Si* que se reportan experimentalmente:

1. El carácter cristalino de la estructura del *p-Si* aún para porosidades altas [4].
2. La deformación de la estructura del *p-Si* sobre la superficie del poro [72].

*Método que se siguió para la construcción de los modelos de p-Si del conjunto B:*

1. Se parte de una estructura de silicio tipo diamante que contiene 8 átomos de silicio.
2. La estructura de silicio tipo diamante se replica 2 veces en cada eje coordenado para obtener un total de 64 átomos de *Si*, 3 veces en cada eje para un total de 216 átomos de *Si*, 4 veces en cada eje para un total de 512 átomos de *Si* y finalmente, se replica 5 veces la estructura diamante en cada eje para obtener un total de 1000 átomos de *Si*.
3. Los conjuntos de 64, 216, 512 y 1000 átomos de silicio se definen como las celdas de simulación cuya arista es de 10.86, 16.29, 21.72 y 27.15 Å respectivamente.
4. Definimos la porosidad de nuestros modelos de *p-Si* como:

$$P = \left( \frac{\rho_c - \rho_p}{\rho_c} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

donde  $P$  es el porcentaje de porosidad del modelo,  $\rho_c$  es la densidad del silicio cristalino y  $\rho_p$  es la densidad del modelo de *p-Si*.

5. Para crear los poros en los modelos de *p-Si*, eliminamos la mitad de los átomos de *Si* por celda de simulación para obtener una porosidad del 50 %.
6. Se procuró que al eliminar la mitad de los átomos de *Si* por celda de simulación, se generara un poro regular y colineal al eje Z.
7. Una vez construídos los modelos de *p-Si*, se les somete a una optimización de su geometría con la finalidad de que su estructura se relaje y de que *olviden* las condiciones artificiales con las que se crearon. Los parámetros computacionales de las optimizaciones geométricas realizadas con el código FAST STRUCTURE se reúnen en el cuadro 3.1.

8. Finalmente, se obtienen las propiedades de interés de las estructuras de *p-Si* optimizadas.

*Método que se siguió para la construcción de los modelos de p-Si:H del conjunto B:*

1. Los modelos de *p-Si:H* se construyen a partir de los modelos de *p-Si* optimizados.
2. Las estructuras optimizadas de *p-Si* se saturan con hidrógeno con la finalidad de que los átomos de hidrógeno satisfagan únicamente los enlaces sueltos de las estructuras de *p-Si*.
3. Una vez que se ha verificado que los modelos de *p-Si:H* contienen el número adecuado de átomos de hidrógeno (el hidrógeno sólo debe de satisfacer los enlaces sueltos de los modelos de *p-Si*), se someten a una optimización de su geometría con los parámetros del cuadro 3.1.
4. Los modelos de *p-Si:H* optimizados son analizados para obtener sus propiedades.
5. Al saturar los enlaces sueltos de los modelos de *p-Si* con hidrógeno, la porosidad de los modelos de *p-Si:H* cambia respecto de la porosidad de los modelos de *p-Si*. Definimos la porosidad de los modelos de *p-Si:H* como  $P_H$  y la calculamos como se indica a continuación:

$$P_H = \left( \frac{\rho_c - \rho_{pH}}{\rho_c} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

donde  $\rho_c$  es la densidad del silicio cristalino y  $\rho_{pH}$  es la densidad del modelo de *p-Si:H*.

Al igual que para el conjunto A, nuestro criterio para definir la distancia a la cuál dos átomos de *Si* se encuentran enlazados, se basa en la posición del primer mínimo de la FDR del modelo de *p-Si*. Localizamos el primer mínimo de las FDRs de los modelos de *p-Si*. La posición promedio del primer mínimo en las FDRs de los modelos de *p-Si* es de 2.97 Å. Consideramos 2.95 Å (para tomar el mismo valor que el usado para el conjunto A) como la separación máxima a la cual dos átomos de *Si* pueden enlazarse.

En la sección de propiedades topológicas (sección 4.1) se muestran las funciones de distribución radial (FDRs) de todos los modelos de este conjunto detallando tanto la posición como la forma del primer pico de la función, con la finalidad de observar el

cambio de la distancia interatómica conforme el esqueleto de silicio aumenta manteniendo una porosidad constante. En esta sección también se cuantifican los enlaces sueltos en cada modelo. También se incluye el análisis de la distancia interatómica entre los átomos de silicio que se encuentran sobre la superficie del poro y la separación entre los que se encuentran lejos del poro. Los análisis realizados arrojan pistas sobre los dos factores que motivaron la creación del conjunto B. Finalmente se condensa la información en las conclusiones u observaciones sobre las características topológicas del conjunto B.

En la sección de propiedades electrónicas (sección 4.2) se presentan las densidades de estados electrónicos  $D(E)$  de cada modelo del conjunto B. Se reportan los valores de su energía de Fermi ( $E_f$ ), energía del orbital más alto ocupado (HOMO) y más bajo desocupado (LUMO). Dado que algunos de los modelos de este conjunto fueron pasivados con hidrógeno, la comparación entre su  $D(E)$  considerando el hidrógeno y su  $D(E)$  sin hidrógeno nos permite percatarnos de los estados en la brecha producto de los enlaces sueltos o del posible desorden de la red. En las conclusiones de la sección se integra la información analizada.

En la sección de propiedades ópticas (sección 4.3), se presentan los ajustes de las brechas ópticas calculadas con la aproximación de Tauc. Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los modelos del conjunto B se presentan en el apéndice A.

## 4.1. Propiedades Topológicas

En esta sección se reúnen todas las características topológicas del conjunto B. En la primera parte de esta sección se presentan las estructuras de los modelos de  $p\text{-Si}$  y  $p\text{-Si:H}$  de este conjunto. En la segunda parte de esta sección se resumen en cuadros los porcentajes de enlaces sueltos por celda de simulación en los modelos de  $p\text{-Si}$  y el contenido de hidrógeno en los modelos de  $p\text{-Si:H}$ . También en la segunda parte de esta sección, se muestran las FDRs de los modelos de  $p\text{-Si}$  y  $p\text{-Si:H}$  y se indican en tablas las posiciones de sus dos primeros picos. Al final de la sección se condensan las observaciones topológicas del conjunto B.

### 4.1.1. Estructuras de los modelos

En las figuras 4.1 y 4.2 se presentan las estructuras de los modelos de  $p$ - $Si$  optimizado. En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran las estructuras de los modelos de  $p$ - $Si:H$  con sus átomos de  $Si$  en color naranja y sus átomos de hidrógeno en morado.

Hay que recordar que definimos que dos átomos de  $Si$  están enlazados si están separados por 2.95 Å como máximo. Mediante la visualización de la interfaz CERIU2 se colorean los átomos de  $Si$  en función del número de enlaces que tiene con sus vecinos. Los átomos de  $Si$  con 6 enlaces son de color blanco, si tienen 4 enlaces aparecen en color naranja, los átomos con 3 enlaces son de color verde, si tienen 2 enlaces son de color azul claro y si tienen 1 sólo enlace son de color violeta. Los átomos de  $Si$  que no tienen ningún enlace, es decir, que están asilados se indican en color rojo. Finalmente, los átomos de  $Si$  que tienen 5 enlaces (sobrecoordinación de 1 enlace) se colorean de azul oscuro.

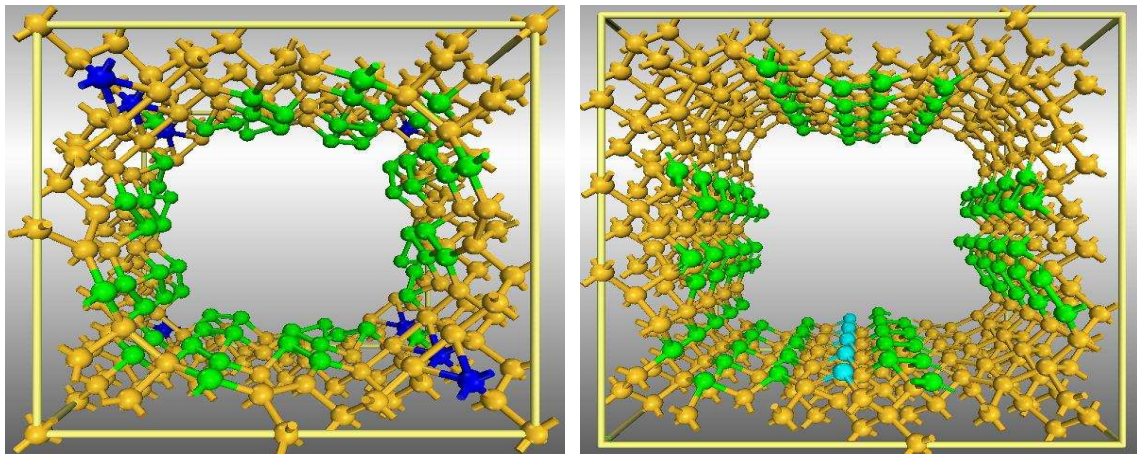
Por otra parte, de acuerdo a [69] la longitud del enlace H-H molecular es de 0.74 Å y la del enlace H-Si es de 1.48 Å. Nosotros hemos considerado una tolerancia para el enlace H-Si y H-H de 1.17 de modo que la separación máxima entre un átomo de  $Si$  y un átomo de  $H$  enlazados debe de ser de 1.73 Å y de 0.87 Å para dos átomos de hidrógeno enlazados.

### 4.1.2. Parámetros Topológicos

El cuadro 4.1 contiene algunos parámetros de los modelos del grupo B como son: volumen ocupado por los átomos de silicio en la celda de simulación ( $OV$ ), volumen vacío o libre en la celda de simulación ( $FV$ ), diámetro máximo del poro ( $d_{max}$ ), diámetro mínimo del poro ( $d_{min}$ ), espesor máximo del esqueleto de silicio ( $e_{max}$ ) y espesor mínimo del esqueleto de silicio ( $e_{min}$ ). Los valores de  $d_{max}$ ,  $d_{min}$ ,  $e_{max}$  y  $e_{min}$  se apreciaron, mientras que  $OV$  y  $FV$  se obtienen de la manipulación de algunas herramientas contenidas en la interfaz CERIU2.

El cuadro 4.2 contiene las posiciones (en Å) de los dos primeros picos de las FDRs de los modelos de  $p$ - $Si$  optimizado del conjunto B así como el porcentaje  $\tau$  de enlaces sueltos ( $ENLACES_s$ ) con respecto al total de enlaces ( $ENLACES_t$ ) por celda de simulación. En la figura 4.5 se reúnen las FDRs de los modelos de  $p$ - $Si$  del conjunto B.

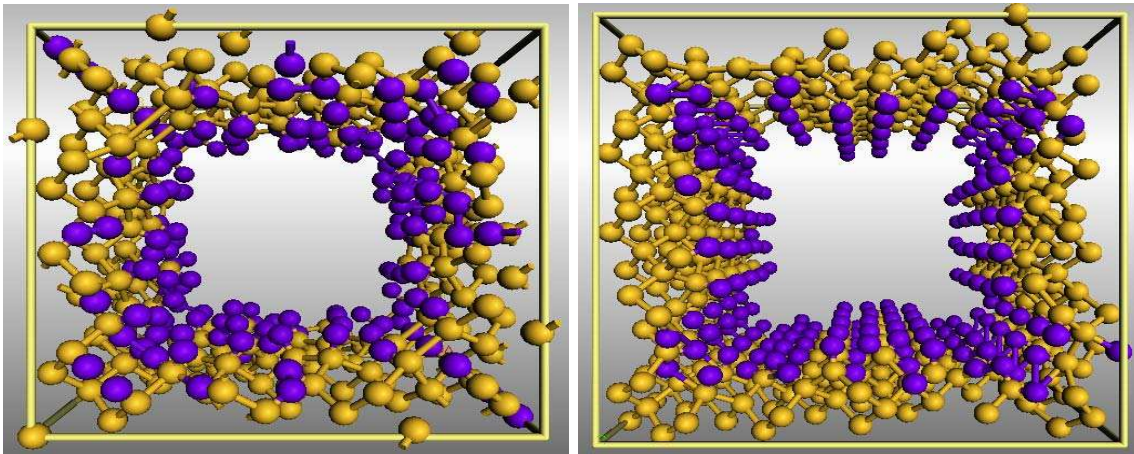
**Figura 4.1:** . Perspectivas de los modelos de *p-Si* optimizado con 32 y 108 átomos de *Si* (Los átomos en color blanco tienen 6 enlaces, los de color azul oscuro tienen 5 enlaces, los color naranja tienen 4 enlaces, los verdes 3, los azules 2, los violeta 1 y los rojos ninguno).



**Figura 4.2:** . Perspectivas de los modelos de *p-Si* optimizado con 256 y 500 átomos de *Si*. El código de color de los átomos de *Si*, es el mismo que el usado en la figura 4.1.



**Figura 4.3:** . Estructura de  $p\text{-Si:H}$  optimizado con 32 átomos de  $\text{Si}$  (en naranja) y 42 átomos de hidrógeno (en morado) (131.25 % de contenido de hidrógeno). Estructura de  $p\text{-Si:H}$  optimizado con 108 átomos de  $\text{Si}$  y 68 átomos de hidrógeno (62.96 % de contenido de hidrógeno).



**Figura 4.4:** . Estructura de  $p\text{-Si:H}$  optimizado con 256 átomos de  $\text{Si}$  y 153 átomos de hidrógeno (59.77 % de contenido de hidrógeno). Estructura de  $p\text{-Si:H}$  optimizado con 500 átomos de  $\text{Si}$  y 196 átomos de hidrógeno (39.20 % de contenido de hidrógeno). El código de color es el mismo que el de la figura 4.3.

Si bien estamos concientes de que requerimos generar modelos con mayor número de átomos de  $Si$  para poder opinar sobre la importancia del esqueleto en la cristalinidad de una muestra porosa nos enfrentamos a que el costo computacional, de aumentar el número de átomos de  $Si$  por celda de simulación es por el momento demasiado elevado. Sin embargo, los resultados presentados nos inclinan a pensar que conforme aumenta el número de átomos y por consecuencia el grueso del esqueleto, la posición del primer pico de las FDRs se acercará a la de una muestra cristalina coincidiendo en este punto con los resultados experimentales [4]. Es decir, parece ser que el  $p-Si$  puede ser cristalino aunque su porosidad sea del 50% siempre y cuando se trabaje con una gran número de átomos de silicio (lo cual es natural para cualquier muestra experimental) pero si se cuenta con pocos átomos la estructura del  $p-Si$  se deforma y está más cercana a la del silicio amorfo y poroso ( $ap-Si$ ) [71].

Otro estudio que se realizó (Figuras 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10) sobre las muestras del conjunto B fué el de determinar como cambiaba la posición del primer pico de la FDR para los átomos de silicio alejados del poro y los átomos de silicio que estaban sobre la superficie del poro. La forma en la que procedimos fué la siguiente:

1. Escogimos aquellos átomos de  $Si$  que se localizaban sobre la superficie interna del poro y les asignamos otra etiqueta, por ejemplo otra identidad de elemento químico.
2. Calculamos las FDRs parciales de la nueva estructura. Las posiciones de los primeros picos de las FDRs parciales nos indican las distancias más probables de enlace de los átomos de  $Si$  que se encuentran sobre la superficie interna del poro y, la de aquellos átomos que se encuentran alejados del poro.

Del análisis se concluyó que los átomos de silicio alejados del poro permanecían más cercanos entre ellos que los átomos de silicio que están sobre la superficie del poro. Para la muestra con 500 átomos de  $Si$ , varios de los átomos de silicio alejados del poro estaban separados a la distancia interatómica del silicio cristalino, es decir, no *sienten* la influencia del poro. Pensamos que aunque la porosidad sea del 50% o mayor, la cristalinidad de la muestra depende de un esqueleto robusto y que en las regiones cercanas a la superficie del poro se encuentran estructuras no cristalinas. Nuestros resultados se publicaron en [73].

En el cuadro 4.3 se reúnen las distancias interatómicas de las FDRs parciales de los modelos de  $p-Si:H$ . Las distancias están dadas en Å. Por otro lado queremos hacer notar que el contenido de átomos de hidrógeno en los modelos de  $p-Si:H$  disminuye

NOMBRE	$FV(\text{Å}^3)$	$OV(\text{Å}^3)$	$\frac{FV}{OV}$	$d_{max}(\text{Å})$	$d_{min}(\text{Å})$	$e_{max}(\text{Å})$	$e_{min}(\text{Å})$
pSi32	400.15	881.17	0.45	10.86	5.22	2.50	-
pSi108	1572.93	2751.52	0.57	16.29	11.68	4.29	-
pSi256	4033.98	6216.57	0.65	22.31	15.39	6.08	2.50
pSi500	8133.86	11886.76	0.68	30.90	18.48	6.30	2.50

**Cuadro 4.1:** . Volumen ocupado y vacío ( $OV$ ,  $FV$ ), diámetro máximo y mínimo del poro ( $d_{max}$ ,  $d_{min}$ ), espesor máximo y mínimo del esqueleto de  $Si$  ( $e_{max}$ ,  $e_{min}$ ) de los modelos de  $p-Si$  del conjunto B.

NOMBRE	ÁTOMOS de Si	$r_1$ Å	$r_2$ Å	$ENLACES_t$	$ENLACES_s$	$\tau$ (%)
pSi32	32	2.55	4.15	128	34	26.56
pSi108	108	2.45	4.05	432	110	25.46
pSi256	256	2.45	3.85	1024	204	19.92
pSi500	500	2.45	3.85	2000	280	14.00

**Cuadro 4.2:** . Posiciones  $r_1$  y  $r_2$  de las FDRs,  $ENLACES_t$  (enlaces totales),  $ENLACES_s$  (enlaces sueltos) y  $\tau$  (%) (porcentaje de enlaces sueltos respecto del total de enlaces en la celda de simulación) de los modelos de  $p-Si$  optimizado del conjunto B.

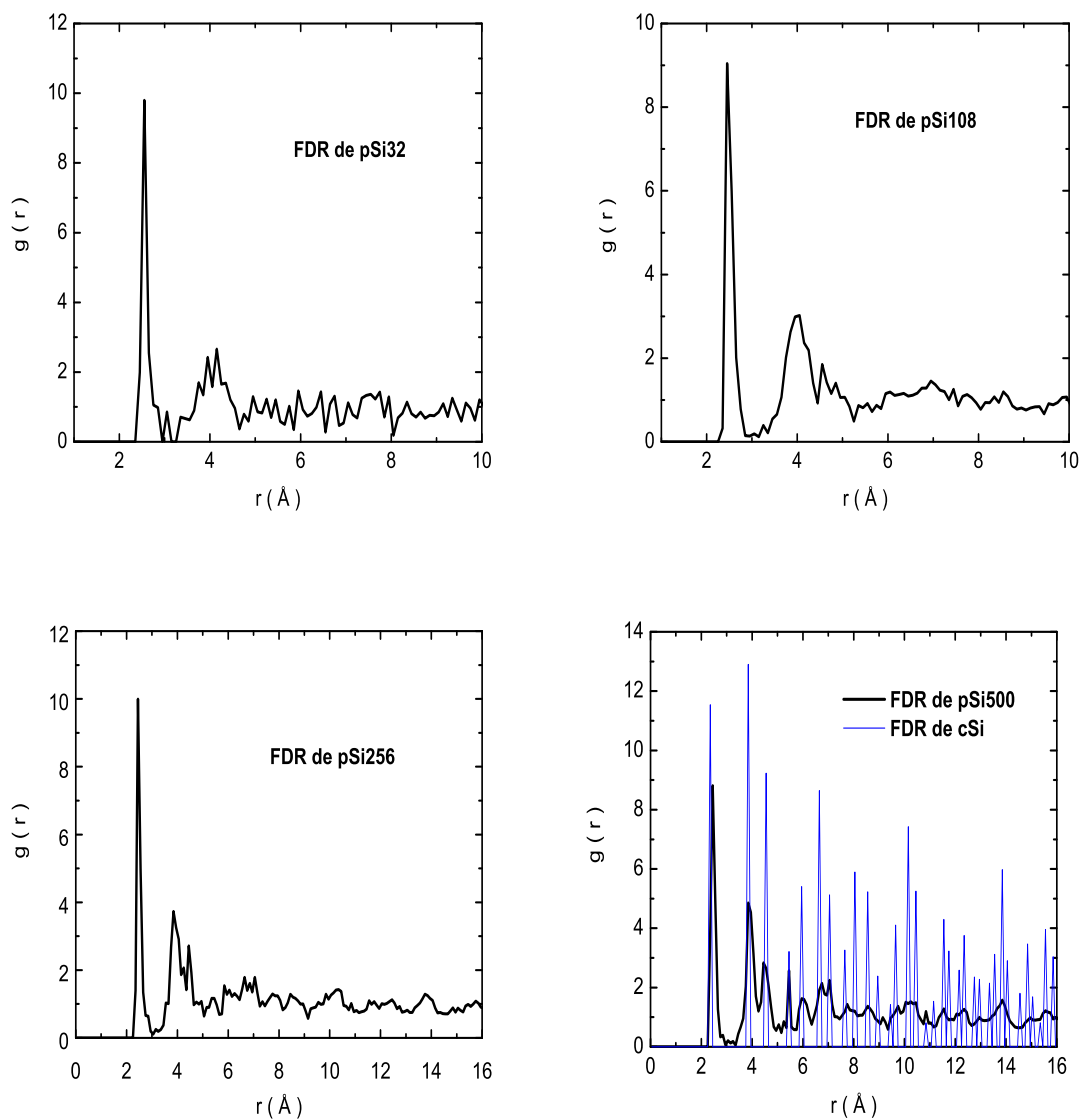
conforme aumenta el número de átomos de silicio por celda de simulación como puede verse en las figuras 4.3 y 4.4. Las FDRs de los modelos con hidrógeno ( $p-Si:H$ ) se presentan en la figura 4.11.

## OBSERVACIONES TOPOLÓGICAS.

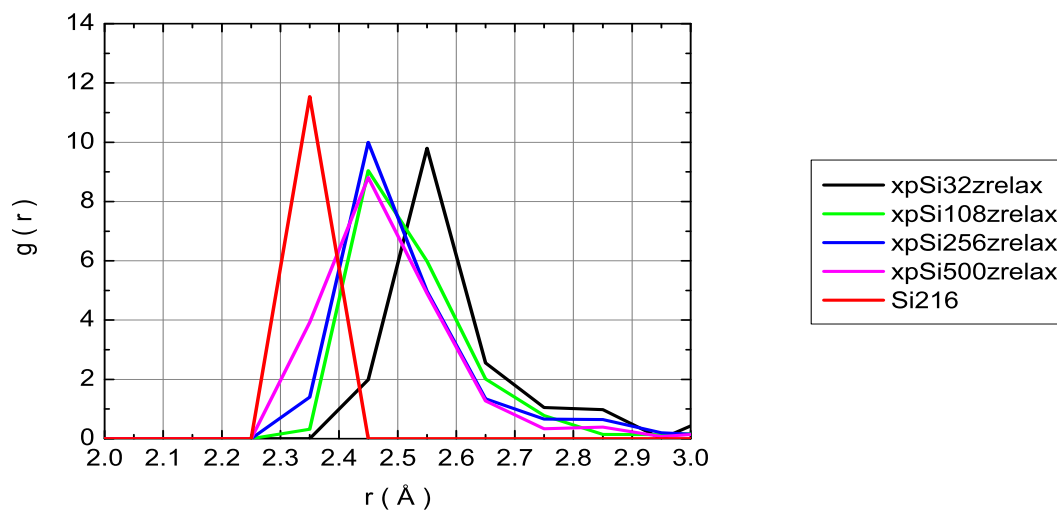
La FDR del modelo de  $p-Si$  con 32 átomos de  $Si$  presenta dos picos por debajo de

NOMBRE	FDR parcial H-H	FDR parcial Si-H	FDR parcial Si-Si
pSi32H42	1.35	1.45	2.55
pSi108H68	-	1.65	2.45
pSi256H153	-	1.65	2.45
pSi500H196	-	1.65	2.45

**Cuadro 4.3:** . En este cuadro se reúnen las posiciones de los primeros picos de las FDRs parciales H-H, H-Si y Si-Si de los modelos de  $p-Si:H$  del conjunto B. Las posiciones están dadas en Å.



**Figura 4.5:** . Función de distribución radial de las muestras de  $p$ -Si con 32, 108, 256 y 500 átomos de Si (curva color negro). La función de distribución radial del silicio cristalino ( $c$ -Si) aparece en color azul.

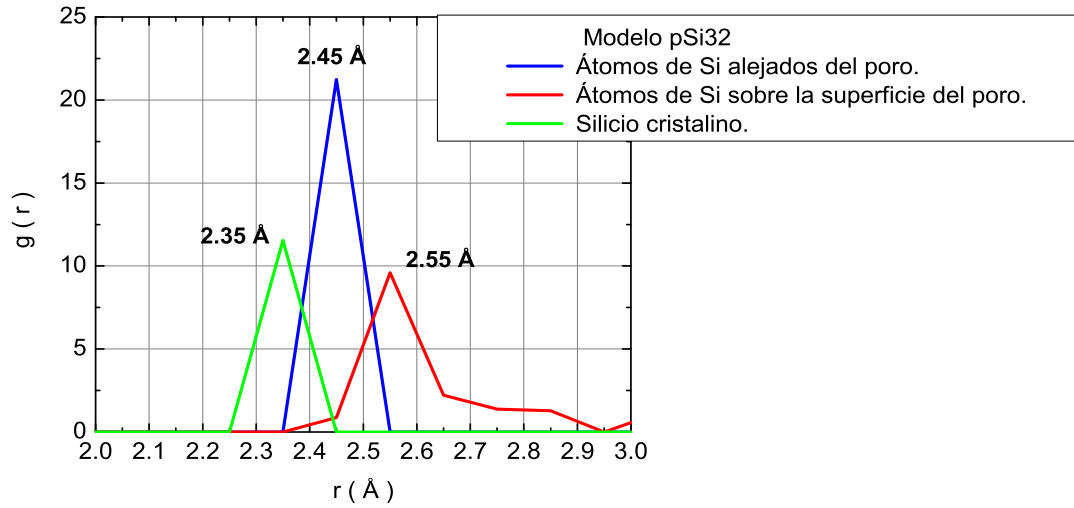


**Figura 4.6:** . Variación de la distancia interatómica de los modelos de *p-Si* optimizado del grupo B conforme el esqueleto de *Si* de la muestra se engrosa.

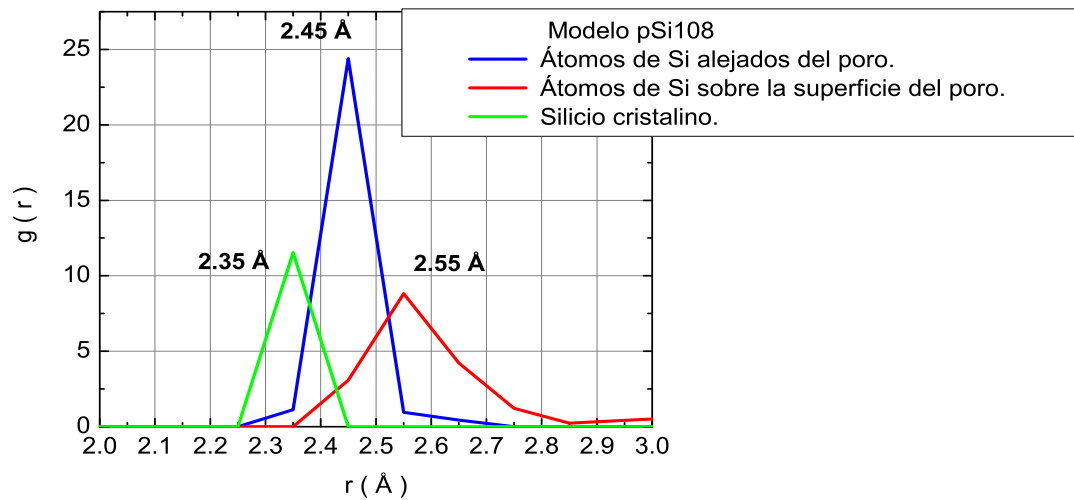
los 8 Å, mientras que la FDR de los modelos de *p-Si* con 108 y 256 átomos de *Si* presentan al menos tres picos cuando  $r < 8$  Å. Finalmente, la FDR del modelo de *p-Si* con 500 átomos de *Si* presenta una gran cantidad de picos a menos de 8 Å y es muy semejante a la FDR del silicio cristalino como se muestra en la figura 4.5. Podemos concluir de nuestras observaciones que los modelos de *p-Si* con 108 y 256 átomos de *Si* tienen características de la estructura del *a-Si*. Por otro lado, nos parece que el modelo de *p-Si* con 32 átomos de *Si* nos otorga muy poca información, debido a la baja cantidad de átomos considerados, para determinar si su estructura es amorfa.

De las FDRs presentadas en 4.5 y 4.6 podemos concluir que el esqueleto de silicio juega un papel fundamental en el grado de cristalinidad de los modelos. El esqueleto de silicio en el *p-Si* con 500 átomos de *Si* es más grueso que el esqueleto del modelo de *p-Si* con 32 átomos, por lo que la distancia interatómica entre los 500 átomos de silicio es de 2.45 Å y la de los 32 átomos es de 2.55 Å. Nuestros resultados son consistentes con los resultados de [4] pues los autores advierten que aún para porosidades de hasta el 80% el *p-Si* es cristalino.

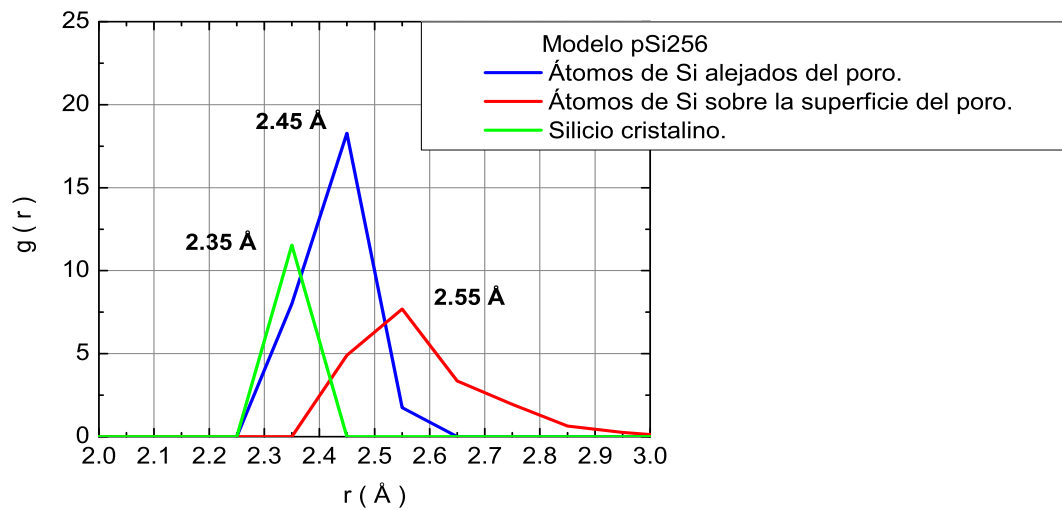
Por otra parte observamos en las figuras 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 que la distancia interatómica entre los átomos de *Si* varía en función de la localización de los átomos de *Si*



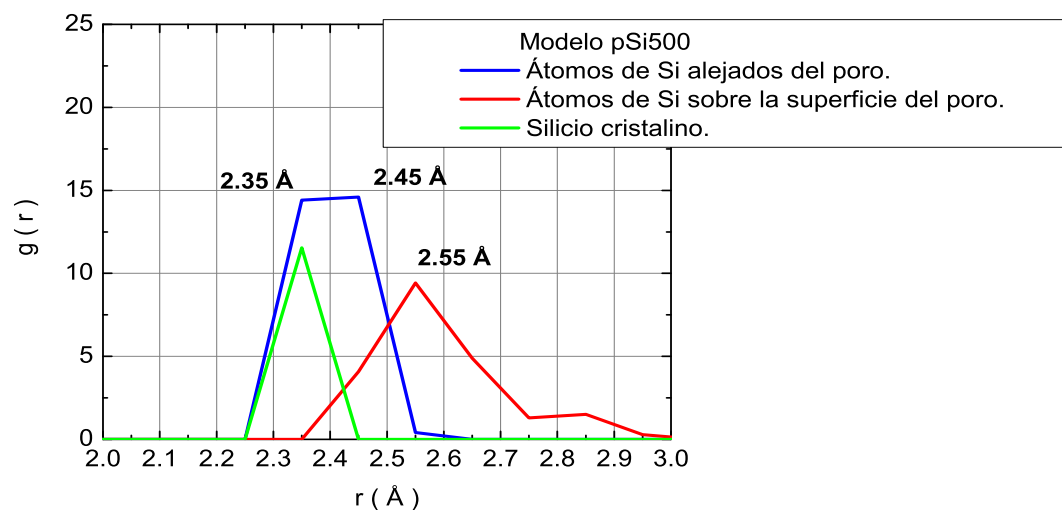
**Figura 4.7:** . Comportamiento de la distancia interatómica de los átomos de  $Si$  que se encuentran alejados del poro (curva azul) y sobre la superficie del poro (curva roja). Para el modelo de  $p-Si$  con 32 átomos de  $Si$ , el esqueleto es tan endeble que la mayoría de los átomos están separados por 2.55 Å. En verde colocamos el primer pico de la FDR del  $c-Si$ .



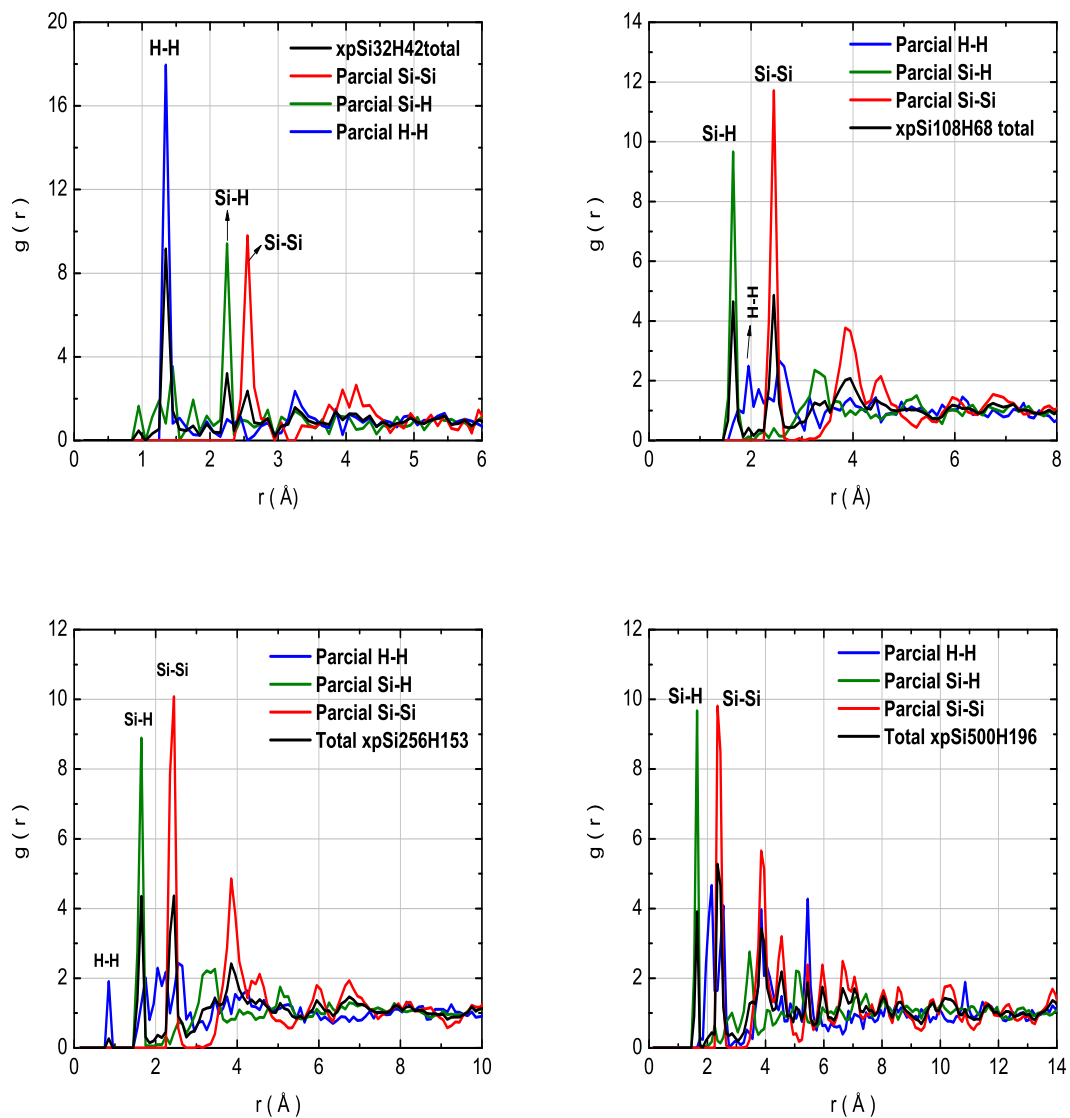
**Figura 4.8:** . Comportamiento de la distancia interatómica de los átomos de  $Si$  que se encuentran alejados del poro (curva azul) y sobre la superficie del poro (curva roja). Para el modelo de  $p-Si$  con 108 átomos de  $Si$ , los cambios en el esqueleto empiezan a observarse. En verde colocamos el primer pico de la FDR del  $c-Si$ .



**Figura 4.9:** . Comportamiento de la distancia interatómica de los átomos de *Si* que se encuentran alejados del poro (curva azul) y sobre la superficie del poro (curva roja). En esta muestra de *p-Si* optimizado con 256 átomos de *Si* se observa una tendencia a la cristalinidad por parte de los átomos de silicio que se encuentran alejados del poro. En verde colocamos el primer pico de la FDR del *c-Si*.



**Figura 4.10:** . Comportamiento de la distancia interatómica de los átomos de *Si* que se encuentran alejados del poro (curva azul) y sobre la superficie del poro (curva roja). En el modelo de *p-Si* optimizado con 500 átomos de *Si* ya se encuentran átomos de silicio que no sienten la influencia del poro y que por lo tanto están a una separación cristalina de 2.35 Å. En verde colocamos el primer pico de la FDR del *c-Si*.



**Figura 4.11:** FDRs de los modelos de  $p$ -Si:H optimizado. Las curvas negras son las FDRs totales, las rojas son las FDRs parciales  $Si - Si$ , las verdes son las FDRs parciales  $Si - H$  y las curvas azules son las FDRs parciales  $H - H$ .



respecto del poro. Esta conclusión resulta del estudio de las FDRs de los átomos de silicio sobre la superficie del poro y los que están alejados de éste en todos los modelos de  $p\text{-Si}$  del conjunto B. En el caso del modelo de  $p\text{-Si}$  con 32 átomos de  $\text{Si}$ , todos los átomos de silicio están sobre la superficie del poro por lo que todos *sienten* los efectos del poro. Por otro lado, en el modelo de  $p\text{-Si}$  con 500 átomos de  $\text{Si}$  podemos notar que los átomos que están sobre la superficie del poro están a 2.45 Å mientras que aquellos átomos alejados del poro se separan por 2.35 Å. Como se mencionó, nuestros resultados fueron publicados en [73].

Otro aspecto interesante que observamos en nuestros modelos de  $p\text{-Si}$  es que el porcentaje de enlaces sueltos disminuye conforme se tienen más átomos de silicio por celda de simulación, los datos se aprecian en el cuadro 4.2. Los defectos de coordinación son entonces más evidentes cuando se perfora una estructura con muy pocos átomos que cuando esto se hace en una muestra con muchos átomos. Pensamos que lo anterior se debe a que en una muestra como la de  $p\text{-Si}$  con 500 átomos de  $\text{Si}$ , los átomos están más cercanos entre sí y es más fácil que se de una reconstrucción de la superficie interna del poro después de una optimización geométrica del modelo.

La cantidad de átomos de hidrógeno que cada modelo de  $p\text{-Si:H}$  puede albergar está en función del número de enlaces sueltos que cada modelo de  $p\text{-Si}$  posee. Es por lo anterior que conforme aumenta el número de átomos de silicio en los modelos de  $p\text{-Si:H}$  menor es el número de átomos de hidrógeno que se tiene por celda de simulación.

## 4.2. Propiedades Electrónicas

En esta sección presentamos las densidades de estados, energías de Fermi, energías de los estados *HOMO* y *LUMO* así como la brecha electrónica de los modelos de  $p\text{-Si}$  optimizado y  $p\text{-Si:H}$  optimizado del conjunto B. La brecha electrónica de los modelos la definimos como el valor absoluto de la diferencia energética:  $\text{HOMO} - \text{LUMO}$ .

Las figuras 4.12 y 4.13 corresponden a las  $D(E)$  de nuestros modelos de  $p\text{-Si}$  optimizados (curvas negras) y a las  $D(E)$  de los modelos de  $p\text{-Si:H}$  (curvas azules). El cuadro 4.4 contiene las  $E_f$ , estados HOMO y LUMO (en  $eV$ ). El cuadro 4.5 contiene los parámetros electrónicos de los modelos de  $p\text{-Si:H}$ .

NOMBRE	ÁTOMOS de Si	$E_f$	HOMO	LUMO	HOMO – LUMO
pSi32	32	-5.67	-5.67	-5.47	0.20
pSi108	108	-5.63	-5.63	-5.39	0.24
pSi256	256	-5.58	-5.58	-5.51	0.07
pSi500	500	-5.71	-5.71	-5.65	0.06

**Cuadro 4.4:** . Valores de la energía de Fermi ( $E_f$ ), orbital molecular ocupado más alto (HOMO), orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) y valor absoluto de la diferencia  $HOMO - LUMO$  de los modelos de  $p-Si$  optimizado del conjunto B. Todas las energías están dadas en  $eV$ .

NOMBRE	ÁTOMOS de $Si$	$E_f$	HOMO	LUMO	HOMO – LUMO
pSi32H42	32	-5.73	-5.73	-5.10	0.63
pSi108H68	108	-6.18	-6.18	-5.12	1.06
pSi256H153	256	-6.10	-6.10	-4.98	1.12
pSi500H196	500	-5.71	-5.71	-5.15	0.56

**Cuadro 4.5:** . Valores de la energía de Fermi ( $E_f$ ), orbital molecular ocupado más alto (HOMO), orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) y valor absoluto de la diferencia  $HOMO - LUMO$  de los modelos de  $p-Si:H$  optimizado del conjunto B. Todas las energías están dadas en  $eV$ .

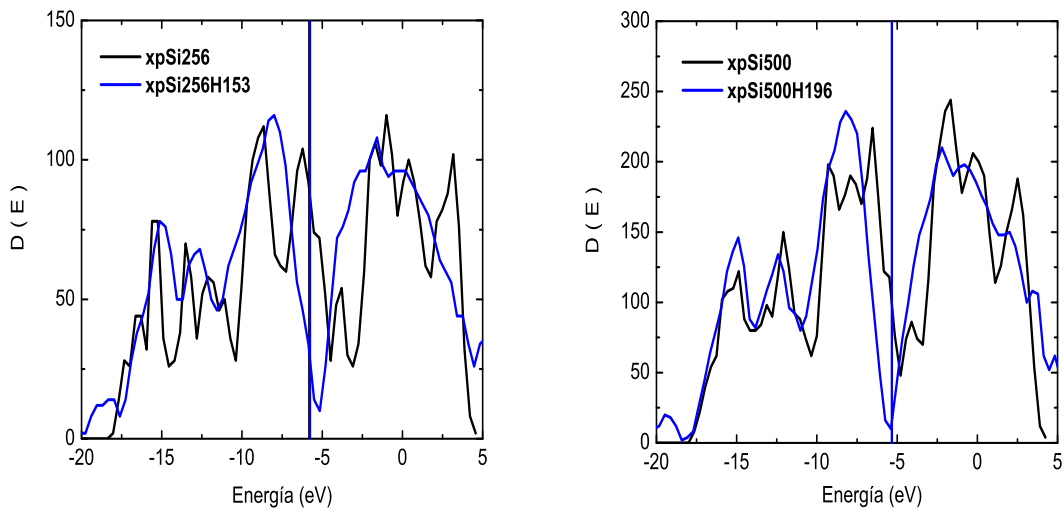
En las figuras 4.12 y 4.13 presentamos las densidades de estados de los modelos de  $p-Si:H$  con 32, 108, 256 y 500 átomos de silicio y 42, 68, 153 y 196 átomos de hidrógeno respectivamente. Las densidades de estados de los modelos de  $p-Si:H$  son las curvas azules y las de los modelos de  $p-Si$  son las curvas negras.

## OBSERVACIONES ELECTRÓNICAS.

En las figuras 4.12 y 4.13 se aprecia la comparación entre las densidades de estado de los modelos de  $p-Si$  y las de los modelos de  $p-Si:H$ . En estas gráficas también se aprecian los enlaces sueltos en la brecha y es notorio como disminuye la presencia de estos enlaces conforme el número de átomos de silicio aumenta en la celda de simulación. En las figuras mencionadas también es claro el papel del hidrógeno en las brechas electrónicas.

En los cuadros 4.4 y 4.5 presentamos las energías de Fermi, las energías HOMO, LUMO y el valor absoluto de la diferencia  $HOMO - LUMO$  para los modelos de  $p-Si$  y  $p-Si:H$ . Analizando el cuadro 4.4 notamos que el valor absoluto de la diferencia

**Figura 4.12:** . Densidades de estado de los modelos de  $p\text{-Si:H}$  con 32 y 108 átomos de silicio y 42 y 68 de hidrógeno respectivamente. La curva azul es la  $D(E)$  de los modelos de  $p\text{-Si:H}$  y la negra la de los modelos de  $p\text{-Si}$ .



**Figura 4.13:** . Densidades de estado de los modelos de  $p\text{-Si:H}$  con 256 y 500 átomos de silicio y 153 y 196 átomos de hidrógeno respectivamente. La curva azul es la  $D(E)$  de los modelos de  $p\text{-Si:H}$  y la negra la de los modelos de  $p\text{-Si}$ .

$HOMO - LUMO$  es de  $0.20 eV$  para el modelo de  $p-Si$  con 32 átomos de  $Si$ , que aumenta a  $0.24 eV$  para el modelo con 108 átomos, y que desciende de forma abrupta a  $0.07$  y  $0.06 eV$  para los modelos con 256 y 500 átomos respectivamente. Observamos de el cuadro 4.5 que las diferencias  $HOMO - LUMO$  de los modelos de  $p-Si:H$  no siguen un patrón pues la brecha electrónica es de  $0.56$  y  $0.63 eV$  para los modelos con 500 y 32 átomos de  $Si$  respectivamente, mientras que los modelos intermedios de  $p-Si:H$  con 108 y 256 átomos de  $Si$  tienen una brecha electrónica de  $1.06$  y  $1.12 eV$  respectivamente. Consecuentemente la divergencia entre las brechas electrónicas se minimiza entre los modelos de  $p-Si$  y  $p-Si:H$  con 32 y 500 átomos y se agudiza entre los modelos de  $p-Si$  y  $p-Si:H$  con 108 y 256 átomos de  $Si$ .

A diferencia del comportamiento de las brechas electrónicas de los modelos de  $p-Si$  optimizado del conjunto A, en las brechas electrónicas de los modelos de  $p-Si$  optimizado del conjunto B, no es posible observar una tendencia en función del grueso de su esqueleto de silicio. Al igual que en el conjunto A, el hidrógeno contribuye a incrementar la brecha electrónica sin embargo, el porcentaje de hidrógeno por celda de simulación parece no ser un factor tal que induzca un patrón en las brechas electrónicas de los modelos de  $p-Si:H$  del conjunto B. No sabemos como explicar las discrepancias entre los comportamientos de las brechas electrónicas del conjunto B con respecto a las del conjunto A.

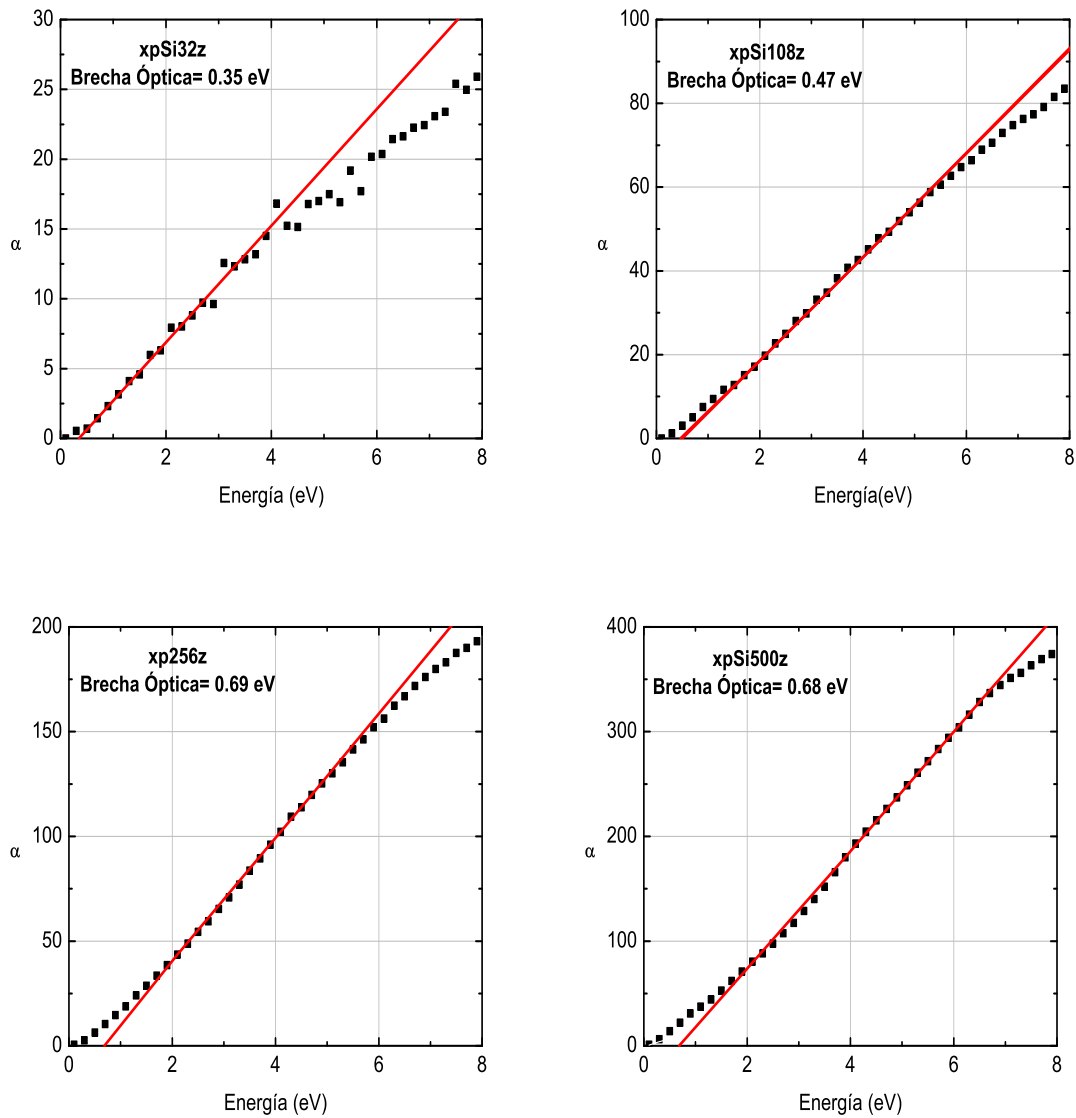
### 4.3. Propiedades Ópticas

En esta sección presentamos las brechas ópticas ( $E_v$ ) calculadas con la aproximación de Tauc. Los espectros de PL del conjunto B calculados con el programa HISTOGRAMAS.f y EDOXEDO.f se reúnen en el apéndice A.

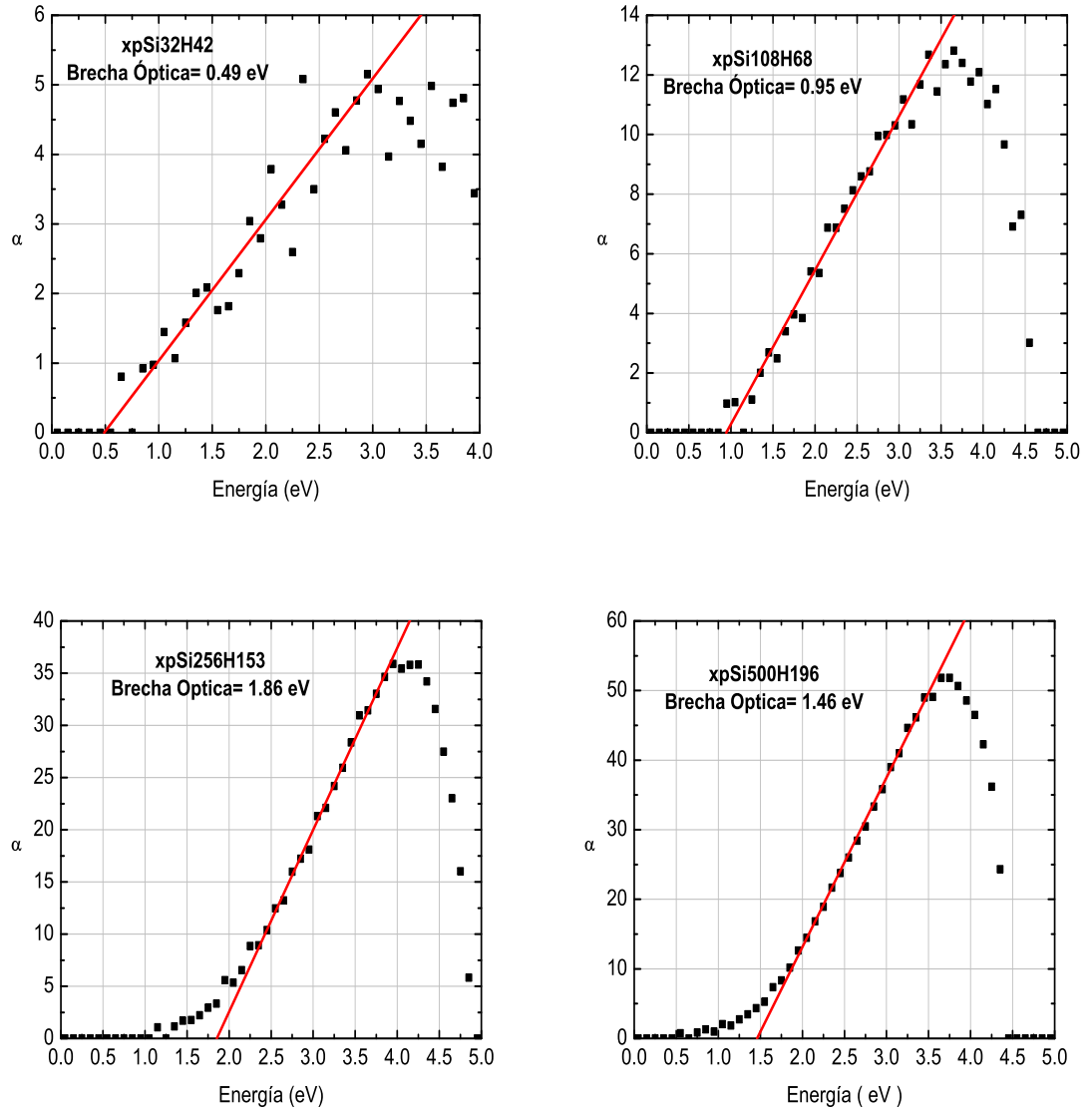
En la figura 4.14 encontrará las brechas ópticas de los modelos de  $p-Si$  y en el cuadro 4.6 se muestran los parámetros considerados para el ajuste de la brecha óptica según la aproximación de Tauc. En la figura 4.15 encontrará las brechas ópticas de los modelos de  $p-Si:H$  y en el cuadro 4.7 se muestran sus parámetros de ajuste.

#### OBSERVACIONES ÓPTICAS.

Como ya lo hemos mencionado, el cálculo de la brecha electrónica de los materiales



**Figura 4.14:** . Ajustes (por la aproximación de Tauc) de las brechas ópticas de los modelos de *p-Si* optimizado del conjunto B.



**Figura 4.15:** . Ajustes (por la aproximación de Tauc) de las brechas ópticas de los modelos de *p-Si:H* optimizado del conjunto B.

NOMBRE	$BRECHA(eV)$	$SD$	$N$	$\pm$
pSi32	0.35	0.56	15	0.13
pSi108	0.47	0.46	14	0.15
pSi256	0.69	0.86	14	0.28
pSi500	0.68	0.68	14	0.22

**Cuadro 4.6:** . Criterios del ajuste lineal con el que se calcularon las brechas ópticas de los modelos de  $p-Si$  del conjunto B.  $SD$  es la desviación estándar,  $N$  el número de puntos ajustados por la recta y  $\pm$  es el error en la pendiente de la recta ajustada.

NOMBRE	$BRECHA(eV)$	$SD$	$N$	$\pm$
pSi32H42	0.49	0.35	17	0.17
pSi108H68	0.95	0.52	26	0.14
pSi256H153	1.86	0.58	17	0.29
pSi500H196	1.46	0.56	17	0.27

**Cuadro 4.7:** . Criterios del ajuste lineal con el que se calcularon las brechas ópticas de los modelos de  $p-Si:H$  del conjunto B.

amorfos es complicado por lo que se requiere de otra herramienta para la aproximación de dicho valor. Hemos usado la aproximación de Tauc para obtener la brecha óptica de los modelos de  $p-Si$  y  $p-Si:H$  del conjunto B y así tener una idea sobre las propiedades ópticas de estos materiales que no fueron posibles de deducir de su comportamiento electrónico.

En el cuadro 4.6 observamos que las brechas ópticas de los modelos de  $p-Si$  aumentan conforme mayor es el número de átomos de  $Si$  por celda de simulación. El modelo de  $p-Si$  optimizado con 32 átomos de  $Si$  posee una  $E_v$  de 0.35 eV mientras que el modelo de  $p-Si$  optimizado con 500 átomos tiene una  $E_v$  de 0.68 eV. El comportamiento de las brechas ópticas se ratifica en los modelos de  $p-Si:H$  de este conjunto. En el cuadro 4.7 notamos que la  $E_v$  del modelo de  $p-Si:H$  con 32 átomos de  $Si$  es de 0.49 eV, y para el modelo de  $p-Si:H$  con 500 átomos de  $Si$  es de 1.46 eV. Entonces, la brecha óptica de los modelos del conjunto B aumenta conforme se incrementa su esqueleto de silicio.

Por otra parte, el hidrógeno incrementa las brechas ópticas de las estructuras del conjunto B. La estructura de  $p-Si:H$  con 256 átomos de  $Si$  presenta el mayor incremento (1.17 eV) en su brecha óptica respecto de la brecha óptica de su estructura de  $p-Si$  optimizado. La brecha óptica del modelo de  $p-Si:H$  con 32 átomos de  $Si$  presenta el menor incremento de su brecha óptica (0.14 eV) respecto a la brecha óptica de su

estructura de  $p$ -Si.



# Capítulo 5

## Resultados del Conjunto C

En este conjunto usted encontrará modelos que responden a varias de nuestras inquietudes sobre el  $p\text{-Si}$  y carbono poroso ( $p\text{-C}$ ) pero dado que el tiempo del proyecto es limitado, hicimos un análisis superficial de la mayoría de los modelos que se presentan en este capítulo, aunque en algunos casos el análisis fué lo suficientemente bueno como para publicar nuestros resultados.

El conjunto C está conformado por 2 modelos de  $p\text{-Si}$  de baja densidad, 2 modelos de  $p\text{-Si:H}$ , 2 modelos de carbono poroso ( $p\text{-C}$ ) de 50 % de porosidad y 2 modelos de carbono poroso con hidrógeno ( $p\text{-C:H}$ ).

El conjunto C también contiene 4 modelos de  $p\text{-Si}$  con 107 átomos en los que el poro principal se cavó al azar, de arista a arista, a lo largo de la diagonal principal, y de lado a lado. Todos los modelos tienen 50 % de porosidad.

La creación de los modelos de este conjunto responde a las siguientes inquietudes:

1. El motivo por el cual se generaron los modelos de  $p\text{-Si}$  y  $p\text{-Si:H}$  fué para calcular la diferencia energética entre una estructura de  $p\text{-Si}$  y de  $p\text{-Si:H}$  y así determinar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Simultáneamente con la creación de los modelos de  $p\text{-Si}$  y  $p\text{-Si:H}$  se generaron los modelos de  $p\text{-C}$  y  $p\text{-C:H}$ . El objetivo fué el de comparar la capacidad del  $p\text{-Si}$  para almacenar hidrógeno con los resultados obtenidos para el  $p\text{-C}$  y  $p\text{-C:H}$  ya que este último es conocido por su uso como filtro de numerosas moléculas incluyendo la del hidrógeno. A pesar de realizarse los estudios y la construcción de los modelos de  $p\text{-Si}$ ,  $p\text{-Si:H}$ ,  $p\text{-C}$  y  $p\text{-C:H}$  los resultados que se publicaron en el marco del



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.

ICANS21 fueron los de los modelos de  $p-C$  y  $p-C:H$ .

2. Los modelos de  $p-Si$  con 107 átomos cuyos poros se cavaron en distintas direcciones y formas fueron construidos para estudiar la influencia de la dirección y forma de los poros en la estructura del  $p-Si$ . Todos los modelos de  $p-Si$  antes mencionados tienen una porosidad del 50%. Se calcularon las FDRs de los modelos de  $p-Si$  mencionados y también se hizo un cálculo de la energía total por átomo para cada una de las estructuras con el afán de distinguir algún indicio de crecimiento preferencial de los poros en alguna dirección.

## 5.1. Almacenamiento de hidrógeno en el $p-C:H$ y $p-Si:H$

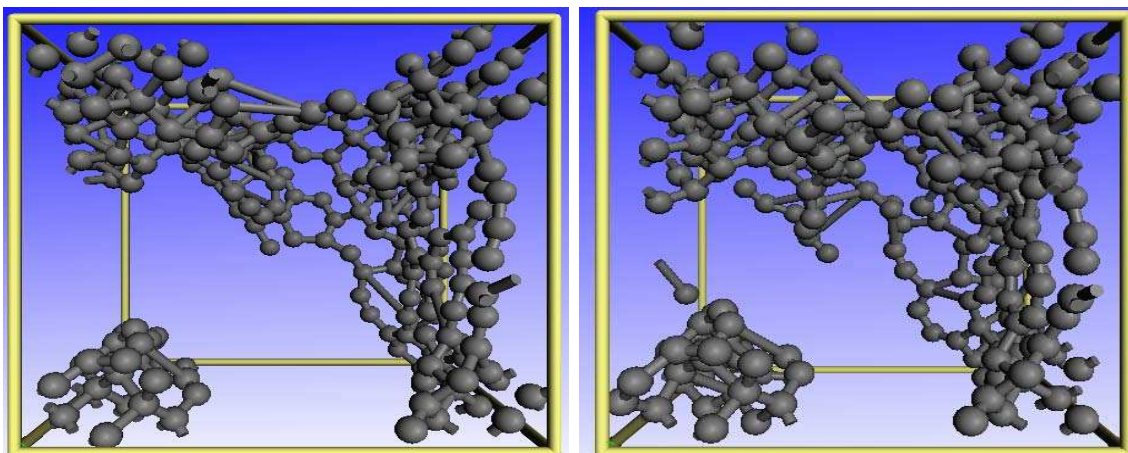
En esta sección presentamos los modelos de  $p-Si:H$  y  $p-C:H$  para conocer sus diferentes capacidades de almacenamiento de hidrógeno.

Primeramente presentamos los modelos de  $p-C$  (figura 5.1) y de los modelos de  $p-Si$  (figura 5.2). Todos los modelos, tanto de  $p-C$  como de  $p-Si$  tienen una porosidad del 50%. La densidad del modelo  $p-C$  *diamante* es la mitad de la densidad del diamante mientras que la densidad del modelo  $p-C$  *grafito* es la mitad de la densidad del grafito. De igual modo, la densidad del modelo  $p-Si$  *cristalino* es la mitad de la densidad del  $Si$  cristalino. La densidad del modelo  $p-Si$  *artificial* se construyó a partir de la densidad de los tres modelos mencionados anteriormente.

En el cuadro 5.1 se resumen algunas de las características de los modelos de  $p-C$  y  $p-C:H$ . En el cuadro 5.2 encontrará la información equivalente de los modelos de  $p-Si$  y  $p-Si:H$ . En el cuadro 5.3 se presentan los parámetros que se usaron en la optimización de sus geometrías.

Los modelos de  $p-C$  y  $p-Si$  se generaron con el siguiente método:

1. Se parte de una supercelda de 512 átomos.
2. Se eliminan 256 átomos cavando un poro.



**Figura 5.1:** . (a) Modelo de *p-C* con 256 átomos, 50 % de porosidad y una densidad de la mitad de la densidad del grafito. (b) Modelo de *p-C* con 256 átomos, 50 % de porosidad y una densidad de la mitad de la densidad del diamante. La geometría de ambas estructuras está optimizada.

Parámetro	p-C diamante	p-C grafito	p-C:H diamante	p-C:H grafito
Densidad ( $\frac{g}{cm^3}$ )	1.75	1.31	1.91	1.42
Átomos (C,H)	256	256	256,266	256,266
Arista (Å)	14.26	15.73	14.26	15.73
Porosidad (%)	50	50	45.43	45.38

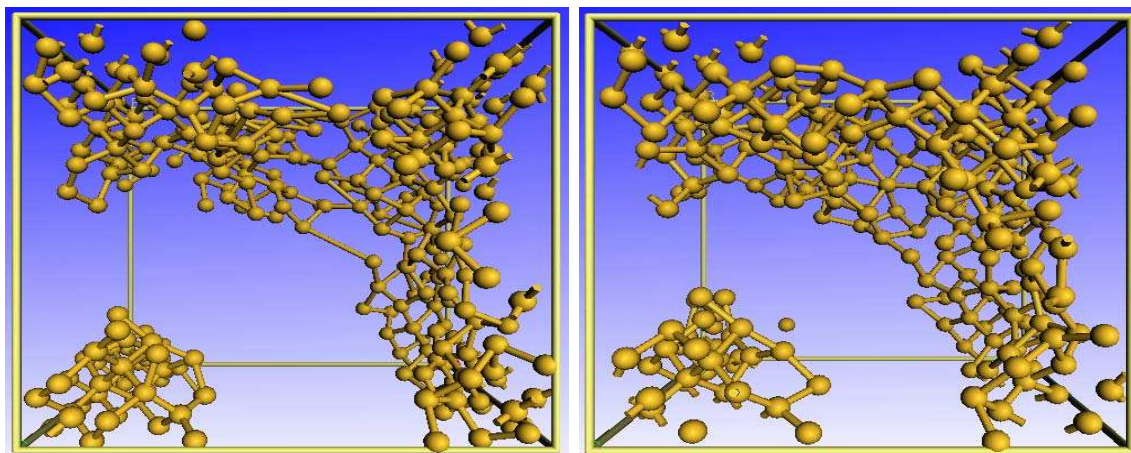
**Cuadro 5.1:** . Parámetros de los modelos de *p-C* y *p-C:H*.

Parámetro	p-Si cristalino	p-Si artificial	p-Si:H cristalino	p-Si:H artificial
Densidad ( $\frac{g}{cm^3}$ )	1.16	0.86	1.20	0.90
Átomos (C,H)	256	256	256,266	256,266
Arista (Å)	21.72	23.96	21.72	23.96
Porosidad (%)	50.64	63.40	48.94	61.70

**Cuadro 5.2:** . Parámetros de los modelos de *p-Si* y *p-Si:H*.

Parámetro	Modelos con C	Modelos con Si
Radio de corte(Å)	3	5
Coraza	Completa	Completa
Orbitales	Estandar	Mínimos
Densidad	Estandar	Mínima
Malla de Integración	Burda	Burda

**Cuadro 5.3:** . Parámetros usados en la optimización de la geometría de los modelos de  $p-C$ ,  $p-C:H$ ,  $p-Si$  y  $p-Si:H$ .



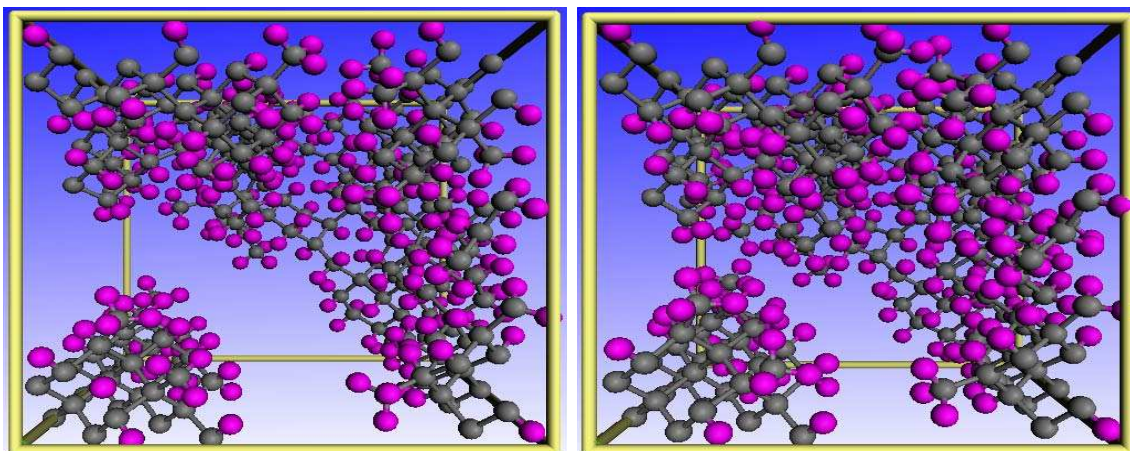
**Figura 5.2:** . (a) Modelo de  $p-Si$  con 256 átomos, 50 % de porosidad y una densidad artificial. (b) Modelo de  $p-Si$  con 256 átomos, 50 % de porosidad y una densidad de la mitad de la densidad del silicio cristalino. Ambas estructuras poseen una geometría optimizada.

3. Se optimiza la geometría del modelo con el código FAST STRUCTURE.
4. Se obtiene su FDR mediante la interfaz CERIU2.

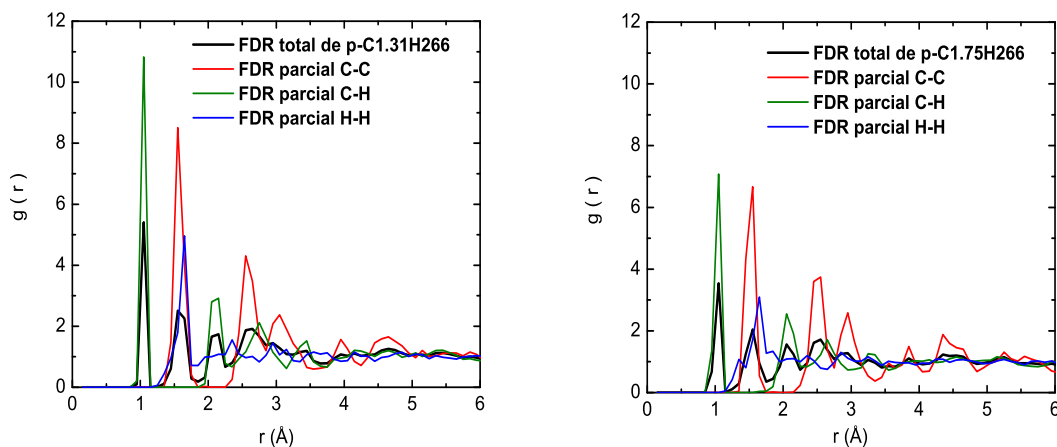
A continuación se describe como se analizaron los modelos de  $p-C:H$  con el objeto de calcular su capacidad de almacenamiento de hidrógeno. También se presentan los modelos de  $p-Si:H$  construidos con el mismo fin.:

1. Se pasiva con hidrógeno los enlaces sueltos del  $p-C$  para generar el  $p-C:H$  y se optimiza su geometría en FAST STRUCTURE. Este modelo se usa posteriormente en DMOL3 para obtener el valor de su energía total.

**Figura 5.3:** Modelos de  $p\text{-Si:H}$  con 256 átomos de  $\text{Si}$  (naranja) y 266 átomos de hidrógeno (blanco). El primer modelo de  $p\text{-Si:H}$  es aquel al que hemos nombrado  $p\text{-Si artificial}$  y el segundo es el  $p\text{-Si cristalino}$ . Ambas estructuras están optimizadas geoméricamente.



**Figura 5.4:** Modelos de  $p\text{-C:H}$ . El modelo de la izquierda inició con el 50 % de la densidad del grafito y el modelo de la derecha con el 50 % de la densidad del diamante. Los átomos de carbono aparecen en color gris oscuro y los de hidrógeno en color morado. Las dos estructuras están optimizadas geoméricamente.



**Figura 5.5:** Funciones de distribución radial total y parciales del modelo de  $p\text{-}C:H$  con (a) una densidad de  $1.42 \frac{g}{cm^3}$  y, (b) una densidad de  $1.91 \frac{g}{cm^3}$ .

2. Se realiza una optimización geométrica con DMOL3 del modelo de  $p\text{-}C:H$  mencionado anteriormente.
3. Se aplica un single point energy con DMOL3 al modelo de  $p\text{-}C:H$  para obtener su energía total.
4. Se calcula la energía total, con un proceso de single point energy en DMOL3, de la estructura de  $p\text{-}C:H$  sin considerar los átomos de hidrógeno.
5. Se calcula la energía total, con un proceso de single point energy en DMOL3, de la estructura de  $p\text{-}C:H$  sin considerar los átomos de carbono.
6. Se comparan las energías totales por átomo de las estructuras de  $p\text{-}C:H$ .
7. Se calcula la longitud del enlace C-H para determinar cual es el proceso de adsorción de hidrógeno que predomina en la estructura del  $p\text{-}C:H$ .

En el cuadro 5.4 se presentan los parámetros de la optimización geométrica realizada con DMOL3. El cuadro 5.5 contiene los parámetros usados en el proceso de single point energy de DMOL3. En el cuadro 5.6 se resumen los valores de las energías totales de las estructuras  $p\text{-}C$  *diamante* y  $p\text{-}C$  *grafito*. En las figuras 5.4 usted podrá visualizar los modelos de  $p\text{-}C:H$  y en la figura 5.5 encontrará las funciones de distribución radial de los modelos de  $p\text{-}C:H$ .



Parámetro	Opción
Base	mínima para H, DN para C
Convergencia	Media
Coraza	completa
Espín	Sin restricción
Expansión Multipolar	Octupolo
Funcional	VWN
Malla de integración	Burda
Ocupación	Fermi
Radio de corte (Å)	3.5

**Cuadro 5.4:** . Parámetros de la optimización geométrica en DMOL3 de los modelos de *p-C:H*.

Parámetro	Opción
Base	Mínima para H, Estandar para C
Coraza	Completa
Densidad	Mínima para H, Estandar para C
Funcional	VWN
Malla de Integración	Media
Ocupación	Fermi
Radio de corte (Å)	3

**Cuadro 5.5:** .Parámetros del proceso de single point energy aplicado a los modelos de *p-C:H* con DMOL3.

ENERGÍA TOTAL(Ha)	p-C:H diamante	p-C:H grafito
Estructura p-C:H	9825.24	9825.42
Estructura sin H	9658.99	9657.17
Estructura sin C	139.43	137.93
Diferencias de energías	26.82	30.33

**Cuadro 5.6:** .Valores de las energías totales de los modelos de *p-C:H*.



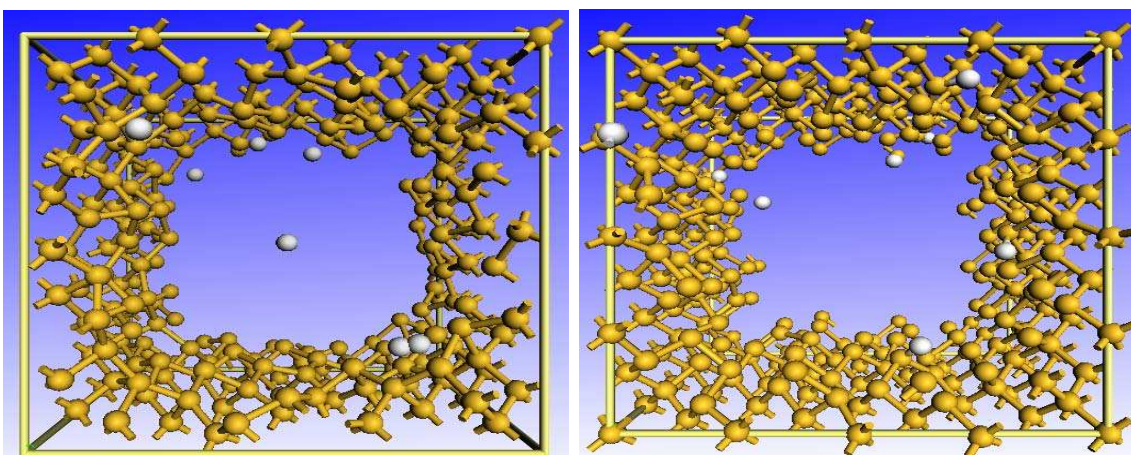
Las energías de enlace se obtuvieron dividiendo la diferencia de energías que aparecen en el cuadro 5.6 sobre el total de átomos de hidrógeno (266) por estructura. La energía de enlace para el modelo *p-C diamante* es de 2.74 eV y para el modelo *p-C grafito* es de 3.10 eV. De acuerdo a la longitud del enlace entre los átomos de hidrógeno y los de carbono en los modelos de *p-C:H*, se concluyó que los átomos de hidrógeno se adsorben por el carbono por fisiorción. Los resultados presentados fueron publicados en el 2006 y los puede consultar en [74].

Idealmente se debió de aplicar el mismo análisis de energías usado para los modelos de *p-C:H* sobre los modelos de *p-Si:H* de la figura 5.3, sin embargo no se hizo y sí se crearon otros modelos de *p-Si:H* que se analizaron de manera distinta a la que se usó para los modelos de *p-C:H*. De manera simultánea al estudio que se hizo del *p-C:H* se construyó un modelo de *p-Si* con  $H_2$  pues nuestra motivación era también la de estudiar la capacidad del *p-Si* para almacenar hidrógeno.

Con el objetivo de estudiar si el silicio podía funcionar como un adsorbente de hidrógeno, se construyó un modelo (al que llamaremos *p-Si:4H*) de *p-Si* con 256 átomos de silicio y 4 moléculas de hidrógeno distribuidas en el interior del poro. El modelo *p-Si:4H* tiene una densidad de  $1.17 \frac{g}{cm^3}$ , es decir, del 50.21 % de la densidad del silicio cristalino. El poro de este modelo se cavó a lo largo del eje Z y su superficie interna es muy regular (ver figura 5.6). Una vez contruido el modelo se optimizó su geometría (ver parámetros en el cuadro 5.3).

Durante el proceso de optimización de la geometría del modelo *p-Si:4H* se observó que las moléculas de hidrógeno se rompían y que los átomos de hidrógeno que estaban cerca (menos de 3 Å) de la superficie del poro se acercaban cada vez más a los átomos de silicio superficiales, pero aquellos átomos de hidrógeno que estaban justo en el centro del poro tendían a permanecer ahí. Al final de la optimización geométrica dos átomos de hidrógeno se encontraron a 1.6 Å de los átomos superficiales de silicio. Considerando que la distancia de enlace Si-H es de 1.48 Å [69] se pensó que con el fin de que los átomos de silicio adsorbieran hidrógeno se podía optar por alguna de las siguientes acciones:

1. Generar un modelo en el que las moléculas de hidrógeno estuviesen a menos de 3 Å de la superficie interna del poro de silicio.
2. Otorgarle energía al modelo *p-Si:4H* para permitir que las moléculas de hidrógeno y los átomos de silicio se movieran con mayor libertad y así promover la adsorción del hidrógeno por átomos superficiales de silicio.



**Figura 5.6:** .El modelo de la izquierda es la estructura final de  $p\text{-Si:4H}$  después de optimizar su geometría, mientras que el modelo de la derecha es la estructura final del mismo modelo pero después de someterlo a un proceso de dinámica molecular. Los átomos de  $Si$  aparecen en naranja y los de hidrógeno en blanco.

Parámetro	Opción
Proceso	Simulated Annealing
Base	Mínima
Coraza	Full
$\delta_t$ (fs)	1.85
Densidad	Mínima
Radio de corte ( $\text{Å}$ )	5
Método	Temperatura (K)
NVT 100 pasos	300
Fusión 1 paso	0 a 300
Templado 1 paso	300 a 0

**Cuadro 5.7:** .Parámetros de  $p\text{-Si:4H}$  en el proceso de dinámica molecular.

Se optó por otorgarle más energía al modelo  $p\text{-Si:4H}$  aplicando un proceso de dinámica molecular a una temperatura de 300 K. Los parámetros simulacionales se resumen en el cuadro 5.7. Después de aplicar el proceso de dinámica molecular descrito se observó que todas las moléculas de hidrógeno se rompieron y que 6 de los 8 átomos de hidrógeno se enlazaron con los átomos de silicio que estaban sobre la superficie interna del poro.

CONCLUSIONES. De los estudios presentados sobre el almacenamiento de hidrógeno

en el  $p\text{-}C:H$  concluimos que este material podría ser usado efectivamente y que además la fisisorción es el fenómeno que predomina en la adsorción del hidrógeno por el  $p\text{-}C$ .

Por otro lado, con respecto al estudio realizado en el modelo  $p\text{-}Si:4H$  sólo podemos suponer que la energía otorgada al modelo mediante la dinámica molecular fué suficiente para relajar la estructura de silicio, pues la distancia interatómica entre  $Si$  pasa de 2.35 a 2.45 Å además de romper todas la moléculas de hidrógeno, pero fué insuficiente para que todos los átomos de hidrógeno se adsorbieran por los átomos de silicio.

A partir de la observación del modelo  $p\text{-}Si:4H$  no es posible concluir si el  $p\text{-}Si$  es un posible adsorbente de hidrógeno, sin embargo si se puede decir que existe una notoria tendencia de los átomos de hidrógeno a acercarse a los átomos de silicio superficiales, siempre y cuando se le otorgue energía al sistema y los átomos de hidrógeno se encuentren a menos de 3 Å respecto a un átomo de  $Si$ . Por otro lado, si se incrementa la temperatura del sistema  $p\text{-}Si:4H$  a 300 K durante 100 pasos de simulación, entonces independientemente de las posiciones iniciales de los átomos de hidrógeno dentro del poro, estos tenderán a acercarse a los átomos superficiales del silicio.

## 5.2. Importancia de la forma y dirección de los poros en el $p\text{-}Si$ .

En esta sección presento los modelos que se construyeron con el objeto de hallar algún indicio sobre la preferencia que tienen los poros del  $p\text{-}Si$  de crecer en ciertas direcciones [75].

Para estudiar la influencia de la dirección de los poros en algunas de las propiedades topológicas del  $p\text{-}Si$  se generaron 2 subconjuntos de modelos de  $p\text{-}Si$ . El primer subconjunto al que llamaré C1, contiene 4 modelos de  $p\text{-}Si$  con 107 átomos de  $Si$  y porosidad del 50%. El segundo subconjunto, al que llamaré C2, consiste de un modelo de  $c\text{-}Si$  de baja densidad con 216 átomos de  $Si$ ; a este modelo se le aplicaron procesos de dinámica molecular con la intención de observar la creación de poros de forma espontánea [76].

## 5.2. IMPORTANCIA DE LA FORMA Y DIRECCIÓN DE LOS POROS EN EL P-SI.145

NOMBRE	DIRECCIÓN
pSi107 azar	Sin dirección particular
pSi107 diagonal	Diagonal principal
pSi107 Z	Colineal al eje Z
pSi107 arista	De arista a arista

**Cuadro 5.8:** . Identificación de los modelos de C1 de acuerdo a la dirección de su poro

SUBCONJUNTO C1. Contiene 4 modelos de *p-Si* con 107 átomos, 50% de porosidad y su celda de simulación es para todos los modelos de 16.82 Å de arista. Cada uno de los modelos de C1 tiene un poro con una superficie interior irregular pero alineado en distintas direcciones principales de la celda de simulación. En el cuadro 5.8 se asocia el nombre del modelo y la dirección de su poro.

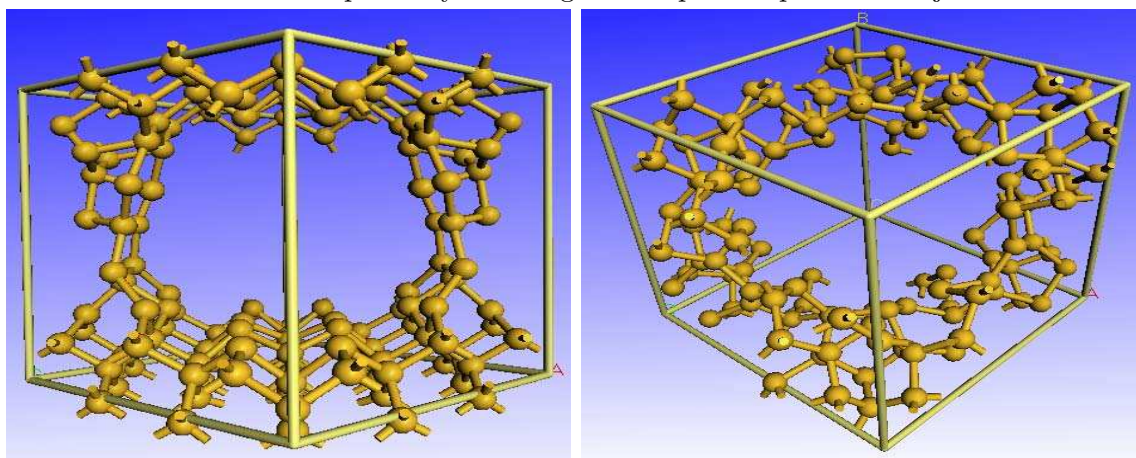
En las figuras 5.7 y 5.8 se puede observar los modelos de C1 con sus estructuras optimizadas. Los parámetros considerados en la optimización de sus geometrías se encuentran en el cuadro 5.3.

En la figura 5.9 muestro las funciones de distribución radial de los modelos de *p-Si* con 107 átomos de *Si* (curvas negras) y de sus estructuras sujetas a un proceso de amorfización y de optimización geométrica (curvas rojas). Las FDRs de la figura 5.9 son muy semejantes entre sí y no es posible determinar a partir de ellas si alguna de las direcciones en las que se cavaron los poros es preferencial. Debido a que quizás la función de distribución radial no es una variable adecuada para visualizar direcciones preferenciales, se buscó dentro de las variables calculadas por la interfaz CERIU2 aquellas que tuvieran una relación más directa con la dirección de los poros. Es por lo anterior que anotamos los valores de las energías totales de los 4 modelos de *p-Si* con 107 átomos de *Si*, así el modelo de *p-Si* con la menor de las energías totales nos indicará la dirección del poro que hace que el modelo sea el más estable ante la optimización de su geometría.

En el cuadro 5.9 se muestran los valores de las energías totales de los modelos de *p-Si* y *ap-Si* con 107 átomos de *Si*. En el cuadro 5.10 se muestran las diferencias de energía entre las estructuras de *p-Si* y sus correspondientes estructuras *ap-Si*.

CONCLUSIONES SOBRE SUBCONJUNTO C1. De la observación de las energías totales de los modelos de *p-Si* con 107 átomos podemos concluir que los modelos de *p-Si* y *ap-Si* con menor energía son los que tienen un poro paralelo al eje Z, y los

**Figura 5.7:** . Modelos de  $p$ -Si con 107 átomos de Si . En el primer modelo el poro no tiene una dirección precisa y en el segundo el poro es paralelo al eje Z.

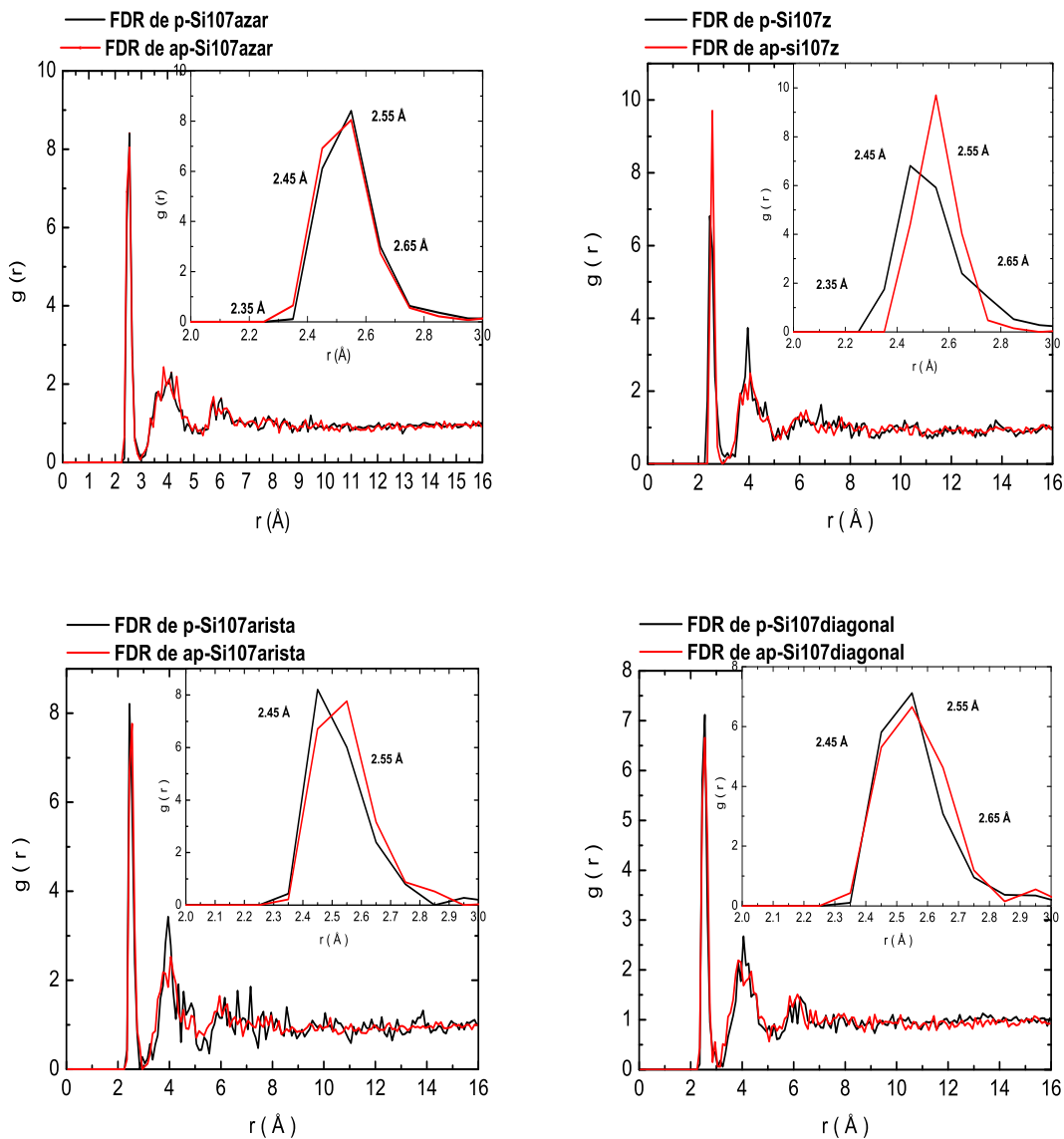


**Figura 5.8:** . Modelos de  $p$ -Si con 107 átomos de Si. En el primer modelo el poro es paralelo a una línea que une dos aristas mientras que en el segundo modelo el poro esta a lo largo de la diagonal principal.

p-Si	Energía Total (Ha)	ap-Si	Energía Total(Ha)
p-Si107 azar	-30849.80	ap-Si107 azar	-30850.01
p-Si107 diagonal	-30849.52	ap-Si107 diagonal	-30849.82
p-Si107 arista	-30849.73	ap-Si107 arista	-30849.86
p-Si107 Z	-30849.95	ap-Si107 Z	-30850.03

**Cuadro 5.9:** . Energías totales de las estructuras de  $p$ -Si y  $ap$ -Si con 107 átomos de Si.

## 5.2. IMPORTANCIA DE LA FORMA Y DIRECCIÓN DE LOS POROS EN EL P-SI.147



**Figura 5.9:** Funciones de distribución radial de los modelos de  $p$ -Si (en negro) y  $ap$ -Si (en rojo) con 107 átomos de Si cuyo poro (a) no está sobre una dirección particular, (b) está a lo largo del eje Z, (c) está sobre una línea que une dos aristas y (d) está a lo largo de la diagonal principal.

Poros	$\delta_{E_{total}}$ (eV)
Z	2.35
arista	3.55
azar	5.61
diagonal	8.24

**Cuadro 5.10:** . Diferencias de energías totales entre las estructuras de  $p$ -Si y  $ap$ -Si. La primera columna indica la dirección del poro en las estructuras de  $p$ -Si y  $ap$ -Si consideradas y en la segunda columna se indica en eV la diferencia de sus energías totales.

modelos de  $p$ -Si y  $ap$ -Si con la energía más alta son los que tienen un poro sobre la diagonal principal de la celda de simulación. De lo anterior se deduce que el costo energético de cavar un poro sobre la diagonal principal es mayor que si se cava un poro a lo largo de las otras direcciones estudiadas. La diferencia de energía entre el modelo de  $p$ -Si con el poro a lo largo de Z y el modelo de  $p$ -Si con el poro sobre la diagonal principal es de  $0.21 Ha = 5.71 eV$ , mientras que la diferencia energética entre el modelo de  $ap$ -Si con el poro a lo largo de Z y el modelo de  $ap$ -Si con el poro sobre la diagonal principal es de  $0.60 eV$ . Los resultados anteriores nos indican que el modelo de  $p$ -Si con el poro a lo largo de Z es por mucho más costeable (en términos de energía) que el modelo de  $p$ -Si con el poro sobre la diagonal principal pero que sus respectivas estructuras de  $ap$ -Si no están alejadas. Del cuadro 5.10 podemos observar que la menor diferencia de energías totales entre las estructuras de  $p$ -Si y  $ap$ -Si con el poro en la misma dirección es la de los modelos de  $p$ -Si y  $ap$ -Si cuyo poro está a lo largo de Z, mientras que la mayor de estas diferencias es la que se da entre las estructuras de  $p$ -Si y  $ap$ -Si cuyo poro está sobre la diagonal principal; este comportamiento advierte que el modelo de  $p$ -Si con el poro a lo largo de Z requiere de menos energía para llegar a su fase  $ap$ -Si que la que requiere el modelo de  $p$ -Si con el poro sobre la diagonal para llegar a su fase  $ap$ -Si.

Con los resultados presentados en esta subsección sólo podemos decir que de entre los poros estudiados, los poros a lo largo del eje Z en modelos de  $p$ -Si y  $ap$ -Si minimizan la energía total del sistema respecto de la energía total de los modelos de  $p$ -Si con poros en las otras direcciones estudiadas. Es decir que la creación de un poro principal a lo largo de una dirección  $\langle 001 \rangle$  ayuda a reducir la energía total del modelo. Sin embargo estamos conscientes de que con nuestros resultados no es posible concluir nada sobre la existencia de una posible dirección preferencial de los poros en el  $p$ -Si.

Por otro lado, la dirección  $\langle 111 \rangle$  resultó la dirección a lo largo de la cual se debe

## 5.2. IMPORTANCIA DE LA FORMA Y DIRECCIÓN DE LOS POROS EN EL P-SI.149

Numero de átomos	216
Parámetro	Valor
$\rho_f$ ( $\frac{g}{cm^3}$ )	1.16
Volumen ( $\text{Å}^3$ )	8649.90
Arista (Å)	20.53

**Cuadro 5.11:** .Parámetros de la celda de simulación del modelo *c-Si216lowdens*.

de invertir la mayor cantidad de energía para cavar un poro y consecuentemente, la familia de planos  $\{1\ 1\ 1\}$  son los más estables o difíciles de cavar. En [75] se menciona que los planos  $\{1\ 1\ 1\}$  son los más estables y por lo tanto en estos planos no hay poros además de que los autores mencionados concluyen que la dirección  $\langle 100 \rangle$  es la dirección preferida para el crecimiento de los poros en las estructuras de *p-Si tipo p* y *n* que provienen de un cristal de *Si*  $(1\ 0\ 0)$ .

SUBCONJUNTO C2 [76]. Después de observar los resultados del subconjunto C1 pensamos que al cavar un poro dentro de la celda de simulación no permitíamos que el sistema nos mostrara las direcciones preferenciales de crecimiento de los poros, así que decidimos partir de una celda de silicio cristalino de baja densidad y someterla a procesos de optimización geométrica y de dinámica molecular con la esperanza de obtener poros de manera espontánea. La dirección en la que los poros crecieran sería una dirección preferencial.

De modo que se creó un modelo de silicio de baja densidad con 216 átomos de *Si* y al que llamamos *c-Si216lowdens*. La densidad final ( $\rho_f$ ) se obtuvo como se indica en 5.1. Los parámetros del modelo se resumen en el cuadro 5.11.

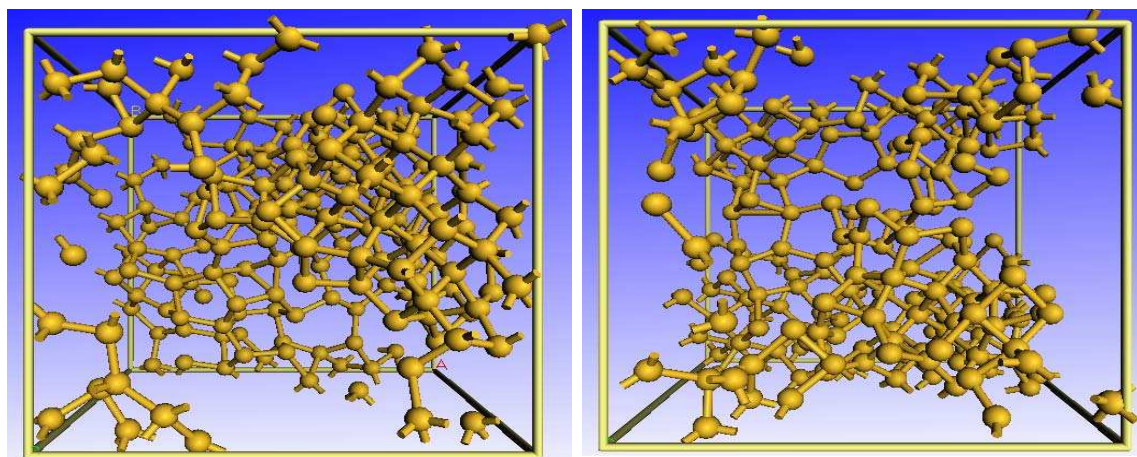
$$\rho_f = \frac{\rho_c}{2} \quad (5.1)$$

Ya que para la construcción del modelo *c-Si216lowdens* partimos de una supercelda cristalina con 216 átomos y alargamos la arista de la celda hasta alcanzar la  $\rho_f$ , las posiciones relativas de los átomos de *Si* del *c-Si216lowdens* siguen siendo las mismas que las de la celda original cristalina. Si se optimiza la geometría de este modelo, la estructura final es exactamente la misma que la del modelo *c-Si216lowdens* inicial. Es por lo anterior que para que la optimización de la geometría tuviera sentido fué necesario sacar de sus posiciones de equilibrio a algunos átomos del *c-Si216lowdens* y así observar como evolucionaba su estructura. Se sacaron de su posición de equilibrio



Parámetro	Opción
Proceso	Optimización de su geometría
Radio de corte (Å)	5
Coraza	Completa
Base	Mínima
Densidad	Mínima

**Cuadro 5.12:** . Parámetros de la optimización de la geometría del modelo *c-Si216lowdens* en el que 5 de sus átomos están fuera de su posición de equilibrio.



**Figura 5.10:** . Modelos *c-Si216lowdens* después de la optimización geométrica y dinámica molecular respectivamente.

a 5 átomos de *Si*. Los parámetros de la optimización geométrica experimentada por el modelo *c-Si216lowdens* se muestran en el cuadro 5.12. El modelo *c-Si216lowdens* optimizado y el modelo *c-Si216lowdens* al que se le aplicó una dinámica molecular se presentan en la figura 5.10.

Durante la optimización de la geometría del modelo *c-Si216lowdens*, observamos que la distancia interatómica cambió de 2.95 Å a 2.55 Å. Aclaremos que la distancia de 2.95 Å no tiene sentido físico debido al método que se usó para reducir la densidad del modelo. Al final de la optimización geométrica no se notan poros en la estructura.

Decidimos entonces someter el modelo *c-Si216lowdens* a un proceso de dinámica molecular con el propósito de otorgar energía al sistema y así observar si se formaban poros de forma espontánea. Los parámetros de la dinámica molecular se muestran en

## 5.2. IMPORTANCIA DE LA FORMA Y DIRECCIÓN DE LOS POROS EN EL P-SI.151

Parámetro	Opción
Proceso	Simulated annealing
Fusión 1 paso	0 a 300 K
NVT 100 pasos	300 K
Templado 1 paso	300 a 0 K
Radio de corte (Å)	5
$\delta_t$ (fs)	9.78
Coraza	Completa
Base	Mínima
Densidad	Mínima

**Cuadro 5.13:** . Parámetros que usamos en la dinámica molecular del modelo *c-Si216lowdens*.

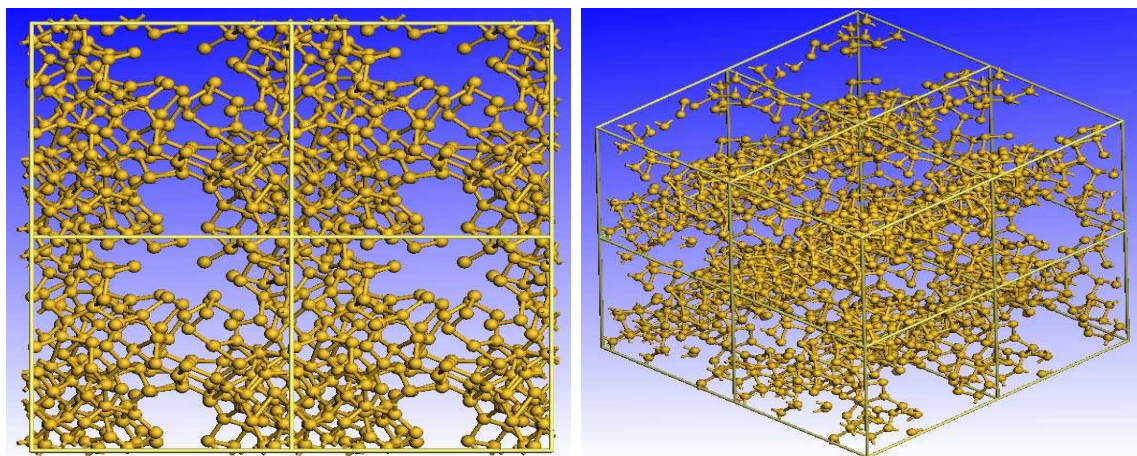
el cuadro 5.13.

Después de la dinámica molecular que experimentó el modelo *c-Si216lowdens* se le aplicó una optimización geométrica. Al analizar el modelo final se observó que un átomo de *Si* resultó completamente aislado y que se crearon poros a lo largo de X, Y y Z. La estructura de *c-Si216lowdens* vista con eje Z perpendicular a esta página presenta zonas densas arriba y abajo y las partes laterales se deforman dando pie a los huecos. Su distancia interatómica final fué de 2.55 Å, el segundo pico de su FDR está en 4.05 Å y el tercer pico en 6.05 Å.

En las figuras 5.11 y 5.12 se presenta la visualización de varias celdas de simulación del modelo *c-Si216lowdens* en las direcciones  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ . Como se nota en las figuras, en la dirección  $\langle 010 \rangle$  se nota claramente la presencia de poros regulares mientras que en las direcciones  $\langle 001 \rangle$  y  $\langle 100 \rangle$  encontramos también poros pero no tan regulares. Por otro lado, en la dirección  $\langle 111 \rangle$  encontramos la acumulación de gran parte de los átomos de *Si* por lo que es evidente que esta dirección no es preferencial para el crecimiento de poros en el *p-Si*.

CONCLUSIONES SOBRE EL SUBCONJUNTO C2. A partir de nuestros resultados es difícil concluir sobre el crecimiento espontáneo de poros a lo largo de ciertas direcciones. Sin embargo fué interesante observar que creando un modelo de *c-Si* de baja densidad y otorgándole energía al sistema, poros regulares crecen de manera espontánea en la dirección  $\langle 010 \rangle$  y se crean poros menos regulares en las direcciones  $\langle 001 \rangle$  y  $\langle 100 \rangle$ . También podemos decir que los planos  $\{ 1 1 1 \}$  contienen la mayoría

**Figura 5.11:** . Perspectivas de varias celdas de simulación del modelo *c-Si216lowdens* después de la dinámica molecular, en la dirección  $\langle 001 \rangle$  y  $\langle 010 \rangle$  respectivamente.



**Figura 5.12:** . Perspectivas de varias celdas de simulación del modelo *c-Si216lowdens* después de la dinámica molecular en la dirección  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  respectivamente.

## 5.2. IMPORTANCIA DE LA FORMA Y DIRECCIÓN DE LOS POROS EN EL P-Si.153

de los átomos de *Si* dentro de la celda de simulación por lo que resultan los más difíciles de modificar debido al costo energético que esto implica. En términos generales podemos decir que no hallamos direcciones preferenciales de crecimiento de los poros en el *p-Si* así como las que mencionan los autores de [75], pero si coincidimos con estos autores sobre la estabilidad de los planos  $\{ 1 1 1 \}$ .



# Capítulo 6

## Conclusiones

Las conclusiones que a continuación se exponen son de carácter general, pues al final de cada uno de los capítulos de resultados se plantearon las observaciones correspondientes. Las siguientes conclusiones pretenden mencionar los resultados más relevantes de esta tesis y las tendencias observadas del *ap-Si*, *ap-Si:H*, *p-Si* y *p-Si:H*.

### Conclusiones de carácter topológico

1. La fase *ap-Si* puede obtenerse a partir de la optimización de la geometría de una estructura de *p-Si* con pocos átomos (alrededor de 100) de silicio. La porosidad de la estructura deberá de ser de al menos el 50%. El esqueleto de silicio es incapaz de mantener su carácter cristalino y obliga a que los primeros vecinos disten a 2.55 Å uno del otro y se generen defectos de coordinación. Nuestros resultados fueron publicados en [71].
2. La cristalinidad de los modelos de *p-Si* es sensible al espesor del esqueleto de silicio. La distancia interatómica entre los átomos de silicio tiende a la separación cristalina de 2.35 Å conforme el esqueleto es más grueso aún para una porosidad de hasta el 80% (Conjunto A) o del 50% (Conjunto B). Esta tendencia se observa experimentalmente [4].
3. La distancia interatómica entre los átomos de *Si* que están sobre la superficie del poro es mayor que la de aquellos átomos de *Si* que están alejados del poro. Es decir, que en los modelos de *p-Si* se puede hablar de nanoestructuras con distancias interatómicas cristalinas y de nanoestructuras amorfas en función de su ubicación respecto al poro. Nuestros resultados fueron publicados en [73].



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

4. Aunque nuestros estudios realizados con el propósito de hallar direcciones preferenciales de crecimiento de poros en el  $p\text{-Si}$ , no arrojan resultados concluyentes. Advertimos que la dirección  $\langle 111 \rangle$  no puede ser una dirección de crecimiento, dado que el costo energético de cavar poros paralelos a ella es muy alto. Es decir que los planos  $\{111\}$  como lo mencionan Christophersen *et al.* [75] son muy estables.
5. El papel del hidrógeno a nivel topológico (tanto en los modelos de  $p\text{-Si:H}$  como de  $ap\text{-Si:H}$ ) consiste en aliviar parte de la tensión (entre los átomos de  $Si$  sobre la superficie del poro) creada a raíz de la construcción del poro. De tal forma que la separación entre los átomos de  $Si$  superficiales se acertaba ante la presencia del hidrógeno que al mismo tiempo satisface los enlaces sueltos.

### Conclusiones de carácter electrónico

1. Los modelos de  $p\text{-Si}$  presentan una enorme cantidad de estados en la brecha. Pensamos que estos estados son producto de los enlaces sueltos generados al cavar el poro. El número de enlaces sueltos varía en función de la forma del poro (conjunto A) y del número de átomos de  $Si$  por celda de simulación (conjunto A y B). Todos los niveles de Fermi se encuentran cerca de la mitad de la brecha, anclados por los estados localizados de la brecha.
2. Los modelos de  $ap\text{-Si}$  poseen menor número de enlaces sueltos que los modelos correspondientes de  $p\text{-Si}$  debido quizás a la reconstrucción interna de la superficie de sus poros. Las densidades de estados de los modelos de  $ap\text{-Si}$  muestran una menor densidad de estados localizados en la brecha. Por lo general los niveles de Fermi de los modelos de  $ap\text{-Si}$  se mantienen a la mitad de la brecha y rodeados de estados localizados.
3. Cuando se satisfacen con hidrógeno los enlaces sueltos de los modelos de  $p\text{-Si}$  y  $ap\text{-Si}$  para obtener así los modelos de  $p\text{-Si:H}$  y  $ap\text{-Si:H}$  respectivamente, sus brechas electrónicas se limpian de enlaces sueltos manteniendo sin embargo los de las colas de las bandas. El hidrógeno contribuyó a limpiar y a incrementar las brechas de los modelos de  $p\text{-Si}$  y  $ap\text{-Si}$ .
4. Con respecto a los estudios que realizamos sobre el almacenamiento de hidrógeno en el  $p\text{-C:H}$  se concluye que el  $p\text{-C}$  es un material capaz de almacenar hidrógeno y que éste se adsorbe por fisorción por el  $C$ . Nuestros resultados se publicaron en [74].



## Conclusiones de carácter óptico

1. El código EDOxEDO.f es más adecuado para modelar los espectros de PL de los modelos del conjunto A y B. Los espectros de PL que se obtuvieron con este código tienen un ancho máximo de  $2.4\text{ eV}$  (conjunto A) y  $1.6\text{ eV}$  (conjunto B). La energía mínima de los espectros es de  $1.2\text{ eV}$  (conjunto A y B) y su energía máxima es de  $3.6\text{ eV}$  (conjunto A) y de  $2.8\text{ eV}$  (conjunto B). El máximo promedio de la energía de emisión de los espectros de PL calculados con este código es de  $2.30\text{ eV}$  (conjunto A) y de  $1.94\text{ eV}$  (conjunto B). La forma de los espectros de PL que calculamos coincide con los que se reportan experimentalmente, sin embargo el promedio de la energía máxima de emisión está desplazado por al menos  $0.7\text{ eV}$  (conjunto A) y  $0.34\text{ eV}$  (conjunto B) hacia el azul.
2. El modelo del QC parece explicar el corrimiento a mayores energías del máximo de la emisión de la PL de nuestros espectros respecto al máximo de la emisión de los espectros de PL experimentales. Sin embargo, el modelo de especies superficiales podría explicar algunas de las desviaciones del máximo de la emisión de la PL en los espectros del conjunto A.



# Apéndice A

## Espectros de PL de los modelos del Conjunto A y B

### A.1. Nuestras propuestas para modelar la PL del *p-Si* y *ap-Si*.

Debido a que la fotoluminiscencia (PL) del *c-Si* es muy pobre y a que en las dos décadas pasadas el silicio poroso (*p-Si*) despertó gran interés por su fuerte PL a temperatura ambiente, se presenta el espectro de emisión del *p-Si* 1.12 que se reporta experimentalmente y cuyas condiciones de fabricación hacen de él aquel que concuerda en mayor medida con el *p-Si* que simulamos.

En las conclusiones de ésta apéndice se trata de comprender la importancia de la porosidad de los modelos en la PL del *p-Si* pues hasta el momento la discusión sobre los orígenes de la PL del *p-Si* sigue abierta y modelos como el del confinamiento cuántico (QC) la describen parcialmente.

Primero que nada queremos aclarar las condiciones de excitación de los modelos del conjunto A y B. Dadas las densidades de estado mostradas en la sección de resultados



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

electrónicos de los conjuntos mencionados, hemos supuesto que todos los estados por arriba de la energía de Fermi estarán llenos o excitados y todos los estados por debajo del nivel de Fermi estarán vacíos o disponibles. Sólo tomaremos en cuenta un ancho de la densidad de estados de conducción y de valencia de  $2\text{ eV}$  incluyendo la brecha. Hemos elegido estas condiciones de excitación principalmente por tres causas:

1. Experimentalmente se presenta la PL del *p-Si*, *a-Si:H* o *ap-Si:H* como resultado de una excitación, pero dado que no es posible tener un seguimiento discreto de los estados excitados y su decaimiento, somos libres de modelar cualquier distribución de estados excitados. Hemos escogido sin embargo, la más burda de las distribuciones para ver que tanto nos aproximamos a los espectros de PL experimentales.
2. Esta distribución de estados excitados es la más sencilla de implementar en un código.
3. La mayoría de los trabajos experimentales consultados sobre la PL del *p-Si* mencionan una excitación de alrededor de  $2\text{ eV}$  por lo que pensamos que podríamos modelar esta condición limitando el número de estados a sólo aquellos que estén dentro de un ancho de la densidad de estados de conducción y de valencia de  $2\text{ eV}$ .

Nuestro primer código de PL al que hemos llamado HISTOGRAMAS.f considera que cualquier estado excitado en la  $D(E)$  de conducción puede decaer en cualquier estado vacío en la  $D(E)$  de valencia (figura A.2). En HISTOGRAMAS.f dado un estado excitado en la  $D(E)$  de conducción se calcula la energía de emisión si este estado excitado decayera en cualquiera de los estados vacíos o disponibles de la  $D(E)$  de valencia. HISTOGRAMAS.f calcula la energía de la PL como la diferencia entre la energía del estado excitado y la energía de cada uno de los estados vacíos en la  $D(E)$  de valencia. El código calcula la emisión para todos los estados excitados como si decayeran en cualquiera de los estados desocupados. El archivo de salida consiste de una matriz de una columna (energías de PL) y  $n \times m$  renglones en el que  $n$  es el número de estados excitados y  $m$  el número de estados desocupados. El archivo de salida es analizado posteriormente con el paquete ORIGIN con el que se calcula un histograma para encontrar la energía de emisión más probable (máximo de la distribución) y se ajusta una curva gaussiana a la distribución con la finalidad de compararla con los espectros experimentales de PL que hemos tomado como referencia.

## A.1. NUESTRAS PROPUESTAS PARA MODELAR LA PL DEL P-SI Y AP-SI.161

Queremos subrayar que como primera aproximación nuestros códigos de PL (HISTOGRAMAS.f y EDOxEDO.f) no consideran la altura (o cantidad de estados por intervalo) de cada intervalo de energía en la  $D(E)$  sino que simplemente consideran que todos los intervalos tienen la misma altura (ver figuras A.1). Estamos convencidos de que considerar la altura de los intervalos de energía de la  $D(E)$  es una mejor aproximación a la PL del  $p$ -Si,  $a$ -Si o  $ap$ -Si:H, sin embargo quisimos escoger la más básica de las aproximaciones para analizar los espectros y compararlos con los que se reportan experimentalmente.

Debido a que la cantidad de estados en nuestros modelos es mucho menor a los de cualquier modelo de  $p$ -Si,  $a$ -Si:H o  $ap$ -Si:H estudiado experimentalmente, usamos el código DATOSARTIFICIALES.f para multiplicar el número de estados electrónicos en nuestros modelos. Para cada intervalo  $\Delta E$  se crearon 10 estados artificiales. Cada estado artificial es un décimo de  $\Delta E$ , de modo que para cada intervalo  $\Delta E$  se tienen 10 estados artificiales igualmente espaciados. Este recurso computacional no altera la relación física entre la estructura de nuestros modelos y sus estados electrónicos.

Como los espectros de PL obtenidos con HISTOGRAMAS.f son muy anchos respecto al ancho del espectro de emisión del  $p$ -Si de [4] que usamos como referencia, decidimos escribir otro código en el que el decaimiento de los electrones excitados estuviese más restringido que en HISTOGRAMAS.f. A este nuevo código se le llamó EDOxEDO.f (estado por estado) y en él, los electrones excitados con una energía de hasta 2 eV considerando la brecha, decaen en la  $D(E)$  de valencia como se muestra en la figura A.3. Al igual que en HISTOGRAMAS.f, en EDOxEDO.f se parte de la situación en la que todos los estados de la densidad de estados por arriba de la energía de Fermi, se consideran llenos o excitados y por abajo del nivel de Fermi los estados están disponibles o vacíos. La diferencia sustancial entre el decaimiento en HISTOGRAMAS.f y EDOxEDO.f es que en este segundo código el decaimiento de los electrones se cuenta paso a paso y se va eliminando de la lista de estados disponibles los estados que se van llenando en cada paso. En detalle la forma de funcionar de EDOxEDO.f es la siguiente: Los electrones excitados en la  $D(E)$  de conducción más cercanos a la energía de Fermi decaen al estado desocupado más profundo de la  $D(E)$  de valencia dentro de un rango de 2 eV, una vez que el estado desocupado se llenó con los electrones que decayeron ese estado de valencia se elimina de los estados disponibles de modo que los siguientes 2 electrones excitados más cercanos a la energía de Fermi decaen en el estado de valencia más profundo y disponible. El programa EDOxEDO.f continúa hasta que ya no existen electrones excitados.

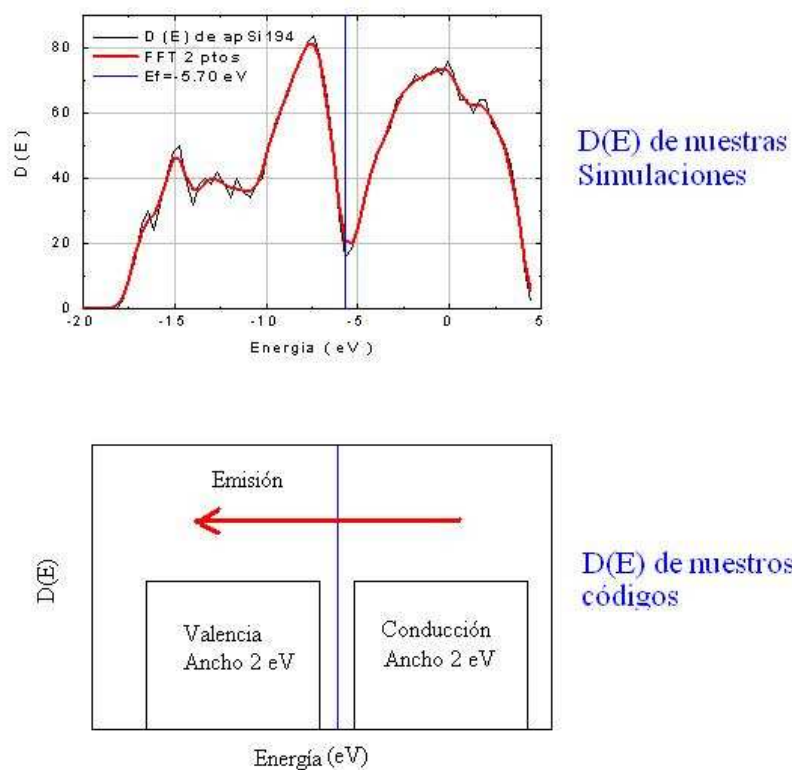
El archivo de salida del programa EDOxEDO.f consiste en una columna con las ener-

gías de PL que no son más que (de acuerdo a nuestro código) la sustracción entre la energía del estado excitado y la energía del estado en el que decae. Como dentro de esta columna hay varias energías que coinciden, para encontrar la distribución de energías de emisión se calcula un histograma. Para poder hacer una comparación más directa entre nuestros espectros y los espectros de PL que usamos como referencias experimentales ajustamos una curva gaussiana a nuestros histogramas.

Como en el caso de HISTOGRAMAS.f, debido a que la cantidad de estados en nuestros modelos es mucho menor a los de cualquier modelo de *p-Si*, *a-Si* o *ap-Si:H* estudiado experimentalmente, usamos el código DATOSARTIFICIALES.f para multiplicar el número de estados electrónicos en nuestros modelos. Este recurso computacional no altera la relación física entre la estructura de nuestros modelos y sus estados electrónicos.

## A.2. Espectros de PL del conjunto A.

A continuación usted podrá encontrar las curvas de PL de los modelos de *p-Si* optimizado y de los modelos de *ap-Si* optimizado después de aplicar el programa llamado HISTOGRAMAS.f. Los histogramas están calculados para una excitación del orden de 2 eV. La figura A.4 presenta la comparación entre todos los modelos de *p-Si* del conjunto A. En La figura A.5 se muestra la comparación de todos los espectros de emisión de los modelos de *ap-Si* del conjunto A. En la figura A.6 se presentan los espectros de PL reportados por Solomon *et al.* [1] y al comparar el comportamiento de nuestros modelos de *p-Si* con sus modelos de *p-Si* cristalinos se puede apreciar que existe cierta semejanza en el hecho de que conforme aumenta la porosidad, el máximo del espectro se desplaza hacia el azul. La figura A.7 corresponde a las comparación entre los espectros de emisión de los modelos de *ap-Si:H* del conjunto A calculados con el programa HISTOGRAMAS.f.



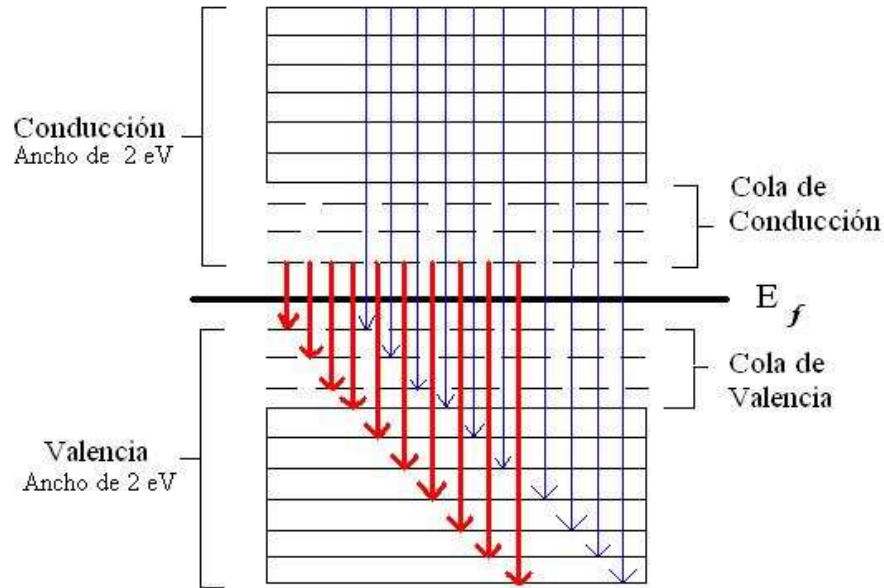
**Figura A.1:** . Comparación entre una de las densidades de estado de nuestros modelos y la  $D(E)$  usada en nuestros códigos. La brecha electrónica que se indica en la figura la calculamos como el valor absoluto de la diferencia  $HOMO - LUMO$ , aunque como se mencionó en el capítulo 3, reconocemos que no es una brecha real ya que los estados electrónicos involucrados son localizados.

A continuación se presentan los espectros de PL de los modelos del conjunto A calculados con el código EDOxEDO.f. En las figuras A.8, A.9 y A.10 se presentan los espectros de PL calculados con el programa EDOxEDO.f de los modelos de  $p-Si$ ,  $ap-Si$  y  $ap-Si:H$  respectivamente.

La figura A.11 corresponde a la comparación entre una muestra de  $p-Si$  a  $300K$  reportada por Cullis *et al.* [4] y nuestro modelo de  $p-Si$  con 194 átomos de silicio. Escogimos el modelo  $pSi194$  dado que es el que a decir de su FDR (ver figure 3.9) tiene una estructura parecida a la del  $c-Si$ .



## Decaimiento en HISTOGRAMAS.f

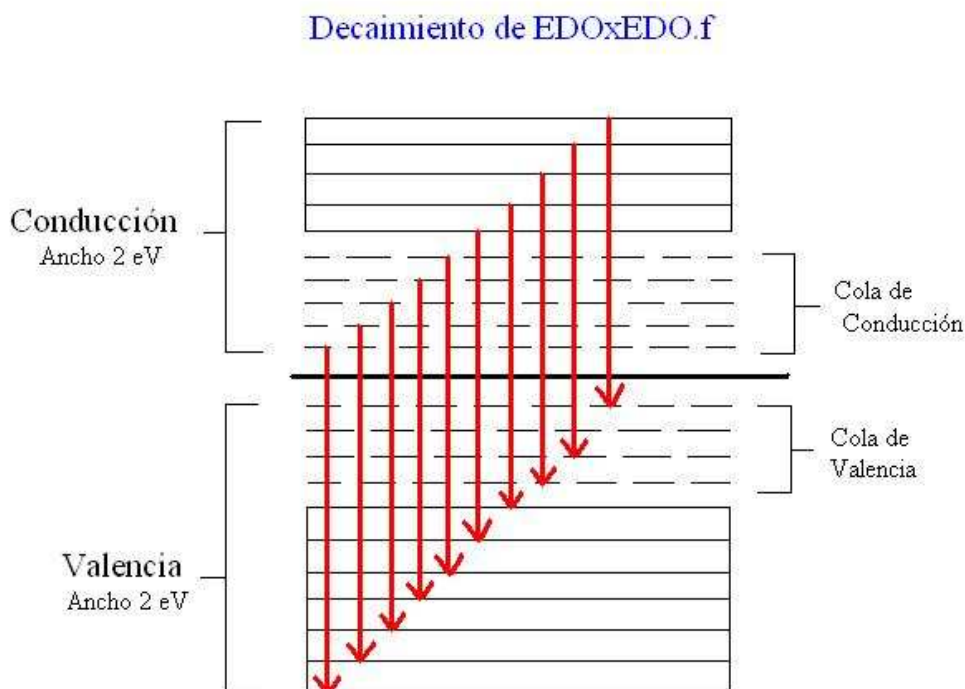


**Figura A.2:** . Decaimiento considerado en el programa HISTOGRAMAS.f. En este código cada uno de los estados excitados de la densidad de estados de conducción, decae en cada uno de los estados vacíos de la densidad de valencia.

La figura A.12 corresponde a la comparación entre una muestra de *ap-Si:H* con un diámetro de 12.5 Å reportada por Estes *et al.* [77] y nuestro modelo de *ap-Si:H* con 194 átomos de silicio y 27 de hidrógeno. Escogimos el modelo *apSi194H27* pues es el que tiene el más grueso de los esqueletos de silicio dentro de los modelos del conjunto A y que por lo tanto, se acerca a las dimensiones usadas por Estes *et al.*

### OBSERVACIONES SOBRE LA PL DE LOS MODELOS DEL CONJUNTO A.

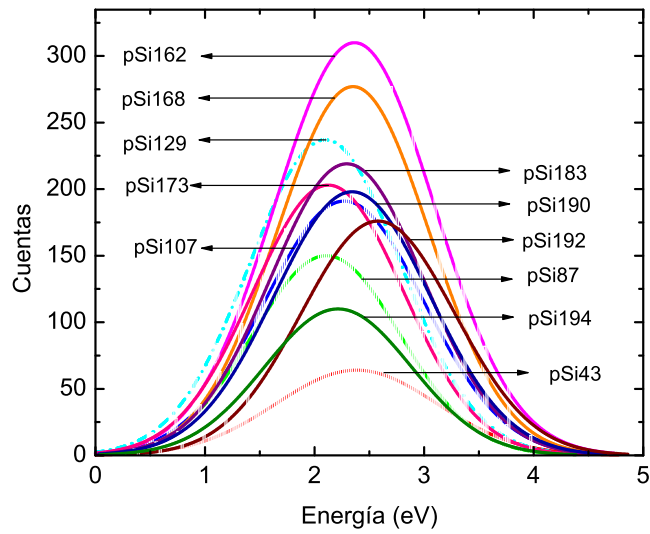
Los espectros de PL de *p-Si* y *ap-Si* calculados con el programa EDOxEDO.f están entre los intervalos de energía que abarcan las bandas S y F, es decir que el punto



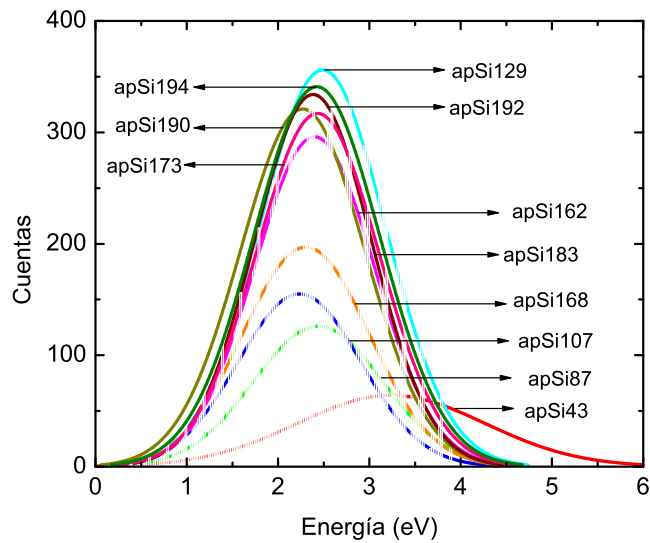
**Figura A.3:** . Decaimiento considerado en el programa EDOxEDO.f. En este código se impone un orden de decaimiento de los electrones excitados a los estados de valencia disponibles. El estado excitado inmediato por arriba de la energía de Fermi decae en el estado más profundo de la densidad de valencia considerada. El estado excitado más externo de la densidad de conducción, decae en el estado inmediato anterior del nivel de Fermi en la densidad de valencia.

máximo de los espectros está entre 1.55 y 3.10 eV. La banda F tiene un máximo de energía alrededor de 2.64 eV según (Harvey *et al.* [86]) y la banda S tienen su máximo de energía entre 3.10-1.55 eV. A la banda F se le relaciona con la contaminación del *p-Si* con otras moléculas pero también con defectos de la red. Debido a que en nuestros modelos de *p-Si* y *ap-Si* sólo hay silicio, la banda F de nuestros espectros puede nacer de los defectos de la red tales como distorsiones y enlaces sueltos.

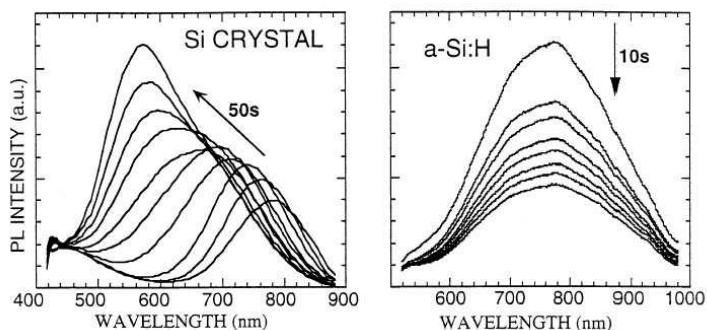
Los espectros de PL calculados con EDOxEDO.f de los modelos de *ap-Si:H* están dentro de la banda UV que de acuerdo a (Jiang *et al.* [87]) tiene un máximo de



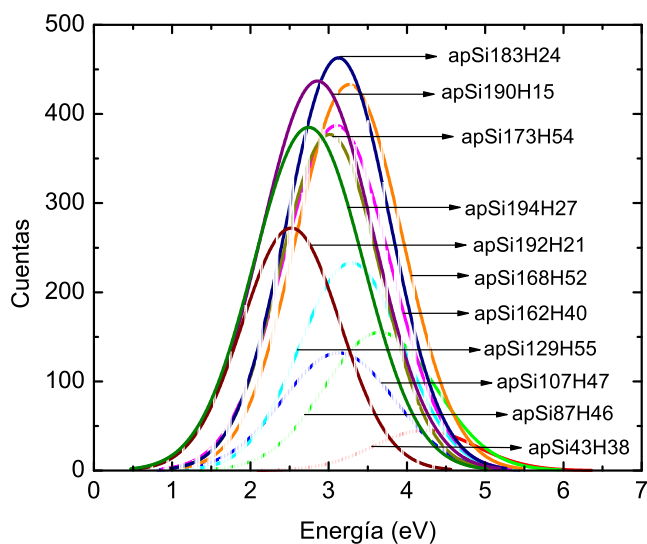
**Figura A.4:** . Comparación entre todos los espectros de PL de *p-Si* del conjunto A calculados con el código HISTOGRAMAS.f.



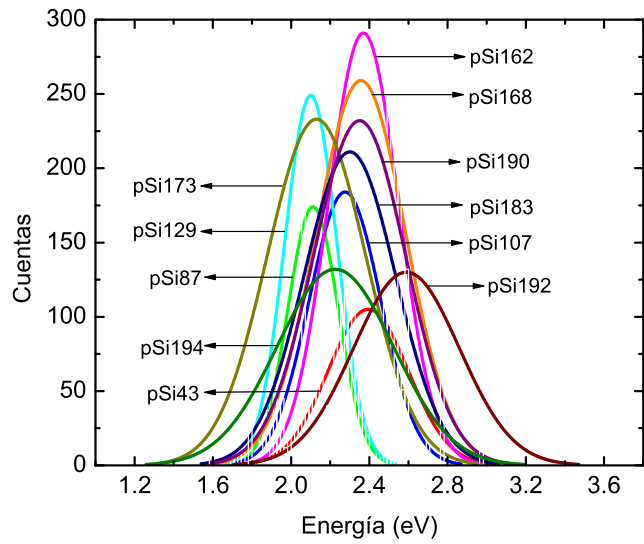
**Figura A.5:** . Comparación entre todos los espectros de PL de *ap-Si* del conjunto A calculados con el código HISTOGRAMAS.f.



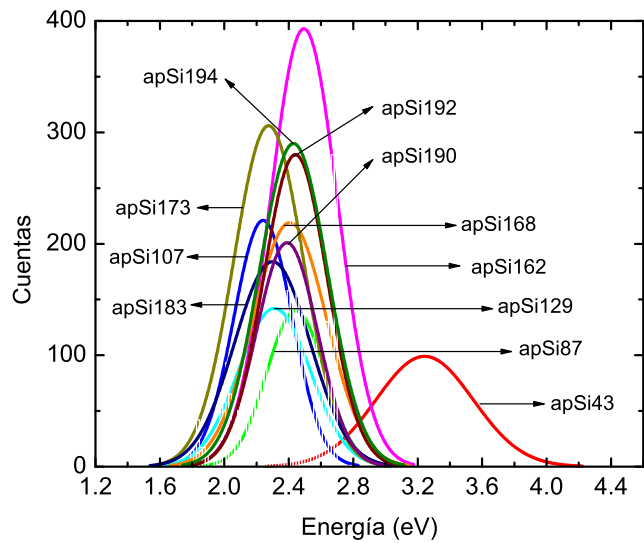
**Figura A.6:** . Comportamiento del  $p$ -Si y  $ap$ -Si:H registrado por Solomon *et al.* [1].



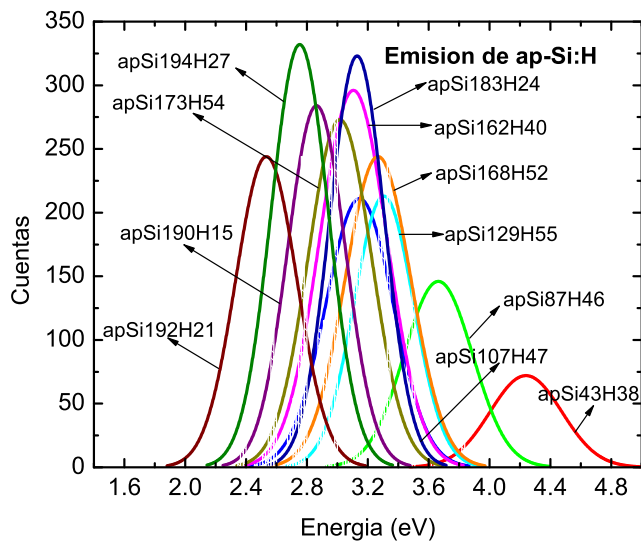
**Figura A.7:** . Comparación entre todos los espectros de PL de  $ap$ -Si:H del conjunto A calculados con el código HISTOGRAMAS.f.



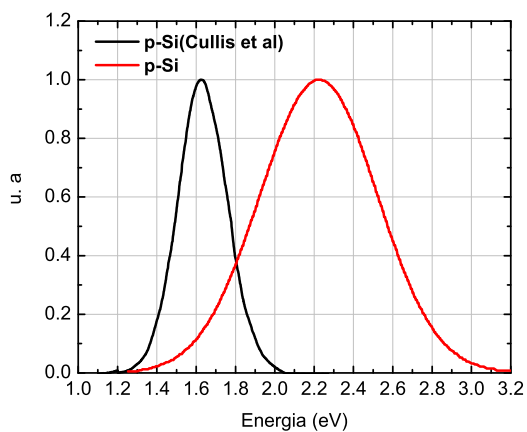
**Figura A.8:** . Comparación entre todos los espectros de PL de los modelos de *p-Si* optimizado del conjunto A calculados con el programa EDOxEDO.f.



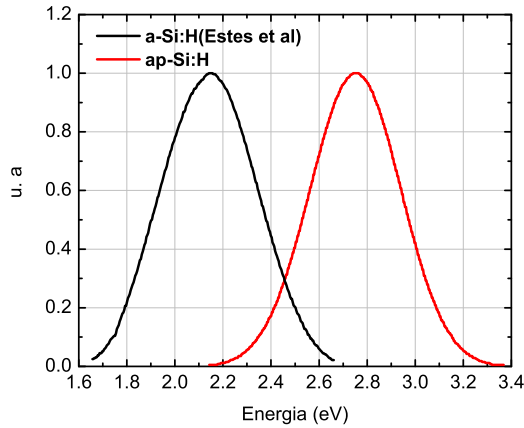
**Figura A.9:** . Comparación entre todos los espectros de PL de los modelos de *ap-Si* optimizado del conjunto A calculados con el programa EDOxEDO.f.



**Figura A.10:** . Superposición de todos los espectros de PL de *ap-Si:H* calculados con EDOxEDO.f.



**Figura A.11:** . Comparación entre el espectro de PL del *p-Si* mostrado por Cullis *et al.* y el espectro de PL de nuestro modelo de *p-Si* con 194 átomos de *Si*.



**Figura A.12:** . Comparación entre el espectro de PL del  $a\text{-Si:H}$  mostrado por Estes *et al.* y el espectro de PL de nuestro modelo de  $ap\text{-Si:H}$  con 194 átomos de silicio y 27 átomos de hidrógeno.

energía de alrededor de  $3.54\text{ eV}$  y proviene, como la banda F, de la contaminación del  $p\text{-Si}$  con otras moléculas y defectos de la red. En nuestros modelos de  $ap\text{-Si:H}$  no se tienen enlaces sueltos pues fueron satisfechos con hidrógeno entonces podemos suponer que el hidrógeno y las distorsiones de la red de silicio pueden ser los factores que recorren los espectros de emisión hacia mayores energías.

Los espectros de emisión de  $p\text{-Si}$ ,  $ap\text{-Si}$  y  $ap\text{-Si:H}$  (figuras A.4 y A.5) para una porosidad dada revelan el papel que juega el confinamiento cuántico en la emisión. Del estudio de los espectros mencionados para las diferentes porosidades se observa que la emisión promedio de las muestras  $ap\text{-Si}$  está en mayores energías que la emisión promedio de los modelos de  $p\text{-Si}$ . Del mismo modo los espectros de emisión de los modelos de  $ap\text{-Si:H}$  tienen su máximo de energía promedio en mayores energías que los espectros de  $ap\text{-Si}$  y de  $p\text{-Si}$ . Pensamos que como lo propone Estes *et al.* [77] lo anterior se debe a que en los modelos de  $ap\text{-Si:H}$  y  $ap\text{-Si}$  las cargas se encuentran más confinadas por la fase amorfa que en los modelos de  $p\text{-Si}$  en los que el único factor de confinamiento está determinado por la porosidad del modelo o dicho de otra forma por el grueso del esqueleto de silicio. La comparación entre el espectro de PL calculado por [77] y nuestro espectro de emisión calculado para nuestro modelo más cristalino se muestra en la figura A.12. En la figura A.12 es notable el corrimiento hacia el azul del espectro de emisión de nuestro modelo de  $ap\text{-Si:H}$  respecto de la curva del  $a\text{-Si:H}$  de [77] y creemos que tal corrimiento se debe a que en nuestro modelo de  $ap\text{-Si:H}$

las cargas se encuentran confinadas no sólo por la fase amorfa como en el caso del  $a\text{-Si:H}$  de [77], sino también por la porosidad del modelo. Por lo tanto suponemos que tanto la fase amorfa como la porosidad de los modelos son factores importantes de confinamiento que determinan el máximo de la energía de PL. Wehrspohn *et al.* [78] advierten que conforme la porosidad aumenta en el  $ap\text{-Si:H}$  su máximo de energía de PL se recorre de 1.3 a 1.5 eV, este comportamiento también lo presentan nuestros modelos de  $ap\text{-Si:H}$  (ver figura A.10), si bien las energías máximas de PL para nuestros modelos  $ap\text{-Si:H}$  están entre 2.4 y 4.4 eV observamos que a mayor porosidad el máximo de energía de PL se recorre hacia el azul. Finalmente queremos indicar que para la mayor parte de nuestros modelos de  $ap\text{-Si:H}$  conforme la porosidad aumenta, es decir conforme el esqueleto de silicio se adelgaza, la intensidad disminuye. Estos resultados están en concordancia con los de Solomon *et al.* [1] (véase figura A.6).

De la comparación (figura A.11) entre uno de los espectros de PL de  $p\text{-Si}$  estudiados por Cullis *et al.* [4] y el espectro de emisión de nuestro modelo de  $p\text{-Si}$  con mayor grado de cristalinidad podemos decir que, los espectros son muy parecidos en forma pero sus máximos de energía no coinciden. Pensamos que lo anterior puede deberse a que el esqueleto de silicio de nuestro modelo es muy delgado comparado con el de Cullis *et al.* y si consideramos el modelo del QC, nuestro esqueleto delgado debe de emitir en energías mayores a un esqueleto grueso. Como se verá en la siguiente sección, nuestra observación es apoyada por los espectros de PL calculados de los modelos del conjunto B donde es muy clara la dependencia entre el grueso del esqueleto y la energía de la emisión.

Finalmente, creemos que el programa EDOxEDO.f es un mejor código que HISTOGRAMAS.f pues en este último los espectros son extremadamente anchos respecto al ancho experimental; en EDOxEDO.f, los modelos de  $p\text{-Si}$  y  $ap\text{-Si}$  también siguen el comportamiento que Solomon *et al.* [1] mencionan. Pensamos que HISTOGRAMAS.f arroja espectros muy anchos debido a que se considera la posibilidad de que cualquier estado excitado decaiga en cualquier estado vacío sin ningún tipo de restricción. En EDOxEDO.f por el contrario, se supuso una posible forma de decaimiento de los estados excitados que implicaba restringir el número de estados disponibles además de imponer un orden en la forma en la que los electrones decaen. Creemos que EDOxEDO.f se puede mejorar si se incluye la información del número de estados disponibles por intervalo de energía en las  $D(E)$  de conducción y de valencia, es decir, si se incluye en el código la información de la forma de la  $D(E)$ , de modo que el decaimiento será más inteligente pues se llevará la cuenta exacta de cuantos electrones excitados pueden ser recibidos por intervalo de energía disponible en la  $D(E)$  de valencia. Sin embargo, los espectros de PL calculados con EDOxEDO.f son muy semejantes en



forma a los espectros de PL reportados experimentalmente para el  $p$ -Si,  $ap$ -Si y  $ap$ -Si:H. El desplazamiento hacia el azul del máximo de nuestros espectros respecto al máximo de los espectros experimentales de referencia lo consideramos consecuencia de las dimensiones de nuestros modelos.

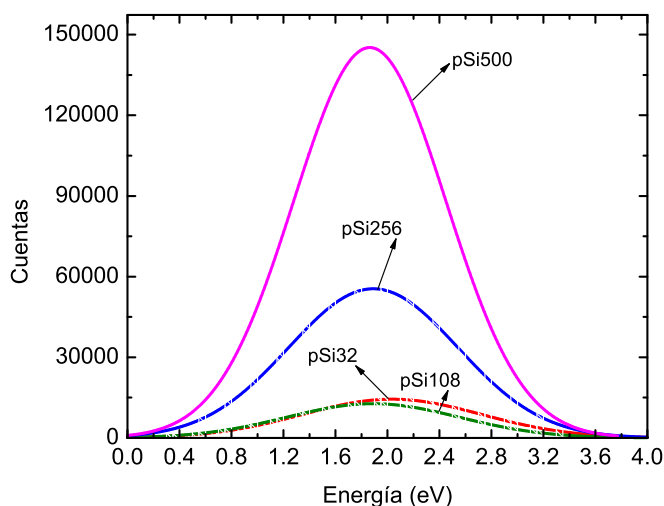
### A.3. Espectros de PL del conjunto B.

Con respecto a los espectros de PL que calculamos para los modelos del conjunto B, queremos aclarar que las condiciones de excitación son exactamente las mismas que las que se consideraron para los modelos del conjunto A. Los códigos que usamos para calcular la PL del conjunto B son HISTOGRAMAS.f y EDOxEDO.f en los que los electrones decaen como se se explicó en la primera sección de este apéndice. En el conjunto B al igual que para el conjunto A, se implementó el código DATOSARTIFICIALES.f para generar estados artificiales entre los estados originales de valencia y conducción con la finalidad de tener más datos sobre las energías de PL.

En la figura A.13 se presentan los espectros de emisión de los modelos de  $p$ -Si del conjunto B que se obtienen con el código HISTOGRAMAS.f. Las energías de emisión calculadas con el código antes mencionado se grafican como histograma y luego se ajusta una curva gaussiana. En la figura A.13 podemos notar que conforme aumenta el número de átomos de silicio por celda de simulación la intensidad de la emisión también y además, la energía de emisión se recorre hacia el rojo conforme el espesor del esqueleto de silicio crece o bien, hacia el azul conforme el espesor del esqueleto decrece. El modelo de  $p$ -Si con 500 átomos de silicio es el de mayor intensidad pero con menor energía de emisión respecto al modelo con 32 átomos de silicio que emite en energías altas pero con muy baja intensidad. Este comportamiento está previsto por el modelo del  $QC$ .

Debido a que los espectros de emisión de los modelos  $p$ -Si del conjunto B calculados con HISTOGRAMAS.f nos parecieron muy anchos respecto al ancho de nuestro espectro de referencia de la PL del  $p$ -Si experimental, decidimos calcular los espectros de emisión para este mismo grupo de modelos pero ahora con el programa EDOxEDO.f mismos que se presentan en la figura A.14.

En la figura A.15 podemos observar la comparación entre el espectro de PL del  $p$ -Si que consideramos de referencia y que obtuvieron Cullis *et al.* [4] y el espectro de

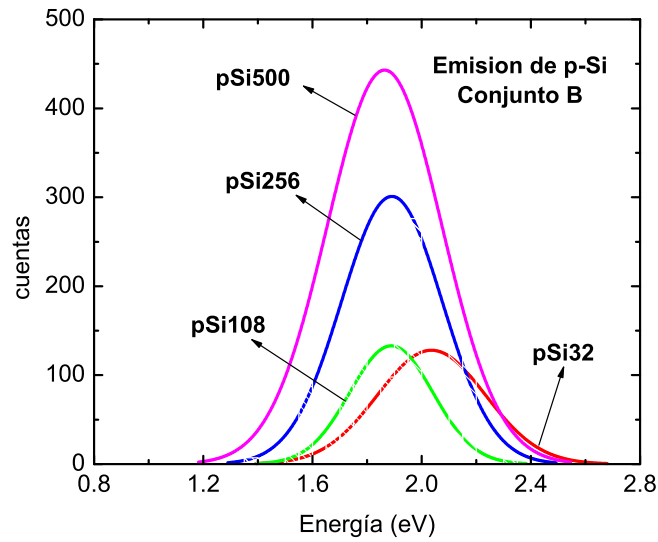


**Figura A.13:** . Comparación entre los espectros de PL de los modelos de  $p$ -Si calculados con HISTOGRAMAS.f. Por arriba de cada curva se colocó el número de átomos de silicio por celda de simulación.

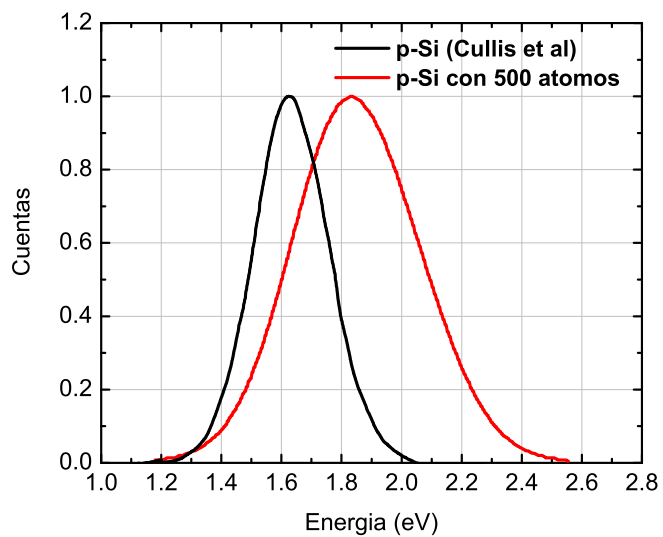
emisión de nuestro modelo de  $p$ -Si con 500 átomos de silicio y calculado con el código EDOxEDO.f. Podemos observar que los espectros son muy semejantes en su forma aunque la energía de emisión es mayor para nuestro modelo que para el de Cullis *et al.*. Pensamos que el corrimiento al azul de la energía de emisión de nuestro modelo respecto a la de la PL de Cullis *et al.* se debe a que nuestro esqueleto de silicio es mucho menor a cualquiera de las muestras estudiadas por los autores mencionados, es decir, nos justificamos con el modelo del  $QC$  pues además, y teniendo en mente los resultados del conjunto A, el espesor del esqueleto con 500 átomos es mayor que el de cualquiera de los esqueletos del conjunto A y por ello, su máxima emisión es menor que la de cualquier modelo del conjunto A. Presentamos en la figura A.16 los espectros de PL de los modelos de  $p$ -Si:H calculados con EDOxEDO.f.

### OBSERVACIONES SOBRE LA PL DE LOS MODELOS DEL CONJUNTO B.

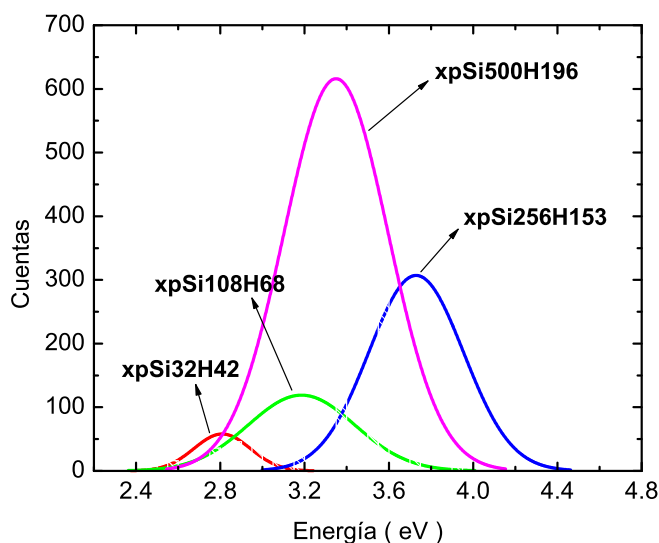
Estudiamos la PL de los modelos del conjunto B con nuestros códigos HISTOGRAMAS.f y EDOxEDO.f con las mismas condiciones iniciales de excitación que se usaron en el conjunto A. Los resultados nos sugieren que el código EDOxEDO.f es más ade-



**Figura A.14:** . Espectros de PL de los modelos de *p-Si* del conjunto B calculados con el programa EDOxEDO.f



**Figura A.15:** . Comparación entre el espectro de PL del *p-Si* de Cullis *et al.* y nuestro modelo de *p-Si* con 500 átomos de silicio.



**Figura A.16:** . Comparación entre todos los espectros de PL de los modelos de  $p$ - $Si:H$  optimizado del conjunto B.

cuando que el HISTOGRAMAS.f para modelar la PL del  $p$ - $Si$  y  $p$ - $Si:H$  que generamos pues, los espectros que calcula tienen un ancho más cercano al que reportan los trabajos experimentales y en especial más cercano al ancho del espectro de Cullis *et al.* [4] que hemos considerado como nuestra referencia (ver figura A.15).

Después de analizar la figura A.15 y la respectiva comparación del espectro de Cullis *et al.* con los modelos del conjunto A, podemos decir que conforme el esqueleto de silicio se va engrosando el máximo de la PL del  $p$ - $Si$  se acerca a lo que Cullis *et al.* advierten y que por lo tanto la PL de un modelo de  $p$ - $Si$  puede ser en gran medida explicada por el confinamiento cuántico. Como vemos en A.14 conforme el esqueleto de silicio es más grueso, también se incrementa la intensidad de la PL. Lo anterior podría deberse a que hay más estados en la  $D(E)$  de conducción de los modelos con 500 y 256 átomos de  $Si$  que en los de 32 y 108 que pueden decaer en los estados de la  $D(E)$  de valencia.

También calculamos la PL de los modelos de  $p$ - $Si:H$  (figura A.16), y al compararlos con la PL de los modelos de  $p$ - $Si$  observamos que los espectros de los modelos de  $p$ - $Si:H$  están en todos los casos en energías más altas que los espectros de los modelos

de *p-Si*. En proporción hay menos hidrógeno por celda de simulación en el modelo de *p-Si:H* con 500 átomos de silicio que en el que tiene 32 y no sabemos si el porcentaje de hidrógeno presente en los modelos sea una de las causas del desplazamiento de su pico de PL a mayores energías, o bien se deba a otros factores.

# Apéndice B

## Códigos de los programas de fotoluminiscencia.

En este apéndice se presentan los códigos de los programas *HISTOGRAMAS.f*, *EDOxEDO.f* y *DATOSARTIFICIALES.f* que se crearon para la obtención de los espectros de fotoluminiscencia de los modelos del conjunto A y B. Todos los códigos que se presentan fueron escritos en lenguaje FORTRAN 90 \ 95.

### B.1. Programa *HISTOGRAMAS.f*

El programa *Histogramas.f* calcula la diferencia de energías entre un nivel excitado en la  $D(E)$  de conducción y cualquier estado desocupado en la  $D(E)$  de valencia. Este programa no imprime límites al decaimiento de los estados excitados y considera una  $D(E)$  de conducción y de valencia de 2 eV de ancho máximo. En el apéndice A se presenta un diagrama en el que se indica la forma en el que los estados excitados decaen en los desocupados.

```
!*****  
!  
! PROGRAM: HISTOGRAMAS  
!  
! PURPOSE:Este programa calcula la diferencia de energía entre cada uno de
```

178 APÉNDICE B. CÓDIGOS DE LOS PROGRAMAS DE FOTOLUMINISCENCIA.

!los estados excitados y cada uno de los estados de valencia que fueron  
!desocupados. De este modo, se obtendrá un histograma del que se podrá  
!observar para un intervalo  $E+dE$  cual es la transición más probable.

!\*\*\*\*\*

PROGRAM HISTOGRAMAS

IMPLICIT NONE

!DECLARACIÓN DE VARIABLES

INTEGER :: i, j, input1, input2, k, m, output

INTEGER, PARAMETER :: n=151

INTEGER, PARAMETER :: single=4

INTEGER, PARAMETER :: double=8

REAL(KIND=single), DIMENSION(151) :: V, C

CHARACTER(len=20) :: ARTIFICIALLENOS32, ARTIFICIALVACIOS32, ARTIlujioHISTO32

REAL(KIND=double), DIMENSION(22801) :: Diferencia

!SECCION DE EJECUCIÓN

!Datos de entrada

OPEN(13, FILE='ARTIFICIALLENOS32.txt', STATUS='OLD', ACTION='READ', IOSTAT=input1)

OPEN(14, FILE='ARTIFICIALVACIOS32.txt', STATUS='OLD', ACTION='READ', IOSTAT=input2)

OPEN(15, FILE='ARTIlujioHISTO32.txt', STATUS='NEW', ACTION='WRITE', IOSTAT=output)

file\_1: IF (input1==0) THEN

    leer\_llenos: DO k=1, n

        READ(13, \*) C(k)

WRITE(\*, \*) 'C(' , k, ')=' , C(k)

END DO leer\_llenos

```
ELSE
  WRITE(*,*)'No pude abrir el archivo 1'
END IF file_1

file_2:IF (input2==0)THEN
  leer_vacios:DO m=1,n
    READ(14,*)V(m)
  WRITE(*,*)'V(',m,')=',V(m)
  END DO leer_vacios
ELSE
  WRITE(*,*)'No pude abrir el archivo 2'
END IF file_2

!Se calcula las diferencias
Estados_excitados: DO i=1,n
  Estados_valencia: DO j=1,n
    Diferencia(j)=ABS(ABS(C(i))-ABS(V(j)))
    WRITE(15,*) Diferencia(j)
  END DO Estados_valencia
END DO Estados_excitados

!Se cierran los archivos abiertos
CLOSE(13)
CLOSE(14)
END PROGRAM HISTOGRAMAS
```



## B.2. Programa *EDOXEDO.f*

El programa *EDOXEDO.f* calcula la diferencia de energías entre un nivel excitado en la  $D(E)$  de conducción y un estado desocupado en la  $D(E)$  de valencia. Este programa restringe el decaimiento de los estados excitados en determinados estados desocupados de valencia y considera una  $D(E)$  de conducción y de valencia de 2 eV de ancho máximo. En el apéndice A se presenta un diagrama en el que se indica la forma en el que los estados excitados decaen en los desocupados.

```

program ESTADOPOR_ESTADO

IMPLICIT NONE

!DECLARACIÓN DE VARIABLES

INTEGER::i,j,input1,input2,k,m,output

INTEGER,PARAMETER::n=47

INTEGER,PARAMETER::single=4

INTEGER,PARAMETER::double=8

REAL(KIND=single),DIMENSION(47)::V,C

CHARACTER(len=20)::LLENOSxpSi129bis,VACIOSxpSi129bis,EDOXpSi129bis

REAL(KIND=double),DIMENSION(2209)::Diferencia

!SECCION DE EJECUCIÓN

!Datos de entrada

OPEN(13,FILE='LLENOSxpSi129bis.txt',STATUS='OLD',ACTION='READ',IOSTAT=input1)

OPEN(14,FILE='VACIOSxpSi129bis.txt',STATUS='OLD',ACTION='READ',IOSTAT=input2)

OPEN(15,FILE='EDOXpSi129bis.txt',STATUS='NEW',ACTION='WRITE',IOSTAT=output)

file_1:IF (input1==0)THEN

    leer_llenos: DO k=1,n

        READ(13,*)C(k)

```

```
WRITE(*,*)'C(',k,')=',C(k)
END DO leer_llenos
ELSE
WRITE(*,*)'No pude abrir el archivo 1'
END IF file_1
file_2:IF (input2==0)THEN
leer_vacios:DO m=1,n
READ(14,*)V(m)
WRITE(*,*)'V(',m,')=',V(m)
END DO leer_vacios
ELSE
WRITE(*,*)'No pude abrir el archivo 2'
END IF file_2
!Se calcula las diferencias
Decaimiento: DO i=1,n
Diferencia(i)=ABS(ABS(C(i))-ABS(V(i)))
WRITE(15,*) Diferencia(i)
END DO Decaimiento
!Se cierran los archivos abiertos
CLOSE(13)
CLOSE(14)
end program ESTADOPOR_ESTADO
```

### B.3. Programa *DATOSARTIFICIALES.f*

Este programa fue creado con el único objeto de incrementar el número de datos de salida que tanto el programa *HISTOGRAMAS.f* y *EDOXEDO.f* arrojan. Los archivos de salida de *HISTOGRAMAS.f* y *EDOXEDO.f* consisten en renglones cada uno con un valor real que representa la energía de un fotón emitido. El programa *DATOSARTIFICIALES.f* subdivide en 10 el intervalo de energía entre dos renglones consecutivos de los archivos de salida para obtener más valores de energía intermedios.

```

!*****
! PROGRAM: DATOSARTIFICIALES
! PURPOSE: Subdividir el intervalo entre los datos de entrada para crear
!          datos artificialmente.
!*****

program DATOSARTIFICIALES

implicit none

!DECLARACION DE VARIABLES

INTEGER::i,j,input1,output1,k

INTEGER, PARAMETER::n=16,divisiones=10

INTEGER, PARAMETER::single=4

INTEGER, PARAMETER::double=8

REAL(KIND=single),DIMENSION(16)::D

CHARACTER(len=20):: LLENOSxpsi129bis, ALLENOSxpSi129bis

REAL(KIND=double), DIMENSION(15)::Intervalo,Salto

REAL(KIND=double),DIMENSION(15):: Incre_0,Incre_1,Incre_2,Incre_3

REAL(KIND=double),DIMENSION(15)::Incre_4,Incre_5,Incre_6,Incre_7,Incre_8

```

```
&,Incre_9
!SECCION DE EJECUCIÓN
!Datos de entrada
OPEN(13,FILE='LLENOSxpsi129bis.txt',STATUS='OLD',ACTION='READ',IOSTAT=input1)
OPEN(15,FILE='ALLENOSxpsi129bis.txt',STATUS='NEW',ACTION='WRITE',IOSTAT=output1)
file_1:IF (input1==0)THEN
    leer_datos: DO i=1,n
        READ(13,*)D(i)
WRITE(*,*)'D(',i,')=' ,D(i)
END DO leer_datos
    ELSE
        WRITE(*,*)'No pude abrir el archivo 1'
END IF file_1
!Subdividir los intervalos
Intervalos: DO i=1,n-1
    Intervalo(i)=ABS(ABS(D(i+1))-ABS(D(i)))
    Salto(i)=Intervalo(i)/divisiones
    !WRITE(*,*)'Intervalo(',i,')=' ,Intervalo(i)
    !WRITE(*,*)'Salto(',i,')=' ,Salto(i)
    Incre_0(i)=D(i)+(Salto(i)*0)
    Incre_1(i)=D(i)+(Salto(i)*1)
    Incre_2(i)=D(i)+(Salto(i)*2)
    Incre_3(i)=D(i)+(Salto(i)*3)
    Incre_4(i)=D(i)+(Salto(i)*4)
```

184 APÉNDICE B. CÓDIGOS DE LOS PROGRAMAS DE FOTOLUMINISCENCIA.

```
Incre_5(i)=D(i)+(Salto(i)*5)
Incre_6(i)=D(i)+(Salto(i)*6)
Incre_7(i)=D(i)+(Salto(i)*7)
Incre_8(i)=D(i)+(Salto(i)*8)
Incre_9(i)=D(i)+(Salto(i)*9)
WRITE(15,*)Incre_0(i)
WRITE(15,*)Incre_1(i)
WRITE(15,*)Incre_2(i)
WRITE(15,*)Incre_3(i)
WRITE(15,*)Incre_4(i)
WRITE(15,*)Incre_5(i)
WRITE(15,*)Incre_6(i)
WRITE(15,*)Incre_7(i)
WRITE(15,*)Incre_8(i)
WRITE(15,*)Incre_9(i)
END DO Intervalos
end program DATOSARTIFICIALES
```

# Referencias

- [1] *Spatial and quantum confinement in crystalline and amorphous porous silicon*, I. Solomon, R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, J. Non-Cryst. Solids **248**, 227(1998).
- [2] *Electrochemistry and photoluminescence of porous amorphous silicon*, R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, I. Solomon, Thin Solid Films **297**, 5(1997).
- [3] *Propiedades topológicas, electrónicas y ópticas del silicio amorfo puro y contaminado*, Fernando Álvarez Ramírez, Tesis de Doctorado, UNAM(2002).
- [4] *The structural and luminescence properties of porous silicon*, A. G. Cullis, L. T. Canham and P. D. J. Calcott, J. Appl. Phys. **82**, 909(1997).
- [5] *Porous silicon optical devices for sensing applications*, V. Torres-Costa, F. Argulló-Rueda, R. J. Martín-Palma, J. M. Martínez-Duart, Optical Materials **27**, 1084(2005).
- [6] *First-principles simulations of atomic networks and optical properties of amorphous  $SiN_x$  alloys*, Fernando Álvarez and Ariel A. Valladares, Phys. Rev. B **68**, 205203(2003).
- [7] *Physics of amorphous materials*, S. R. Elliot, Segunda Edición, John Wiley and Sons, Hong Kong, 1990.
- [8] *The physics of amorphous solids*, Richard Zallen, John Wiley and Sons, United States, 1983.
- [9] *Luminescence of solids*, D. R. Vij, New York, Plenum Press, 1998.
- [10] *Semiconductors. Group IV Elements and III-V Compounds*, O. Madelung, Springer-Verlag, Germany, 1991.



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.

- [11] *Silicon. Evolution and Future of a Technology*, P. Siffert and E. Krimmel, Edit. Springer, Germany, 2004.
- [12] *Radial distribution functions of ab initio generated amorphous covalent networks*, Fernando Alvarez, C. C. Díaz, and Ariel A. Valladares, Phys. Rev. B. **65**, 113108(2001).
- [13] *Ab initio studies of atomic and electronic structure of pure and hydrogenated  $\alpha$ -Si* A. A Valladares, F. Alvarez, Z. Liu, J. Sticht, and J. Harris, Eur. Phys. J B **22**, 443(2001).
- [14] *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046(1990).
- [15] *Some perspectives on the luminescence mechanism via surface-confined states of porous Si*, F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov and V. Gavrilenko, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **283**, 197(1993).
- [16] *Experimental estimates of porous silicon bandgaps*, Properties of porous silicon, P. D. J. Calcott, EMIS Datareviews series, No. 18, INSPECT, 1988.
- [17] *Absorption coefficient of porous silicon*, Properties of porous silicon, J. Behren and P. M. Fauchet, EMIS Datareviews series, No. 18, INSPECT, 1988.
- [18] *Optical properties of porous silicon*, W. TheiSS, Elsevier, Germany, 1997.
- [19] *Porous silicon formation by anodisation*, Properties of porous silicon, A. Hallimaoui, EMIS Datareviews series, No. 18, INSPECT, 1997.
- [20] *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, S. M. Prokes, Edel Stein and R. C. Cammarata, 439(1996).
- [21] *The mechanism of light emission from porous silicon: where are we 7 years on?*, P. D. J. Calcott, Materials Science and Engineering B **51**, 132(1998).
- [22] *Surface recombination model of visible luminescence in porous silicon*, Zoltán Hajnal and Péter Deák, J. Non-Cryst. Solids **227**, 1053(1998).
- [23] *Analysis of the interband transitions in porous silicon*, M. R. Beltrán, M. Cruz, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez, Solar Energy Materials and Solar Cells **52**, 261(1998).
- [24] *Surface contributions to the effective optical properties of porous silicon*, J. E. Lugo, J. A. Del Río, J. Tagüeña-Martínez, Solar Energy Materials and Solar Cells **52**, 239(1998).



- [25] *Photoluminescence of porous silicon prepared from crystallized  $\alpha$ -Si:H films*, P. Danesh, L. Bedikjan, I. Savatinova, E. Liarokapis, J. Non-Cryst. Solids **227**, 1049(1998).
- [26] *Supercell approach to the optical properties of porous silicon*, M. Cruz, M. R. Beltrán, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez and Yuri G. Rubo, Phys. Rev. B **59**, 15381(1999).
- [27] *Carrier localization and photoluminescence in porous silicon*, D. Ninno, G. Ladonisi, F. Buonocore, Solid State Commun. **112**, 521(1999).
- [28] *Origin of the photoluminescence shifts in porous silicon*, H. Elhouichet, B. Bessaïs, O. Ben Younes, H. Ezzaouia and M. Oueslati, Eur. Phys. J. AP **1**, 153(1998).
- [29] *In situ photoluminescence characterization of porous silicon formation*, Ning Chi, David Lee Phillips, Kwong-Yu Chan, Thin Solid Films **342**, 142(1999).
- [30] *Complex nature of the red photoluminescence band and peculiarities of its excitation in porous silicon*, T. V. Torchynska, J. Palacios Gómez, G. P. Polupan, F. G. Becerril Espinoza, A. García Borquez, N. E. Korsunskaya, L. Yu. Khomenkova, Applied Surface Science **167**, 197(2000).
- [31] *Effect of adsorption spectra of porous silicon*, N. E. Korsunskaya, E. B. Kaganovich, L. Yu. Khomenkova, B. M. Bulakh, B. R. Dzhumaev, G. V. Beke-tov, E. G. Manoilov, Applied Surface Science **166**, 349(2000).
- [32] *Relation between electroluminescence and photoluminescence in porous silicon*, E. Savir, J. Jedrzejewski, A. Many, Y. Goldstein, S. Z. Weisz, M. Gomez, L. F. Fonseca, O. Resto, Materials Science and Engineering B **72**, 138(2000).
- [33] *Effects of O, H and N passivation on photoluminescence from porous silicon*, Z. H. Xiong, L. S. Liao, S. Yuan, Z. R. Yang, X. M. Ding, X. Y. Hou, Thin Solid Films **388**, 271(2001).
- [34] *Photoluminescence properties of porous silicon nanocomposites*, H. Elhouichet, M. Oueslati, Materials Science and Engineering B **79**, 27(2001).
- [35] *Large current density and anodization time needed for strong photoluminescence in porous silicon*, Masato Ohmukai, Masaki Taniguchi, Yasuo Tsutsumi, Materials Science and Engineering B **86**, 26(2001).

- [36] *Two kinds of enhancement in photoluminescence by chemical etching of porous silicon*, Masato Ohmukai, Hayato Mukai, Yasuo Tsutsumi, Materials Science and Engineering B **95**, 287(2002).
- [37] *Stokes and anti-stokes photoluminescence of rhodamine B in porous silicon*, A. Moadhen, H. Elhouichet, M. Oueslati, Materials Science and Engineering C **21**, 297(2002).
- [38] *The role of ambient ageing on porous silicon photoluminescence: evidence of phonon contribution*, H. Elhouichet, M. Oueslati, Applied Surface Science **191**, 11(2002).
- [39] *Correlation between bulk morphology and luminescence in porous silicon investigated by pore collapse resulting from drying*, Michael D. Mason, Donald J. Sirbully, Steven K. Buratto, Thin Solid Films **406**, 151(2002).
- [40] *Quantitative analysis of the morphology of macropores on low-doped p-Si*, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, N. Gabouze, S. Fellaah and R. B. Werspohn, Journal of The Electrochemical Society **149**, C511(2002).
- [41] *Effect of ageing on the luminescence intensity and lifetime of porous silicon: roles of recombination centers*, Bui Huy, Phi Hoa Binh, Bui Quang Diep, Phi Van Luong, Physica E **17**, 134(2003).
- [42] *Photoluminescence and morphological studies of porous silicon*, Jaehyeong Lee, Kaustuv Chakrabarty, Justin Yi, Applied Surface Science **211**, 373(2003).
- [43] *SEM and HRTEM study of porous silicon-relationship between fabrication, morphology and optical properties*, J. Dian, A. Macek, D. Nižnanský, I. Nemeč, V. Vrkošlav, Applied Surface Science **238**, 169(2004).
- [44] *PL and EL features of p-type porous silicon prepared by electrochemical anodic etching*, D.-A. Kim, J.-H. Shim, N.-H. Cho, Applied Surface Science **234**, 256(2004).
- [45] *Photoluminescence of oxidized porous silicon under uv-light illumination*, Yue Zhao, Deren Yang, Dongsheng Li, Minghua Jiang, Materials Science and Engineering B **116**, 95(2005).
- [46] *Blue luminescence from porous layers produced by metal-assisted chemical etching on low-doped silicon*, T. Hadjersi, N. Gabouze, N. Yamamoto, C. Benazzouz, H. Cheraga, Vacuum **80**, 366(2005).

- [47] *Blue-light emission from porous silicon induced by laser irradiation*, J. Sun, Y. W. Lu, X. W. Du, S. A. Kulinich, *Mater. Lett.* **59**, 2394(2005).
- [48] *Photoluminescence and photocurrent in porous silicon Schottky barriers*, T. V. Torchynska, A. Vivas Hernandez, G. Polupan, S. Jiménez Sandoval, M. Estrada Cueto, R. Pena Sierra, G. R. Paredes Rubio, *Thin Solid Films* **492**, 327(2005).
- [49] *Photoinduced phenomena in nanostructured porous silicon*, R. D. Arce, R. R. Koropecski, G. Olmos, A. M. Gennaro, J. A. Schmidt, *Thin Solid Films* **510**, 169(200).
- [50] *Porous silicon microstructure and composition characterization depending on the formation conditions*, T. I. Gorbanyuk, A. A. Evtukh, V. G. Litovchenko, V. S. Solnsev, E. M. Pakhlov, *Thin Solid Films* **495**, 134(2006).
- [51] *Long-time stabilization of porous silicon photoluminescence by surface modification*, Be. Mahmoudi, N. Gabouze, L. Guerbous, M. Haddadi, K. Beldjilali, *J. Lumin.* **127**, 534(2007).
- [52] *Influence of pH solution on photoluminescence of porous silicon*, A. Benilov, I. Gavrilchenko, I. Benilova, V. Skryshevsky, M. Cabrera, *Sensors and Actuators A* **137**, 345(2007).
- [53] *Effect of rapid thermal treatment on photoluminescence of surface passivated porous silicon*, Yue Zhao, Dongshen Li, Shuoxiang Xing, Wenbin Sang, Deren Yang, Minhua Jiang, *J. of Lumin.* , in press.
- [54] *Structural and photoluminescence properties of porous silicon with deep pores obtained by laser-assisted electrochemistry*, Vitor Baranauskas, Bin Bin Li, Marcello C. Tosin, Jing Guo Zhao, Helder J. Ceragioli, Alfredo C. Peterlevitz, Steven F. Durrant, *Surface and Coatings Technology* **133**, 325(2000).
- [55] *Photoluminescence and Raman study of porous silicon synthesized by visible and infrared laser etching*, H. S. Mavi, B. G. Rasheed, R. K. Soni, S. C. Abbi, K. P. Jain, *Thin Solid Films* **397**, 125(2001).
- [56] *Growth and nucleation of pores in n-type porous silicon and related photoluminescence*, Duk Ryel Kwon, Subhankar Ghosh, Chogmu Lee, *Mater. Sci. Eng. B* **103**, 1(2003).
- [57] *Light-emitting nano-porous silicon structures fabricated using a plasma hydrogenation technique*, Y. Abdi, J. Derakhshandeh, P. Hashemi, S. Mohajerzadeh, F. Karbassian, F. Nayeri, E. Arzi, M. D. Robertson, H. Radamson, *Mater. Sci. Eng. B* **124**, 483(2005).

- [58] *Observation of room-temperature resonant photoluminescence in porous silicon*, A. Kanjilal, M. Song, K. Furuya, B. Mallik, *Physica E* **35**, 151(2006).
- [59] *A molecular dynamics primer*, Furio Ercolessi, Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, 1997.
- [60] *Computer simulations of liquids*, M.P. Allen and D.J. Tildesley, Oxford Science Publications, Great Britain, 1987.
- [61] *Cerius<sup>2</sup>. Fast Structure Code*, User Guide, Release 3.0, Molecular Simulations Inc., San Diego, 1997.
- [62] C. G. Broyden, *J. of the Institute of Mathematics and Its Applications* **6**, 76(1970); R. Fletcher, *Comput. J.* **7**, 149(1964); D. F. Shanno, *Math. Oper. Res.* **3**, 244(1978).
- [63] *Ground state of the electron gas by stochastic method*, D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Letters* **45**, 566(1980).
- [64] *Density-functional theory of atoms and molecules*, Robert G. Parr and Weitao Yang, Oxford University Press, 1989.
- [65] *Ab initio molecular dynamics*, Francois Gygi and Giulia Galli, *Materials Today*, 26(2005).
- [66] *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200(1980).
- [67] *Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments*, J. Harris, *Phys. Rev. B* **31**, 1770(1985).
- [68] *A localized-basis scheme for molecular dynamics*, Zijing Lin and J. Harris, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1055(1992).
- [69] *Inorganic chemistry. Principles of structure and reactivity*, J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, 4th Ed., HarperCollins College Publishers, New York, 1993.
- [70] *Models of disorder*, J. M. Ziman, Alden Press, Oxford, 1979.
- [71] *Atomic topology and optical properties of amorphous porous silicon, ap-Si*, Emi-lye R. L. Loustau, R. M. Valladares, Ariel A. Valladares, *J. Non-Cryst. Solids* **338**, 416(2004).

- [72] *X-ray double crystal diffraction study of porous silicon*, I. M. Young, M. I. J. Beale, and J. D. Benjamin, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1133(1985).
- [73] *Crystalline and amorphous nanostructures in porous silicon*, Emilye R. L. Loustau, Ariel A. Valladares, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 2200(2008).
- [74] *The energetics of hydrogen adsorbed in nanoporous carbon: A simulational study*, Emilye R. L. Loustau, Rubén Estrada, Ariel A. Valladares, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1332(2006).
- [75] *Crystal orientation dependence and anisotropic properties of macropore formation of p- and n-type silicon*, M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jäger, W. Jäger, and H. Föll, *Journal of The Electrochemical Society* **148**, E267(2001).
- [76] *Computer modeling of nanoporous materials: an ab initio novel approach for silicon and carbon*, Ariel A. Valladares, Alexander Valladares and R. M. Valladares, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **988**, 2007.
- [77] *A model of size-dependent photoluminescence in amorphous silicon nanostructures: comparison with observations of porous silicon*, M. J. Estes and G. Model, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 11814(1996).
- [78] *Conditions of elaboration of luminescent porous silicon from hydrogenated amorphous silicon*, R. B. Wehrspohn, J. -N. Chazalviel, F. Ozanam, and I. Solomon, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1885(1996).
- [79] *Porous Silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics*, O. Bisi, Stefano Ossicini, L. Pavesi, *Surface Science Reports, Elsevier* **38**, 69(2000).
- [80] *Rapid-thermal-oxidized porous Si. The superior photoluminescent Si*, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch and V. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 943(1992).
- [81] *Direct evidence for the amorphous silicon phase in visible photoluminescence porous silicon*, J. M. Perez, J. Villalobos, P. McNeil, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J. P. Estrera, P. D. Stevens and R. Glosser, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 563(1992).
- [82] *Visible photoluminescence from porous silicon. Properties of porous silicon*, L. T. Canham, *EMIS Datareviews Series, No.18*, 1997.

- [83] *Strong in-plane birefringence of spatially nanostructured silicon*, D. Kovalev, G. Polisski, J. Diener, H. Heckler, N. Künzer, V. Yu. Timoshenko and F. Koch, Appl. Phys. Lett. **78**, 916(2001).
- [84] *Absence of diffusion in certain random lattices*, P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492(1956).
- [85] *Effects of selenium treatment on composition and photoluminescence properties of porous silicon*, R. Jarimaviciute-Žvalionienė, S. Tamulevicius, M. Andrulevicius, G. Statkute, R. Tomašiunas, V. Grigaliunas, J. Lumin. **127**, 431(2007).
- [86] J. F. Harvey, M. Shen, R. A. Lux, M. Dutta, J. Pamulapati, and R. Tsu, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **256**, 175(1992).
- [87] *Observations on the surface and bulk luminescence of porous silicon*, D. T. Jiang, I. Coulthard, T. K. Sham, J. W. Lorimer, S. P. Frigo, X. H. Feng, and R. A. Rosenberg, J. Appl. Phys **74**, 6335(1993).