

**MEDICIÓN Y MODELAJE CUÁNTICO DE LOS
EFECTOS DEL OXÍGENO EN SILICIO POROSO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO
ACADÉMICO DE**

**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
M A T E R I A L E S**

P R E S E N T A

RODOLFO CISNEROS DÉVORA



Director de Tesis: Dr. Chumin Wang Chen

MÉXICO, D. F.

2010



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.

A mis padres:

Hermila Dévora y Raúl Cisneros

A mi hermano:

Rulis

A mi compañera:

Janine Alabat

En memoria de:

Rosaura Cisneros

Agradecimientos

Como un testimonio de gratitud y eterno reconocimiento, por su amistad y el apoyo que siempre me ha brindado con el cual he logrado terminar mis estudios de doctorado. Con admiración y respeto al Dr. Chumin Wang Chen.

Al Dr. Gerardo García Naumis y a la Dra. Elizabeth Chavira Martínez, miembros del comité tutorial, por las sugerencias realizadas durante el desarrollo del trabajo de investigación.

A los profesores del jurado revisor de esta tesis: Dr. Eduardo A. Muñoz Picone, Dra. Julia Tagüeña Parga, Dra. Marcela R. Beltrán Sánchez y Dra. Hailin Zhao Hu, por sus valiosos comentarios que contribuyeron a mejorar el trabajo escrito.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por su amistad y facilitarme el uso de sus instalaciones.

A los técnicos del IIM-UNAM, Adriana Tejeda, Carlos Flores, Víctor Gómez, Caín Gonzáles y a Silvia E. Frausto de súpercomputo de la UNAM, por su valiosa asistencia técnica y amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México por la beca otorgada a lo largo de mis estudios doctorales, así como a los apoyos recibidos a través del Programa de Fomento a la Graduación de la UNAM y a través del proyecto CONACyT-58938.

A la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) de la UNAM, por el uso de las supercomputadoras KanBalam y Bakliz. Al proyecto PAPIIT-IN114008, por el financiamiento al laboratorio de silicio poroso.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por todas las facilidades otorgadas desde finales de mis estudios de licenciatura.

Agradezco a todos los que han sido parte de mi vida, siguen y seguirán en mi mente: Carlos Gorostieta, Rafael Mendoza, Ruth Hernández, Maricela Ramírez, Alejandro Mayorga, Selene Rodríguez, Cristina Romero, Zaahel Mata, Martín Mejía, Rodrigo de la Teja, Fernando Salazar, Alma, Marcela Cortes, Miguel Cruz, Raúl Oviedo, Samuel Ramos, Vicenta Sánchez, Luis A. Pérez, Julio César Hernández, César Galván, Carlos Ramírez y Alessio Palavicini.

A mi familia, porque gracias a su cariño, guía y apoyo he llegado a realizar uno de mis anhelos más grandes de mi vida, fruto del inmenso apoyo, amor y confianza que en mi se depositó y con los cuales he logrado terminar mis estudios que constituyen el legado más grande que pudiera recibir y por lo cual les viviré eternamente agradecido. Sabiendo que no existirá una forma de agradecer una vida de sacrificio y esfuerzo, quiero que sientan que el objetivo logrado también es de ustedes y que la fuerza que me ayudo a conseguirlo fue su apoyo.

Por último, a la familia Lembo en especial a Janine Alabat quien es la mujer con la que quiero compartir mi caminar en esta vida.

Los principales resultados de esta tesis se han resumido en las siguientes publicaciones:

- (1) R. Cisneros, C. Ramírez y C. Wang,
Ellipsometry and *ab initio* approaches to the refractive index of porous silicon
J. Phys.: Condens. Matter **19**, 395010 (2007).
- (2) R. Cisneros, H. Pfeiffer y C. Wang,
Oxygen absorption in free-standing porous silicon: a structural, optical and kinetic analysis
Nanoscale Res. Lett. **5**, 686 (2010).

Resumen

Durante la última década, la nanociencia y nanotecnología han sido quizás el tema de investigación que ha atraído mayor atención a la comunidad científica. En particular, los materiales nano-estructurados constituyen la base para la nanotecnología. Estos materiales poseen por lo menos dos propiedades únicas: (1) un alto porcentaje de átomos en la superficie con entornos asimétricos, debido a una extensa superficie por unidad de volumen; (2) sus excitaciones elementales experimentan un importante confinamiento espacial exhibiendo los efectos cuánticos a escala macroscópica debido al principio de exclusión de Pauli y al mismo tiempo, experimentan una reducción significativa de su energía cinética en comparación con la potencial, hecho que conduce frecuentemente a un realce de los fenómenos cooperativos. Estas propiedades podrían conducir a aplicaciones importantes, tales como en sensores, catalizadores y materiales supermagnéticos. En particular, el silicio poroso (*p*-Si) constituye un buen ejemplo de estos materiales nanoestructurados, el cual puede obtenerse por medio de la anodización electroquímica de obleas de silicio cristalino (*c*-Si). El *p*-Si se puede visualizar como una estructura formada por alambres cuánticos interconectados y que, a diferencia del *c*-Si tiene una alta foto- y electro-luminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente.

En esta tesis se estudian los efectos del oxígeno en las propiedades del *p*-Si desde enfoques tanto teórico como experimental. Dado la extensa superficie del *p*-Si, su oxidación es un proceso natural, difícil de evitar y de fundamental importancia para muchas aplicaciones del mismo. En la parte experimental, hemos sintetizado muestras de *p*-Si con y sin sustrato utilizando una anodización electroquímica a partir de obleas de *c*-Si dopado con boro y orientado en la dirección cristalina [001] de baja resistividad eléctrica de 0.01-0.03 $\Omega\cdot\text{cm}$. Las muestras libres de sustrato se obtuvieron aplicando una corriente de corte al finalizar la anodización. La caracterización de estas muestras se efectuó principalmente en los aspectos estructural y óptico. La caracterización estructural se realizó a través de la técnica de adsorción de nitrógeno, termogravimetría, difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica, óptica y electrónica de barrido. Así mismo, las propiedades ópticas de las muestras se midieron mediante la transmitancia óptica en UV-visible así como la elipsometría espectroscópica. Esta última es quizás la técnica no destructiva ideal que determina al mismo tiempo el espesor, la composición química, el índice de refracción y el coeficiente de extinción, siendo los últimos dos como función de la energía fotónica. Los resultados obtenidos muestran la existencia de una costra de SiO_2 sobre la superficie de los poros cuando las muestras son oxidadas a una temperatura menor que 750 °C, mientras que para temperaturas mayores de oxidación los espectros de transmitancia sugieren la formación de SiO_2 en el bulto, hecho que se confirmó mediante la difracción de rayos X. El área superficial de las muestras sin oxidación térmica es alrededor de 285 m^2/g . Así mismo, las isothermas de termogravimetría sugieren una sinterización alrededor de 400 °C, la cual fue corroborada por la microscopía de fuerza atómica.

En paralelo a la síntesis y caracterización del *p*-Si, hemos realizado un estudio cuántico a primeros principios dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT), en el cual el *p*-Si fue modelado a partir de una supercelda de 32 átomos de Si, removiendo de 13 a 18 de ellos y formando poros columnares en la dirección [001]. Los resultados revelan una contracción estructural cuando los enlaces sueltos en la superficie de los poros son saturados con átomos de oxígeno, contrario a la expansión observada al saturar con hidrógeno. Los espectros de la constante dieléctrica muestran una disminución de la brecha óptica cuando los átomos de oxígeno se encuentran únicamente sobre la superficie del *p*-Si, así como un incremento de la misma cuando los átomos de oxígeno se encuentran adicionalmente en el interior de la estructura. Este resultado es consistente con lo observado en los espectros de transmisión óptica y muestra la capacidad predictiva de la teoría cuántica a primeros principios en las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales.

Contenido

| | |
|--------------------------------------------------|----|
| Introducción | 1 |
| Capítulo 1. Silicio Poroso | 3 |
| 1.1. Antecedentes | 3 |
| 1.1.1. Primeras observaciones | 5 |
| 1.1.2. Auge del silicio poroso | 6 |
| 1.2. Síntesis del Silicio Poroso | 10 |
| 1.2.1. Obleas de silicio cristalino | 11 |
| 1.2.2. Contacto eléctrico sobre las obleas | 12 |
| 1.2.3. Proceso de anodización | 12 |
| 1.2.4. Secado de muestras | 14 |
| 1.3. Métodos de Caracterización | 15 |
| 1.3.1. Adsorción de N ₂ | 16 |
| 1.3.2. Gravimetría y Termogravimetría | 17 |
| 1.3.3. Microscopías | 18 |
| 1.3.4. Difracción de rayos X | 22 |
| 1.3.5. Espectrofotometría y Fluorometría | 23 |
| 1.3.6. Elipsometría | 26 |
| Capítulo 2. Modelo a Primeros Principios | 29 |
| 2.1. Sistema de Muchas Partículas | 29 |
| 2.1.1. Método de Hartree-Fock | 30 |
| 2.2. Teoría del Funcional de la Densidad | 32 |
| 2.2.1. Teoremas básicos y el método de Kohn-Sham | 32 |
| 2.2.2. Correlación e intercambio | 34 |
| 2.2.3. Aproximación de densidad local | 35 |
| 2.3. El Código CASTEP | 36 |
| 2.3.1. Optimización geométrica | 36 |
| 2.3.2. Pseudopotenciales | 37 |
| 2.4. Contracción Estructural debida al Oxígeno | 38 |
| 2.5. Propiedades Electrónicas y Ópticas | 41 |
| Capítulo 3. Absorción de Oxígeno | 44 |
| 3.1. Silicio Poroso sin Sustrato | 44 |
| 3.2. Área Superficial y Tamaño de Poros | 45 |
| 3.3. Oxidación Térmica | 46 |
| 3.4. Caracterización Estructural | 49 |
| 3.5. Transmisión Óptica | 50 |
| 3.6. Análisis Elipsométrico | 52 |
| Conclusiones | 55 |
| Apéndice A: Método de Tauc plot | 57 |
| Referencias | 62 |

Introducción

El desarrollo de nuevos materiales que poseen propiedades excepcionales constituye en la actualidad el fundamento de la tecnología moderna que transforma la vida cotidiana de la humanidad. Dichos materiales pueden obtenerse mediante la manipulación de su microestructura, consiguiendo así nuevas propiedades macroscópicas deseadas. Por ejemplo, por medio de la modificación de las posiciones atómicas podemos obtener diamante a partir de grafito, así como fulerenos, grafenos y nanotubos de carbono. El diamante monocristalino es el material con mayor dureza mecánica y mayor conductividad térmica medida a temperatura ambiente (2000-2500 W/m·K), cinco veces más que la del cobre.

En general, los materiales pueden clasificarse según su estructura microscópica como cristalino, cuasicristalino, amorfo, entre otros. El primero tiene la simetría traslacional y el segundo posee el orden rotacional de largo alcance, mientras que el tercero contiene únicamente un orden de corto alcance en el número de coordinación. Los materiales de baja dimensionalidad son sólidos altamente anisotrópicos, es decir, la dinámica de sus excitaciones elementales está confinada en un subespacio de menor dimensionalidad. Como ejemplo podemos citar a las películas delgadas, multicapas, materiales porosos, tubos y alambres cuánticos, los cuales presentan propiedades extraordinarias, tales como superconductividad de altas temperaturas de transición, efecto Hall cuántico y una magnetización significativamente mayor.

El silicio ocupa aproximadamente el 30% de la corteza terrestre, siendo el segundo elemento más abundante después del oxígeno. El silicio cristalino (*c*-Si) es un semiconductor con una brecha energética indirecta de 1.1eV y es indiscutiblemente el material más empleado en la microelectrónica actual. Sin embargo, el *c*-Si no tiene aplicaciones importantes en la ópto-electrónica, ya que la eficiencia de fotoluminiscencia es menor que 0.001%. En contraparte, cuando se generan poros en el *c*-Si, produciendo un material nanoestructurado llamado silicio poroso (*p*-Si), sus propiedades ópticas cambian significativamente, logrando una eficiencia cuántica de 10%. El *p*-Si puede visualizarse como un esqueleto coralino formado por nano-alambres y cristalitos interconectados, por lo tanto, se espera que los efectos del confinamiento cuántico sean determinantes en sus propiedades físicas. Además, la distribución espacial de porosidades puede controlarse bajo condiciones de producción, en consecuencia, un cambio en la estructura espacial de los poros induce cambios en el índice de refracción de la muestra, el cual servirá de base para el diseño de nuevos dispositivos fotónicos multidimensionales. Por último, este material posee una alta tasa de superficie por unidad de volumen del orden de $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ que puede emplearse como sensores y materiales catalíticos.

Durante el desarrollo de esta tesis, hemos realizado un estudio comparativo del *p*-Si a partir de los cálculos cuánticos y de las mediciones experimentales. En el primero, partimos de un modelo de las celdas unitarias

produciendo poros columnares, donde los enlaces sueltos de las superficies se saturan por átomos de hidrógeno y/o oxígeno. Este modelo tiene la virtud de ser sencillo y enfatiza los efectos del confinamiento cuántico, así como la interconectividad de la estructura porosa. Los cálculos cuánticos de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas se realizaron usando la teoría del funcional de la densidad (DFT). En el segundo enfoque, se sintetizaron muestras de *p*-Si a partir de obleas de *c*-Si de baja resistividad eléctrica, así como muestras libres de sustrato. El diámetro promedio de los poros y el área superficial de las muestras se determinaron a partir de la absorción de nitrógeno a 77 K. La estructura microscópica también se analizó por medio de rayos X, microscopía electrónica de barrido y la de fuerza atómica. La porosidad y la absorción de oxígeno se cuantificaron mediante la gravimetría y termogravimetría. Sus propiedades ópticas se caracterizaron a través de la espectrofotometría en el rango del visible y del ultravioleta (UV). Asimismo, las muestras fueron caracterizadas usando la elipsometría espectroscópica, en la cual se hace incidir un haz de luz polarizada sobre la muestra y se mide la diferencia de respuesta ante luces con diferentes polarizaciones. Esta técnica es capaz de revelar el espesor de la película del *p*-Si, la distribución espacial de la composición química, índice de refracción y coeficiente de extinción. En particular, el espesor de las muestras es verificado por observación directa a través de la microscopía óptica y de barrido.

Esta tesis se divide en tres capítulos. En el primero se introduce el *p*-Si, haciendo nota de su surgimiento, desarrollo y panorama actual, así como los detalles de proceso de síntesis y las técnicas utilizadas para su caracterización. En el segundo capítulo, se discuten aspectos fundamentales de la DFT y algunos detalles del software CASTEP, así como los resultados teóricos obtenidos por la presencia de los átomos de oxígeno tanto sobre la superficie como en el bulto de la estructura del silicio poroso. En el tercero, se presentan los resultados experimentales de los efectos de la oxidación térmica en las propiedades estructurales y ópticas del *p*-Si con y sin sustrato. Por último, se discuten posibles comparaciones entre los datos experimentales con los obtenidos de la teoría a primeros principios.

Capítulo 1

Silicio Poroso

Un material poroso es una estructura sólida hueca que contiene una porción de aire u otro material. En particular, el silicio poroso (*p*-Si) puede visualizarse como un esqueleto de silicio cristalino (*c*-Si), como se muestra en la figura 1.1. Se ha encontrado que el *p*-Si preserva el orden cristalino a pesar de la existencia de los poros, es decir, su patrón de difracción de rayos X muestra un orden de largo alcance estructural [Liu, 2003].

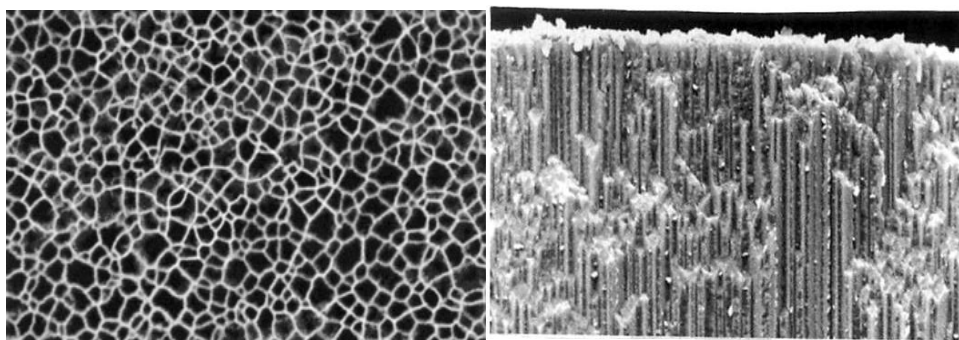


Figura 1.1 Micrografía de la superficie de una película de silicio poroso (izquierda) [Salem, 2009] y micrografía vista desde una dirección perpendicular a la anterior (derecha) [Sailor, 2010].

El descubrimiento del *p*-Si fue en la década de los cincuentas del siglo pasado y el auge de su investigación surgió en la década de los noventa a raíz del trabajo seminal de L.T. Canham [Canham, 1990], como se discute en la sección 1.1. El enorme interés de la comunidad científica mostrado por este material se debe a sus propiedades luminiscentes y la posibilidad de conjuntar circuitos electrónicos con redes ópticas, así como probables aplicaciones como sensores y transductores biológicos [Kim, 2000]. El *p*-Si puede obtenerse mediante un ataque electroquímico usando un electrolito de ácido fluorhídrico (HF) a partir de obleas de *c*-Si. Dicho procedimiento se discutirá con detalle en la sección 1.2. Las técnicas de caracterización utilizadas en esta tesis se presentan en la sección 1.3.

1.1 Antecedentes

El silicio (Si) es, después del oxígeno, el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre de aproximadamente 28,2% en peso, aunque frecuentemente en la naturaleza se encuentra en forma de compuestos, tales como SiO₂ y sus diferentes presentaciones como vidrio y cuarzo. El Si fue descubierto en 1824 por Jakob Berzelius, quien purificó el Si eliminando los fluorosilicatos mediante repetidos lavados. El número atómico del Si es 14 y su configuración electrónica es 1s²2s²2p⁶3s²3p², donde los orbitales 3s y 3p son los responsables de sus propiedades químicas incluyendo la formación de los enlaces covalentes en sólidos.

Los átomos del Si en su estado sólido pueden ordenarse en diferentes formas, tales como una estructura cristalina o amorfa. La primera puede generarse mediante una operación de simetría traslacional partiendo de una celda unitaria primitiva mostrada en la figura 1.2. En particular, el silicio cristalino (*c*-Si) tiene una estructura tetraédrica que puede describirse a partir de una estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*), cuyos puntos representan dos átomos de Si.

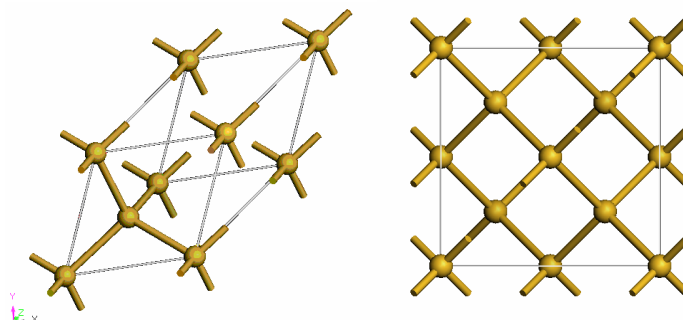


Figura 1.2 Celda unitaria primitiva (izquierda) que contiene dos átomos y celda unitaria fcc (derecha) que contiene ocho átomos de Si.

Algunas propiedades del silicio cristalino se presentan en la tabla 1.1 [Hull, 1999]:

| Tabla 1.1 Propiedades del Silicio Cristalino a Temperatura Ambiente | |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Estructurales | |
| Masa atómica (g/mol) | 28.09 |
| Estructura cristalina | Tetraédrica |
| Constante de red (Å) | 5.431 |
| Densidad (g/cm ³) | 2.329 |
| Densidad atómica volumétrica (cm ⁻³) | 4.995×10^{22} |
| Densidad atómica en planos (100) (cm ⁻²) | 6.78×10^{14} |
| Densidad atómica en planos (110) (cm ⁻²) | 9.59×10^{14} |
| Densidad atómica en planos (111) (cm ⁻²) | 7.83×10^{14} |
| Eléctricas | |
| Brecha energética (eV) | 1.12 (indirecta) |
| Concentración de portadores intrínsecos (cm ⁻³) | 1.38×10^{10} |
| Resistividad intrínseca ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 2.3×10^5 |
| Energía de disociación (kJ/mol) | 226 |
| Constante dieléctrica | 11.8 |
| Movilidad de los electrones (cm ² /Vs) | 1500 |
| Movilidad de los huecos (cm ² /Vs) | 475 |
| Térmicas | |
| Coefficiente de expansión térmica (°C ⁻¹) | 2.6×10^{-6} |
| Punto de fusión (°C) | 1414 |
| Calor específico (J/kg K) | 700 |
| Conductividad térmica (W/m K) | 150 |
| Ópticas | |
| Índice de refracción a 632 nm | 3.42 |
| Índice de refracción a 1550 nm | 3.48 |
| Longitud de onda de la brecha indirecta (nm) | 1100 |
| Coefficiente de absorción (200–360 nm) | $> 10^6 \text{ cm}^{-1}$ |
| Coefficiente de absorción (420 nm) | 10^5 cm^{-1} |
| Coefficiente de absorción (550 nm) | 10^4 cm^{-1} |
| Coefficiente de absorción (800 nm) | 10^3 cm^{-1} |
| Coefficiente de absorción (1550 nm) | $< 0.01 \text{ cm}^{-1}$ |

En su estado amorfo existe únicamente un orden local o simetría de corto alcance, la cual puede visualizarse a través de la función de distribución radial [Elliott, 1990]. Dicha función cuantifica el número de átomos por unidad de volumen presente alrededor de un átomo arbitrario, como se muestra en la figura 1.3.

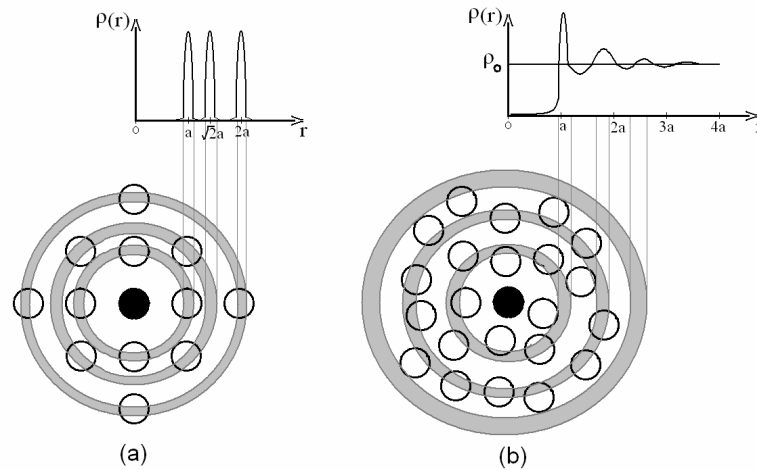


Figura 1.3 (a) Ilustración esquemática de la función de distribución radial para una red cuadrada con parámetro de red a , (b) función de distribución radial para un sólido amorfo.

Otra posibilidad estructural de los sólidos formados por átomos de Si es el silicio poroso (p -Si), el cual puede visualizarse como una estructura coralina con orden de largo alcance [Vitanov, 2000] cuyo patrón de difracción se muestra en la figura 1.4.

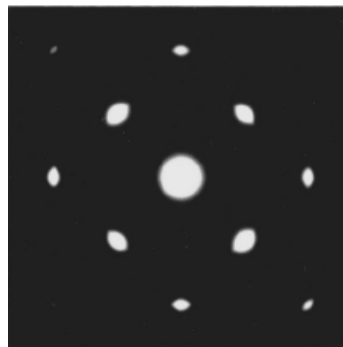


Figura 1.4 Patrón de difracción obtenido por la microscopía electrónica de transmisión de una película de p -Si [Cullis, 1997].

Esta estructura porosa se obtiene comúnmente mediante la anodización electroquímica de obleas de c -Si. Para obleas orientadas en la dirección $[100]$ de baja resistividad, los poros son principalmente columnares con una distribución casi regular y pocas interconexiones entre ellos.

1.1.1 Primeras observaciones

En 1956 Arthur Uhlir obtuvo el primer p -Si, observando la existencia de diferentes tonalidades -negro, marrón o rojo- en muestras de silicio

anodizado [Uhlir, 1956]. En ese mismo año, C.S. Fuller y J.A. Ditzenberger reportaron películas similares que obtuvieron mediante el uso de una solución electrolítica de HF/HNO₃ [Fuller, 1956]. Poco después, se estudiaron con más detalle películas formadas anódicamente por D.R. Turner [Turner, 1958]; mientras que películas formadas químicamente fueron investigadas por R.J. Archer mediante el uso de una solución de ácido nítrico, nitrato de sodio o dióxido de nitrógeno en ácido fluorhídrico [Archer, 1960]. Turner encontró el fenómeno de electropulido que se produce cuando la densidad de corriente aplicada es mayor que un valor crítico, el cual se incrementa con el aumento de la temperatura y la concentración de ácido fluorhídrico (HF). En 1960 A. Gee observó emisión de luz visible durante un proceso de anodización electroquímica sobre obleas de *c*-Si tipo *p* dopado con boro, orientación [111] y una resistividad de 5 Ω·cm, utilizando el método electroquímico de Turner o el de Archer [Gee, 1960].

A partir de 1970, el número de publicaciones sobre la electroquímica de silicio y *p*-Si ha aumentado significativamente. En 1971, Y. Watanabe y T. Sakai notificaron por primera vez la naturaleza porosa en las películas formadas electroquímicamente sobre obleas de silicio [Watanabe, 1971]. El primer modelo acerca de la formación de los poros en obleas de silicio tipo-*n*, basado en la degradación de las capas de Si, fue propuesto por M.J.J. Theunissen [Theunissen, 1972]. Usando difracción de electrones, Y. Arita y Y. Sunohara demostraron en 1977 que el *p*-Si, independientemente de su dopaje, es un cristal simple con la misma orientación que el sustrato y la disolución genera poros localizados en la oblea. En 1984, C. Pickering y sus colaboradores observaron fotoluminiscencia visibles del *p*-Si a 4.2 K, la cual fue interpretada como una compleja mezcla de fases amorfas [Pickering, 1984]. En 1988, se demostró que los macroporos podrían ser grabados en patrones arbitrarios utilizando una preestructura sobre obleas de *c*-Si [Lehmann, 1988].

1.1.2 Auge del silicio poroso

El enorme interés sobre el *p*-Si en la comunidad científica surgió a partir de 1990, debido a que L.T. Canham observó por primera vez a temperatura ambiente una emisión importante de luz roja en muestras de *p*-Si bajo la iluminación de radiación ultra violeta. Este fenómeno fue interpretado como una consecuencia del confinamiento cuántico de los electrones dentro de los poros. En la figura 1.5 se muestran espectros de fotoluminiscencia de muestras obtenidas a partir de obleas de *c*-Si tipo *p* con una resistividad eléctrica de 10-35 Ω·cm utilizando una corriente de anodización de 20 mA/cm² en un electrolito de 20% de HF durante 5 minutos. Dichos espectros fueron obtenidos haciendo incidir un haz de luz de longitud de onda de 514.5 nm, habiendo sumergido las muestras en un baño de HF durante 1, 2 y 6 horas, como se indica en la figura [Canham, 1990]. Nótese que existe un corrimiento hacia altas energías de la respuesta luminiscente, así como un incremento significativo por un factor mayor que cuarenta en la intensidad, debido a un tratamiento de sumergimiento en HF pos-anodización.

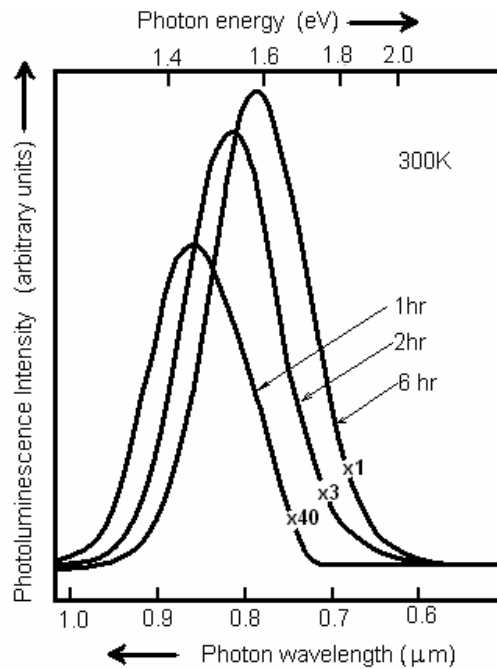


Figura 1.5 Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de muestras de *p*-Si, habiéndolas sumergido en una solución acuosa de 40% de HF durante 1, 2 y 6 horas [Canham, 1990].

En general, la energía de emisión en las muestras de *p*-Si se puede modular cambiando las condiciones de preparación de la misma, así como las características del sustrato, es decir, los espectros de luminiscencia dependen sensiblemente de la porosidad, tipo de dopaje y resistividad eléctrica de la oblea de *c*-Si. En particular, la fotoluminiscencia observada en muestras sintetizadas sobre sustratos de alta resistividad ($\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$) se compara con la de los semiconductores de brecha energética directa como el AsGa y InP, llegando a tener una eficiencia cuántica de hasta un 10% [Collins, 1997]. Se cree que la luminiscencia en el *p*-Si se debe al confinamiento cuántico de los electrones dentro de la estructura coralina de espesor nanométrico, así como a los efectos de la superficie interna del orden de $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [Bisi, 2000].

Las muestras de *p*-Si se clasifican actualmente mediante el diámetro promedio de los poros: (1) Macroporos con diámetros de poros mayores que 50 nm; (2) Mesoporos de 2 a 50 nm y (3) Microporos menores que 2 nm; el criterio fue establecido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [Condom, 2006]. El *p*-Si con macroporos puede tener patrones bajo diseño y se obtiene mediante el uso de litografía. Sin embargo, estas muestras no son generalmente luminiscentes. En cambio, el *p*-Si con microporos obtenidos a partir de obleas de *c*-Si tipo p^- tiene una estructura fractal y presenta una alta eficiencia en la luminiscencia. En contraste, el *p*-Si con mesoporos tienen los poros preferentemente en la dirección cristalina [001] y puede obtenerse a partir de obleas de *c*-Si tipo p^+ presentando una luminiscencia moderada. En la figura 1.6 se muestran fotografías de microscopia electrónica de barrido de *p*-Si obtenidos a partir de obleas de *c*-

Si con orientación [001] mediante una anodización en un electrolito de 6% de HF con una corriente eléctrica de 3 mA/cm^2 y un tiempo aplicado de 300 segundos. Obsérvese que para muestras con alto dopaje, la morfología de los poros tiene una dirección preferencial y generalmente es [001], contrario al caso de bajo dopaje donde se observa una morfología ramificada sin dirección preferencial. Por otro lado, la síntesis de *p*-Si a partir de obleas de *c*-Si tipo *n* necesita la presencia de luz aplicada durante la anodización y la morfología de los poros son muy similares a las obtenidos a partir de obleas de *c*-Si tipo *p*.

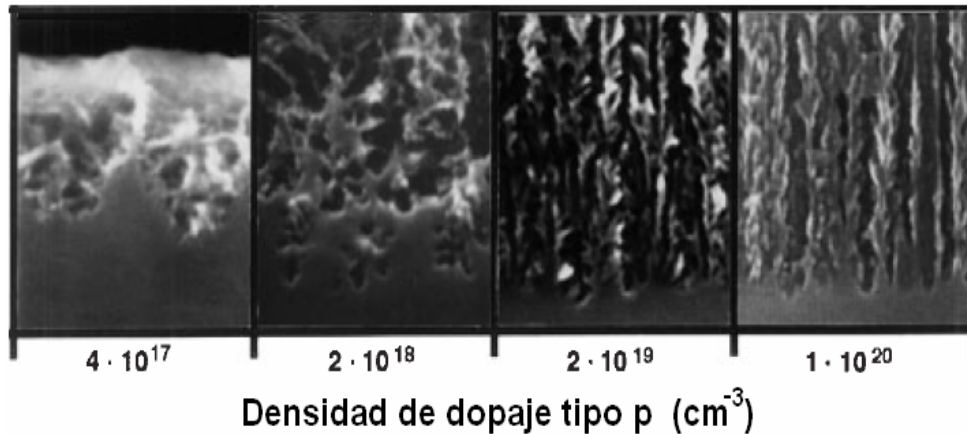


Figura 1.6 Fotografías de microscopía electrónica de barrido de *p*-Si obtenidos a partir de obleas de *c*-Si con orientación [001] y densidad de dopaje que se especifica en la figura [Lehmann, 2002].

El *p*-Si tiene importantes aplicaciones en diversas áreas. Por ejemplo, partiendo de su amplia superficie interna el *p*-Si puede utilizarse como sensores de gas y de líquidos biológicos. Así mismo, dado su compatibilidad con el tejido humano [Benilov, 2007], el *p*-Si puede emplearse como transductores entre neuronas y circuitos electrónicos [Ben-Tabou, 2005]. Además, el *p*-Si tiene aplicaciones extensas en la opto-electrónica, desempeñando como emisor, receptor y filtro de señales ópticas [Baranauskas, 2000].

El interés de la comunidad científica mostrada al *p*-Si desde la década de los noventa ha ido en aumento hasta 1997 [Parkhutik, 2000] a partir de esta fecha se ha mantenido constante, como se muestra en la figura 1.7(a); a diferencia del área de nanociencia y nanotecnología, donde el número de publicaciones crece exponencialmente con el tiempo en los últimos años, como se aprecia en la figura 1.7(b). Estos datos fueron obtenidos el 31 de enero de 2010 en la base de datos bibliográfica Scopus de la editorial Elsevier, haciendo la búsqueda de publicaciones cuyo título, resumen o palabras claves contengan la palabra “*porous silicon*” o “*nano*”. Estas gráficas revelan la madurez del campo de *p*-Si y sus investigaciones se están dirigiendo principalmente hacia la búsqueda de nuevas aplicaciones. Sin embargo, aún existen diversos aspectos básicos de este material que no tienen conocimiento suficiente, tal es el caso de los efectos del oxígeno, como se muestra en la revisión bibliográfica resumida en los siguientes párrafos. Dichos efectos son de particular importancia para su aplicación opto

electrónica. Por ejemplo, en el diseño de espejos omnidireccionales mediante multicapas de *p*-Si [Estevez, 2009].

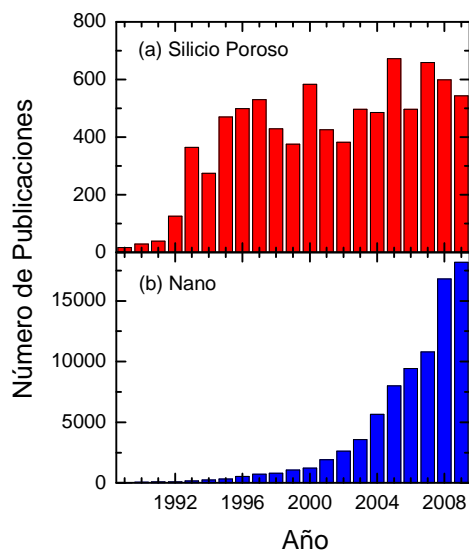


Figura 1.7 Número de publicaciones de 1989 a 2009 sobre (a) silicio poroso y (b) nano. Estos datos fueron obtenidos de la base de datos SCOPUS.

En general, el *p*-Si oxidado proporciona la estabilidad a los dispositivos. Los estudios del proceso de oxidación en el *p*-Si se han enfocado principalmente en caracterizar su morfología así como propiedades ópticas y eléctricas, los cuales se resumen a continuación.

Morfología. Los estudios mediante microscopia electrónica de barrido y de transmisión muestra estructuras fractales [Tondare, 2008] y la densidad del poro disminuye significativamente por la oxidación [Kanjilal, 2006]. También se ha confirmado que la oxidación reduce la porosidad y el índice de refracción de las muestras de *p*-Si [Charrier, 2007]. En particular, la oxidación térmica a bajas temperaturas genera una fina e imperfecta capa de óxido en la superficie de las muestras de *p*-Si, la cual cambia los tipos de defectos en la superficie y la banda de emisión de las mismas [Zhao, 2005]. Se estudiaron cambios estructurales durante la oxidación, observando una mayor rugosidad de la superficie del *p*-Si en el intervalo de 200-400 °C y una disminución en el intervalo de 600-800 °C [Pap, 2005].

Propiedades Ópticas. H. Song y sus colaboradores encuentran que los espectros de fotoluminiscencia (PL) del *p*-Si son inestables debido a la modificación de su nanoestructura en el aire y después de una oxidación térmica se observa una emisión estable de PL en el rango de 355 nm [Song, 2008]. Así mismo, la PL del *p*-Si ha sido estudiado antes y después de implantar iones de oxígeno de baja energía sobre la muestra, observando una disminución de la intensidad de la PL después de transcurrir 2, 7 y 14 días de la implantación [Du, 2008]. Se ha investigado el envejecimiento de las muestras de *p*-Si observando la persistencia de una banda infrarroja en la PL, debido a la recombinación de los excitones, y una nueva banda en longitudes de onda más cortas correlacionada a la presencia de SiO₂ [Bulakh, 2006]. También se han incorporado impurezas de erbio en muestras de *p*-Si bajo

diferentes grados de oxidación percibiendo un aumento muy importante de la PL [Bondarenko, 2005]. Así mismo, la oxidación del *p*-Si reduce la pérdida óptica de las guías de onda [Pirasteh, 2006] [Pirasteh, 2007]. Se ha observado también que la aplicación de voltaje puede reducir significativamente la PL de muestras de *p*-Si oxidado [Zhu, 2002].

Propiedades de Transporte. Se ha propuesto la coexistencia de dos rutas de transporte en el *p*-Si oxidado, siendo el primero a través de nanoalambre de silicio mientras que el segundo es mediante la conducción por saltos entre nanocristales. [Urbach, 2007]. Se ha observado que la conductividad *dc* obedece la relación $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-\Delta E / (k_B T)]$ y ΔE es independiente del tiempo de oxidación mientras que σ_0 decrece [Axelrod, 2006]. Por otro lado, se encuentra que la conductividad térmica (TC) del *p*-Si es dos órdenes de magnitud menor que la del *c*-Si, observándose también que la TC disminuye con el aumento de la porosidad e incremento en la oxidación [Fang, 2007].

Estabilidad. La oxidación de las muestras de *p*-Si ha mostrado que ésta las estabiliza químicamente, por lo cual sus propiedades ópticas no varían con el tiempo y pueden ser utilizadas como sensores biológicos [Torres-Costa, 2008]. Mediante una foto-oxidación local, se observa un cambio significativo en el espectro de reflectancia en la región no-oxidada. Dicho cambio se ha atribuido a la modificación química del *p*-Si [Park, 2008].

Aplicaciones. Se ha logrado implementar el *p*-Si como detector del infrarrojo sin refrigeración, el cual tiene la virtud de obtenerse por un proceso simple, de bajo costo y alta duración [Liu, 2008]. Otra aplicación es su uso como reflector de longitudes de onda del infrarrojo medio en cristales fotónicos [Wang, 2007]. Se ha utilizado también como dispositivos termo acústicos debido al alto contraste entre el *p*-Si oxidado y el *c*-Si produciendo una eficiente emisión ultrasónica [Watabe, 2007].

Cabe mencionar que el *p*-Si es un material nano-estructurado con grandes perspectivas en la nanotecnología. En la siguiente sección se presentarán los detalles de la síntesis de *p*-Si mediante el método de anodización.

1.2 Síntesis del Silicio Poroso

El *p*-Si puede producirse mediante un proceso de anodización electroquímica aplicado a obleas de *c*-Si, utilizando un electrolito de HF. Este proceso es el más utilizado, proporciona buenos resultados y es relativamente sencillo de implementar. En 1991, Lehmann y Gösele propusieron un mecanismo de formación de los poros que ha sido ampliamente aceptado [Lehmann, 1991]. Dicho mecanismo se basa en un esquema de transferencia de cargas entre la superficie del Si y el electrolito. Los procesos químicos involucrados en la formación de *p*-Si se ilustran en las figuras 1.8 y se describen a continuación.

(a) Mediante la llegada de un hueco (h^+) a la superficie de *c*-Si, ocurre un ataque del ion F^- sobre los enlaces Si-H, estableciendo un enlace Si-F.

- (b) Debido a la influencia de la polarización de los enlaces de F, un segundo ataque del ion F^- junto con la inyección de electrones en el sustrato resulta en la liberación del H_2 .
- (c) Debido a la polarización inducida por los enlaces Si-F, la densidad electrónica de los enlaces Si-Si se reduce y estos enlaces debilitados pueden ser atacados por HF obteniendo así moléculas de SiF_4 . Los átomos de la superficie residual de Si se saturan con átomos de hidrógeno.
- (d) Superficie final del poro inmediatamente después del ataque electroquímico.

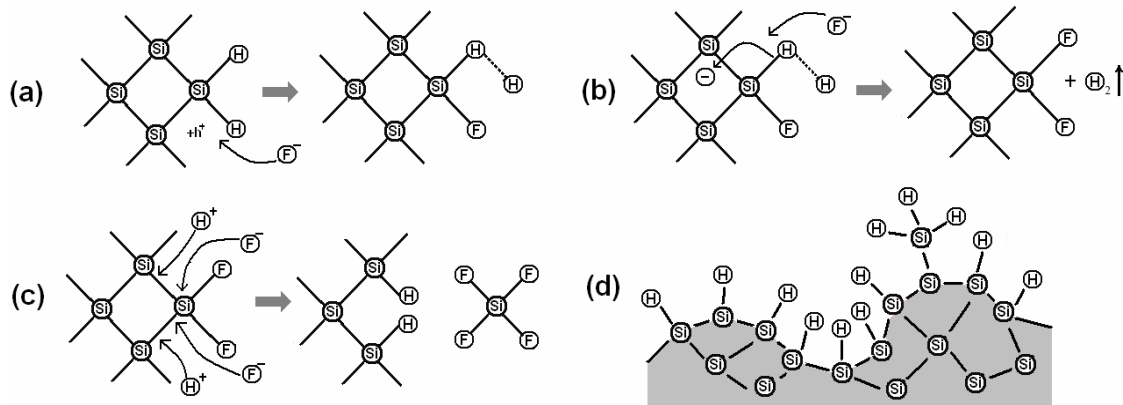


Figura 1.8 Mecanismo de disolución anódica de *c*-Si de acuerdo a Lehmann y Gösele para la formación de silicio poroso.

En resumen, los huecos inician la formación de los poros durante el ataque electroquímico y ellos son atraídos por los iones negativos del electrolito acumulados en la punta del poro que tiene mayor curvatura. Esto sugiere que el crecimiento de los poros se genera en las puntas y no sobre las paredes, cuando hay suficientes huecos disponibles en la oblea, que es el caso del *c*-Si tipo p^+ . En las siguientes subsecciones se discutirá los detalles de procedimiento durante la síntesis del *p*-Si.

1.2.1 Obleas de silicio cristalino

En la actualidad, el *c*-Si se produce por el método de *Jan Czochralski* [Franssila, 2004], el cual consiste en introducir una pequeña semilla de *c*-Si en un recipiente que contiene al silicio fundido y se eleva girando muy lentamente la semilla mientras que el líquido circundante a la semilla se solidifica, formando así un cilindro de *c*-Si como se muestra en la figura 1.9(a). Posteriormente se hace un tratamiento térmico para uniformizar la estructura y se procede al corte para obtener obleas de *c*-Si. Dicho corte puede realizarse comúnmente a lo largo de los planos cristalinos tales como (100), (110) y (111). Las obleas de *c*-Si pueden ser dopados con átomos de boro para obleas tipo *p* y arsénico o fósforo para obleas tipo *n*. El grado de dopaje se determina microscópicamente a través de la densidad de átomos de impurezas que puede variar desde 10^{14} hasta 10^{20} cm^{-3} , y macroscópicamente a través de la resistividad eléctrica que varía típicamente entre (0.0001 y 10000) $\Omega \cdot cm$. El diámetro de las obleas de *c*-Si puede ser de 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 8 pulgadas, mientras que su espesor varía comúnmente entre 300 y 600 μm .

Estas obleas pueden ser entregadas con una o ambas caras pulidas que da una apariencia especular y generalmente se encuentra cubierta por una capa de óxido de silicio.

1.2.2 Contacto eléctrico sobre las obleas

Nuestras obleas de *c*-Si presentan dos superficies planas, una pulida donde se lleva a cabo el ataque electroquímico mientras que la otra está cubierta por una película de SiO₂ de espesor de aproximadamente 1 μm. El *c*-Si intrínseco es altamente resistivo cuya resistividad eléctrica a 21°C es del orden de $2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, mientras que la del SiO₂ es $7.5 \times 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$. Debido a la alta resistividad eléctrica del SiO₂, se requiere un proceso para remover la capa de SiO₂ sobre la superficie de la oblea. Dicho proceso consiste en sumergir las obleas en HF durante 30 minutos. Por último, se deposita una capa de oro de espesor de 30 nm -como se muestra en la figura 1.9(b)- mediante la técnica de pulverización catódica (*sputtering*) sobre la cara de óxido removido, con el fin de obtener un buen contacto eléctrico de la oblea con el ánodo al momento de producir el *p*-Si.

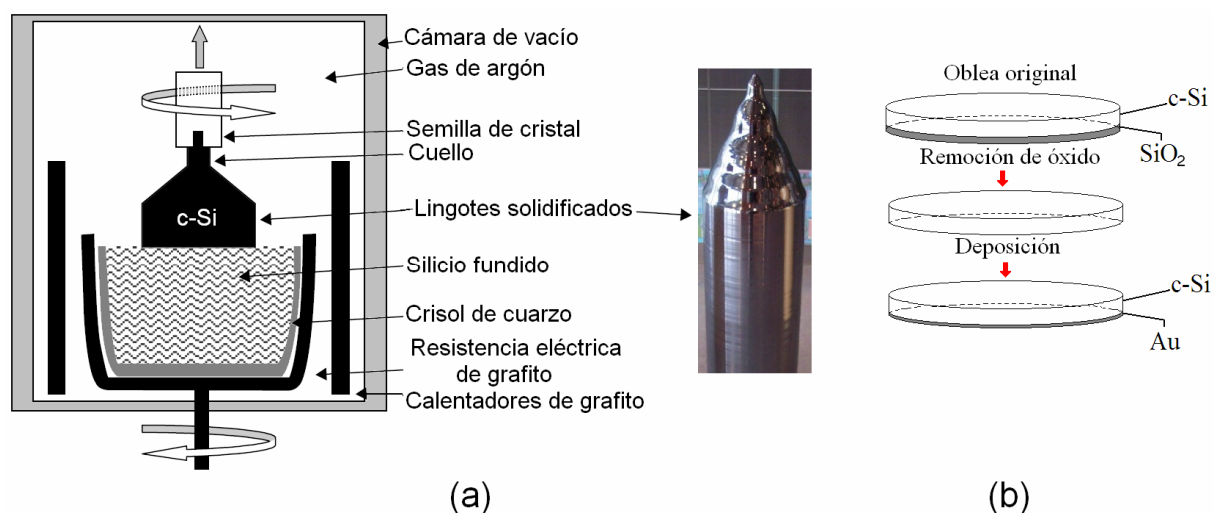


Figura 1.9 (a) cilindro de *c*-Si formado mediante el método de Czochralski [Franssila, 2004] (b) Representación de obleas de *c*-Si antes y después de eliminación de la capa de SiO₂ mediante abrasión química, y depósito de oro sobre la superficie libre de óxido

Cabe mencionar que antes de generar el contacto eléctrico, se corta las obleas al tamaño de 3cm×3cm aprovechando las direcciones cristalinicas de la misma oblea. Estas direcciones se determinan identificando la ausencia de una pequeña orilla de la oblea proveniente de fábrica. En algunas obleas de *c*-Si se especifican las direcciones cristalinicas mediante un grabado por láser.

1.2.3 Proceso de anodización

La síntesis del *p*-Si se realiza mediante un ataque electroquímico sobre las obleas de *c*-Si, utilizando una celda de teflón como se ilustra esquemáticamente en la figura 1.10, siendo el teflón uno de los materiales más resistentes ante el HF. Se utiliza una solución electrolítica que se

recircula mediante una bomba mecánica. La formación de los poros sobre las obleas de *c*-Si depende de varios factores, como son los intrínsecos al sustrato (orientación cristalina, dopaje) y los externos que son la naturaleza del electrolito, tiempo de anodización y corriente aplicada.

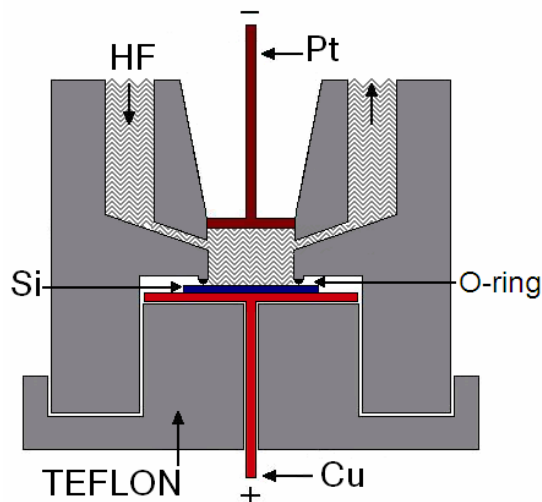


Figura 1.10 Representación esquemática de una celda de teflón usada en la síntesis del *p*-Si.

Después de depositar una capa de material conductor en la parte posterior de la oblea, ésta se coloca en la posición de ánodo en la celda electroquímica mostrada en la figura. 1.10, cuidando que la parte recubierta de oro tenga un buen contacto eléctrico con el cobre. Mientras que el cátodo es una malla de platino el cual está sumergido en una mezcla electrolítica con una proporción volumétrica de HF:etanol=1:2 [Nava, 2003], dependiendo de las características de la oblea. Finalmente, se hace pasar una corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo durante un intervalo de tiempo. En general, la intensidad de la corriente determina la porosidad de la muestra, mientras que el tiempo de aplicación establece su espesor. Todo el proceso electroquímico es controlado mediante una computadora personal (PC), la cual al mismo tiempo adquiere mediciones reales del proceso tales como la variación de voltaje y corriente en el tiempo. Después de la anodización electroquímica las muestras se someten a un proceso de secado, el cual se discutirá en la siguiente subsección.

En resumen, los pasos de la anodización electroquímica son los siguientes:

- (a) Se prepara la solución electrolítica de HF, etanol y/o glicerol, a pesar de que la glicerina se puede omitir dependiendo del tipo de oblea.
- (b) Se instala la oblea de *c*-Si dentro de la celda electroquímica (ver fig. 1.10) haciendo contacto eléctrico con la placa de cobre.
- (c) Se aplica una presión vertical mediante unos tornillos con el fin de evitar fugas de solución.
- (d) Se vierte la solución electrolítica en la celda electroquímica y se coloca una malla de platino como se muestra en la figura 1.10.

- (e) Se conecta una bomba mecánica a la celda con el propósito de remover las burbujas generadas durante la anodización.
- (f) Se aplica una corriente constante entre los contactos del platino y del cobre usando una fuente de corriente.

Cabe mencionar que el secado de muestras constituye una parte fundamental para la obtención de *p*-Si sin fracturas, el cual se discute a continuación.

1.2.4 Secado de muestras

Después de la anodización electroquímica que produce el *p*-Si, el electrolito se remueve con etanol. Se sigue un proceso de secado, ya que obtener *p*-Si sin grietas es una tarea no fácil. A continuación analizaremos la presión interna de una gota como se muestra en la figura 1.11, donde la energía debido a la tensión superficial está dada por $4\pi r^2\gamma$, siendo γ el coeficiente de la tensión superficial o energía superficial por unidad de área [Bellet, 1998]. Entonces, el cambio de la energía superficial por un aumento infinitesimal del radio (dr) será $8\pi\gamma r dr$. Por otro lado, el trabajo mecánico realizado por dicho aumento del radio es $\Delta P 4\pi r^2 dr$. Igualando estas dos expresiones se obtiene

$$\Delta P = 2\frac{\gamma}{r}, \tag{1.1}$$

donde ΔP es la diferencia de presión entre el líquido y el vapor, la cual se debe a la curvatura de la superficie del líquido, es decir, cuando $r \rightarrow 0$ la presión del líquido tiende a infinito.

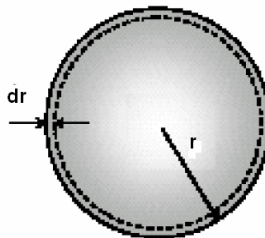


Figura 1.11 Representación del cambio infinitesimal del radio de una gota.

Para el caso del *p*-Si, la capilaridad presente en los poros produce un menisco en la superficie del líquido. Cuando el radio de los poros se reduce a un valor comparable al espesor del líquido adherido en las paredes del poro debido a la capilaridad, el radio del menisco es aproximadamente el radio de los poros. Por lo que se espera una presión del orden de decenas de megapascales cuando el radio de los poros se reduce a escala de nanómetros [Cullis, 1991]. El origen de la ruptura en la estructura durante el secado es resultado de esta tensión capilar en el líquido, ya que ésta no es uniforme en la muestra. Por lo tanto, el propósito del proceso de secado es reducir dicha tensión capilar.

En la práctica las tensiones capilares no se eliminan por completo, sin embargo, sus efectos pueden reducirse al modificar el proceso de secado.

Existen básicamente tres tipos de secado para la formación de *p*-Si, ellos son: secado normal (ND), secado congelado (FD) y secado supercrítico (SD).

Cuando en el secado se utiliza un líquido de baja tensión superficial para reemplazar el agua atrapada en los poros, decimos que es un secado normal. Un buen compuesto para realizar este secado es el pentano, ya que tiene una tensión superficial de $\gamma=22\text{mJ/m}^2$, en comparación del agua $\gamma=72.8\text{mJ/m}^2$. Es necesario remover previamente el agua con etanol debido a que el pentano es insoluble en agua. Esta técnica es muy sencilla de implementar y permite secar muestras con porosidades de hasta 90% [Belmont, 1996].

Otro método es el congelado, el cual consiste en congelar el líquido en el interior de los poros y luego es sublimado al vacío [Amato, 1997], como se muestra en el camino FD en la figura 1.12. En general, el secado de un material poroso requiere ir desde un punto inicial (I) en la fase líquida al punto final (F) en la fase gaseosa. Los tres caminos posibles -ND, FD y SD- se indican con líneas punteadas siguiendo el sentido de las flechas en la figura 1.12.

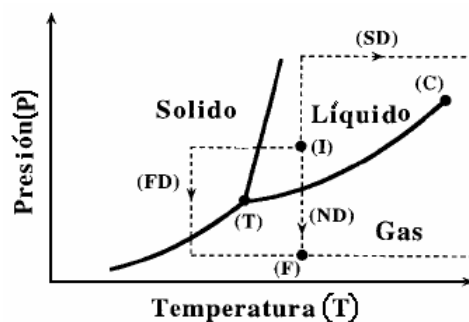


Figura 1.12 Representación esquemática del diagrama de fase de un fluido donde (T) y (C) son respectivamente el punto tripe y el punto critico.

Por último, el secado supercrítico es quizás el mejor método para sintetizar *p*-Si de alta porosidad mayor que 90% [Behren, 1997]. Esta técnica fue propuesta por Kistler [Kistler, 1931]. El secado supercrítico consiste en llevar el líquido atrapado en los poros por arriba de su punto crítico, evitando la transición de fase líquido-vapor mediante una atmósfera de CO_2 a una presión de aproximadamente 100 bars y una temperatura del orden de $40\text{ }^\circ\text{C}$, como se muestra en la figura 1.12.

1.3 Métodos de Caracterización

Una vez sintetizada las muestras de *p*-Si, nos interesa conocer sus propiedades físicas y químicas tales como estructurales, eléctricas y ópticas. Para la caracterización estructural, utilizamos la adsorción de N_2 , gravimetría, termogravimetría, difracción de rayos X, microscopias óptica, electrónica de barrido (SEM) y de fuerza atómica (AFM). La primera nos proporciona el área superficial de las películas de *p*-Si y se discute en la subsección 1.3.1, la gravimetría y termogravimetría nos proporcionan la porosidad y la variación de la masa de dichas películas como función de la temperatura. Estas técnicas se discuten en la subsección 1.3.2. La

microscopía óptica puede proporcionar imágenes de fotoluminiscencia con una resolución espacial de micrómetros y es importante para determinar el espesor de las películas de *p*-Si. Las técnicas SEM y AFM se utilizan para determinar la morfología de los poros, como se discute en la subsección 1.3.3. Finalmente, con la difracción de rayos X se obtiene el patrón de difracción de las películas de *p*-Si a diferentes temperaturas de oxidación y el procedimiento se describe en la subsección 1.3.4. Para las propiedades ópticas, se utilizan la espectrofotometría visible-UV, fluorometría y elipsometría, las cuales se discutirán en las subsecciones 1.3.5 y 1.3.6, respectivamente.

1.3.1 Adsorción de N₂

El método más utilizado para la obtención del área superficial de los materiales porosos se basa en la adsorción del gas de nitrógeno (N₂) en la superficie de éstos, donde se mide la cantidad de gas adsorbido a su temperatura de ebullición (77K) bajo diferentes presiones. El procedimiento experimental consta de dos etapas: en la primera etapa, la muestra se coloca en un equipo que hace vacío a temperatura ambiente, proceso al que se llama desgasificación y en la segunda fase se inyecta nitrógeno a 77 K. Durante esta última el nitrógeno es adsorbido sobre la superficie de la muestra. Se mide la cantidad de nitrógeno adsorbida al aumentar la presión del mismo hasta saturarse. Posteriormente, utilizando el modelo de BET se puede cuantificar el área superficial de la muestra. En esta tesis, se utiliza el procedimiento descrito anteriormente partiendo de muestras sin sustrato fragmentadas en granos de diámetro promedio de 3 mm. La isoterma de adsorción-desorción de N₂ es medida a 77 K usando un analizador Belsorp-Mini II de BEL Japan, la cual se muestra en la figura 1.13.



Figura 1.13 Fotografía del analizador de área superficial utilizado en esta tesis de marca BEL Japan modelo Belsorp-Mini II.

Antes de la medición de adsorción de N₂, las muestras fueron desgasificadas mediante un vacío de 0.1 mbar a temperatura ambiente durante 12 horas. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas moleculares sobre la superficie. El primer modelo de adsorción de N₂ fue propuesto por Langmuir en 1916 y posteriormente Brunauer-Emmett-Teller (BET) desarrollaron un modelo matemático de multicapas en 1938 [Rouquerol, 1999]. A partir de la curva de adsorción-desorción de N₂, el área

superficial específica puede ser calculada con las ecuaciones de Langmuir y BET y el diámetro de poros es estimado a través del modelo E. P. Barrett, L. G. Joyner y P. P. Halenda (BJH) [Barrett, 1951]. Los resultados de este análisis se presentan en el capítulo 3.

1.3.2 Gravimetría y Termogravimetría

Las muestras de *p*-Si están generalmente conformadas por una película porosa sobre un sustrato de *c*-Si. La porosidad de dicha película se determina usualmente por gravimetría, en la cual la masa removida de la película porosa ($\Delta m = m_0 - m_1$) se cuantifica pesando mediante una microbalanza la muestra antes (m_0) y después (m_1) de la anodización. La masa de la película sin poro es $m_0 = \rho_{Si}Ad$, siendo ρ_{Si} la densidad del *c*-Si, A el área expuesta al ataque electroquímico y d el espesor de la película. Por lo tanto, la porosidad de la película (P) está dada por

$$P = \frac{\Delta \rho}{\rho_{Si}} = \frac{\Delta m}{\rho_{Si}Ad}, \quad (1.2)$$

donde $\Delta \rho \equiv \Delta m / Ad$. El espesor d se mide utilizando la microscopía óptica o electrónica de barrido. Cabe mencionar que la medición del peso posterior a la anodización puede ser función del tiempo, debido a la evaporación del líquido atrapado y/o la oxidación de la superficie de los poros. Así mismo, la medición de d también puede complicarse, debido a la inhomogeneidad de la película de *p*-Si, especialmente en obleas tipo p^- .

En particular, el espesor d puede también determinarse por medio de la elipsometría, la cual se discutirá con detalle en la subsección 1.3.6. En la figura 1.14 se muestra una variación típica de la porosidad como función de la densidad de corriente eléctrica durante la anodización, usando un electrolito de 25 y 35 % de HF, a partir de obleas de *c*-Si tipo p^+ , obtenida de la referencia [Vial, 1994]. Obsérvese que dicha variación es casi lineal y el 25 % de HF genera una mayor porosidad que el electrolito con 35 % de HF.

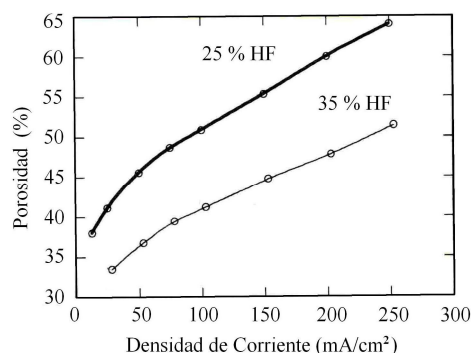


Figura 1.14 Porosidad como función de la densidad de corriente eléctrica para dos concentraciones diferentes de HF que se indican en la gráfica y sustrato tipo p^+ con resistividad eléctrica de baja resistividad.

Por otro lado, un análisis termogravimétrico (TGA) registra los cambios de masa de una muestra como función de la temperatura o a temperatura fija cuando ésta se encuentra en una atmósfera controlada. El primer caso se denomina experimento dinámico, donde la temperatura de la muestra aumenta usualmente de forma lineal con el tiempo. El segundo caso se denomina experimento isotérmico donde la temperatura se mantiene constante. El

dispositivo empleado para TGA contiene una microbalanza, un horno eléctrico, un termopar y un sistema de gas para proporcionar una atmósfera específica. En particular, el brazo de la microbalanza debe estar situado dentro del horno y el resto de ésta debe estar aislada térmicamente, lo cual se logra con un flujo constante de gas inerte (nitrógeno o argón) sobre el cuerpo de la microbalanza, logrando que ésta mide el cambio de masa de la muestra a diferentes temperaturas. El intervalo de temperaturas del horno para TGA puede variar desde la ambiente hasta 1500 °C, con una velocidad de calentamiento o enfriamiento que puede controlarse externamente. El cambio de la masa a diferentes temperaturas se registra y almacena en una PC para su posterior análisis.

El procedimiento experimental consiste en tarar primeramente los soportes de alumina o platino, enseguida se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra (1-10 μg) sobre éstos, los cuales se colocan sobre el brazo de forma de gancho de la microbalanza. Al iniciar el experimento, el horno asciende hacia la muestra quedando ésta finalmente en el interior del horno. En esta tesis, el estudio termogravimétrico de los fragmentos de *p*-Si fue realizado en una termobalanza Q500HR de la compañía TA Instrument que se ilustra en la figura 1.15.



Figura 1.15 Fotografía del equipo de TGA utilizado en esta tesis de marca TA Instruments modelo Q500HR.

1.3.3 Microscopía

La microscopía es la técnica para producir imágenes de estructuras en escala de micrómetro o sub-micrómetro. Los microscopios ópticos generalmente usan la reflexión o refracción de un haz electromagnético o fotones sobre la muestra. Existen otros tipos de microscopía en la actualidad que complementan al microscopio óptico, tales como el microscopio de fuerza atómica, microscopio electrónico de transmisión y de barrido. Cada uno de

ellos tiene una resolución espacial diferente y enfatiza aspectos distintos de la muestra. Por ejemplo, el microscopio de fuerza atómica proporciona información sobre la topología estructural de la superficie del material, mientras que el microscopio electrónico requiere que la muestra sea un conductor eléctrico y el haz de electrones tiene una intensa interacción con la materia, ya que éstos llevan una alta energía cinética y una carga eléctrica. A continuación, describiremos algunas de las técnicas de microscopía que se utilizarán en esta tesis.

Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica o *atomic force microscopy* (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de pico newton y proporcionar imágenes tridimensionales de la superficie al rastrearla mediante una punta afilada de radio de curvatura de 20 a 60 nm. Esta punta se localiza al final de una palanca microscópica (*cantilever*) muy flexible de sólo unos 200 μm de longitud. El AFM lleva la punta del *cantilever* en proximidad con la superficie de la muestra, como se ilustra en la figura 1.16.

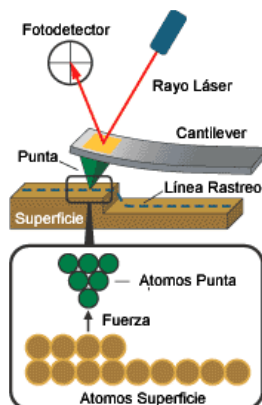


Figura 1.16
Mecanismo de medición de un microscopio de fuerza atómica.

Una fuerza coulombiana repulsiva aplicada desde la superficie a la punta dobla el *cantilever* hacia arriba. La cantidad de doblamiento, medida por un punto láser se refleja en un fotodetector, se puede usar para calcular la fuerza. Al mantener la fuerza constante mientras rastrea la punta sobre la superficie, el movimiento vertical de la punta sigue el perfil de la superficie y se graba como la topografía de la superficie por el AFM.

En otras palabras, durante el barrido de la punta sobre el plano (x - y) de la superficie, la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra provoca una flexión del *cantilever*. Esta flexión es registrada por una balanza óptica, la cual refleja el haz de láser mediante una película de oro, la señal obtenida del reflejo se captura por un circuito de retroalimentación. Este último controla un piezoeléctrico que determina la altura (z) de la punta sobre la muestra, de tal manera que la flexión del *cantilever* se mantenga a un nivel constante. Obteniendo la altura de la punta (z) y su posición sobre la muestra (x,y) es posible obtener una micrografía de la superficie $z=z(x,y)$.

En la figura 1.17 se muestra la magnitud de deflexión del *cantilever* como función de la distancia entre la punta y la superficie. Existe

básicamente dos modos de operación en el AFM: el de contacto y el de *tapping*. Para el primero, el *cantilever* se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el *cantilever* y la muestra es repulsiva. Una topología tridimensional de la superficie se obtiene manteniendo dicha fuerza constante. Mientras que para el segundo, el *cantilever* oscila verticalmente con una frecuencia de 100 a 400 kHz, manteniendo un contacto intermitente con la superficie. Cabe mencionar que el modo de *tapping* reduce significativamente el deterioro de la punta evitando el movimiento horizontal continuo, produciendo generalmente una mejor resolución espacial de imagen, a pesar de que el barrido es más lento.

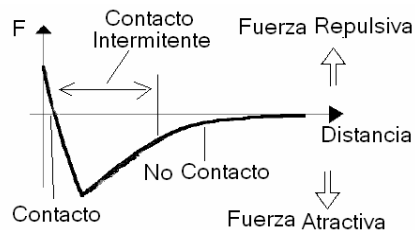


Figura 1.17 Representación del potencial sufrido por la punta del microscopio.

El predecesor del AFM es el Scanning Tunneling Microscopy (STM) que fue inventado en 1981 por G. Binnig y H. Rohrer, quienes compartieron el premio Nóbel de física en 1986 por su invento. Sin embargo, el STM está diseñado para obtener imagen únicamente de superficies conductoras.

Microscopía electrónica

Otra técnica para determinar la estructura de los materiales es la microscopía electrónica, la cual utiliza electrones en vez de fotones o luz visible para formar imágenes. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios ópticos, es decir, 10^6 de aumentos comparados con los 10^3 . Debido a que la longitud de onda de los electrones ($\lambda \sim 1 \text{ \AA}$) es mucho menor que la de los fotones de luz visible ($\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$), se puede obtener una resolución atómica mediante un microscopio electrónico de alta resolución.

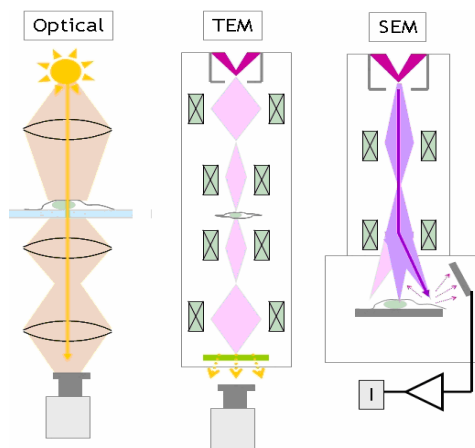


Figura 1.18 Comparación esquemática entre la trayectoria de fotones en un microscopio óptico y la de electrones en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).

En un microscopio electrónico, los electrones se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) y se aceleran a través de un potencial eléctrico en el vacío. Un voltaje de 100 kV genera electrones con una longitud de onda de 0.037 \AA . Existen básicamente dos tipos de microscopio

electrónico de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), como se muestran en la figura 1.18 en comparación con el óptico.

En general, al incidir un haz de electrones de altas energías existe una gran variedad de respuesta de la muestra, como se ilustra en la figura 1.19. Los electrones secundarios son parte fundamental en un microscopio electrónico de barrido.

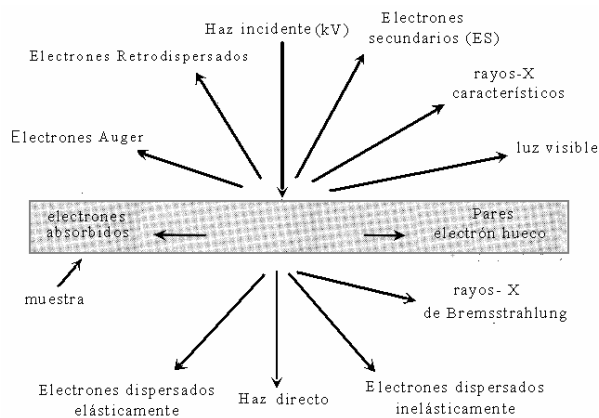


Figura 1.19 Esquema de partículas producidas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica en la cual los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que se transforman mediante lentes magnéticas en una imagen. Dicha imagen es una proyección de la estructura cristalina o cuasicristalina a lo largo de la dirección de los electrones y puede proyectarse en una pantalla. El TEM está conformado por una fuente compuesta de un filamento de tungsteno calentado que emite electrones (cátodo), un ánodo que hacia el cual son atraídos los electrones y una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo que varía entre 20,000 y 200,000 voltios. El haz de electrones pasa por una serie de electroimanes que tienen las mismas funciones que las lentes de vidrio de un microscopio óptico, y atraviesa la muestra colocada en foco. La imagen final se visualiza sobre una planilla cubierta por fósforo.

Las muestras examinadas deben ser eléctricamente conductoras y tener un espesor del orden de 0.5 micrómetros. Otra limitación de la técnica TEM es que algunos materiales pueden deteriorarse en las condiciones de alto vacío e impacto de los electrones acelerados.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica similar a la de TEM, excepto por la detección de señal, es decir, se barre con un haz de electrones cuyo diámetro es menor que 4 nm y se mide los electrones secundarios de baja energía (< 50 eV) emitidos por la superficie de la muestra. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra que es recubierta de una pequeña capa de un metal conductor como el Au. Estos electrones secundarios se detectan por encima de la muestra y una fotografía del equipo de SEM se muestra en la figura 1.20.



Figura 1.20 Fotografía de un microscopio electrónico de barrido.

Una de las principales ventajas de SEM es la facilidad de preparación de muestras, es decir, no se requieren muestras extraordinariamente delgadas. En general, el SEM provee información sobre la morfología y las características de la superficie, mientras que con el TEM podemos observar la estructura interna y los detalles con mayor resolución. Cabe resaltar que los microscopios electrónicos normalmente ofrecen imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz visible.

1.3.4 Difracción de rayos X

Una de las formas más utilizadas para determinar la estructura microscópica interna de los materiales es a través de la difracción de rayos X, cuya longitud de onda es alrededor de 1 \AA que es del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas en los sólidos. Para encontrar la condición de difracción, consideremos una red de planos paralelos con distancia interplanar d y una onda incidente sobre los planos, como se muestra en la figura 1.21. La diferencia de camino óptico para ondas reflejadas a partir de planos adyacentes es $2d \sin \theta$. Una interferencia constructiva de la onda desde planos sucesivos ocurre cuando la diferencia de camino óptico es un número entero de la longitud de onda λ , es decir,

$$2d \sin \theta = n\lambda . \tag{1.3}$$

Esta ecuación es conocida como ley de Bragg, la cual es satisfecha solamente para $\lambda \leq 2d$, condición que justifica el uso de rayos X para el análisis de la microestructura de materiales.

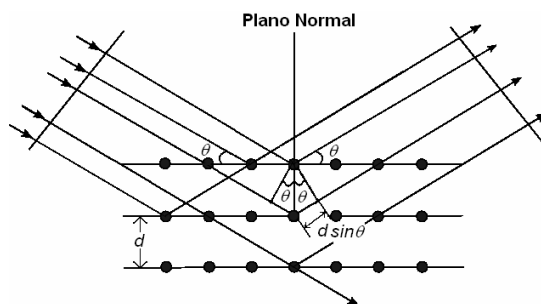


Figura 1.21 Esquema para deducir la condición de difracción de una onda incidente sobre un arreglo periódico de átomos.

Además, la ley de Bragg establece el requerimiento de que los difractogramas de rayos X aparezcan sólo a ángulos discretos. A partir de los patrones de difracción de rayos X se puede determinar la simetría estructural, la distancia interatómica, así como la presencia de fases cristalina, policristalinas o amorfas. La identificación de las características antes mencionadas se puede realizar comparando el patrón de difracción obtenido con la base de datos del *International Centre for Diffraction Data*. En particular, los patrones de difracción mostrados en esta tesis fueron obtenidos utilizando un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 advance AXS, usando una longitud de onda de 1.5406 Å correspondiente a la $K_{\alpha 1}$ del cobre.

1.3.5 Espectrofotometría y Fluorimetría

El espectrofotómetro es un dispositivo para medir la intensidad de la luz en cada longitud de onda, cuya configuración típica posee cuatro componentes básicos: una fuente de radiación, un monocromador, un compartimiento para la muestra y un foto detector. En particular, el espectrofotómetro de doble haz registra la radiación transmitida a través de la muestra en comparación con un haz de referencia, barriendo comúnmente desde el espectro ultravioleta hasta el infrarrojo. Cuando un haz de fotones atraviesa un material, parte de éstos es absorbida y la absorbancia (A) se define como

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \alpha l v \quad (1.4)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, I_1 es la intensidad de la luz transmitida, T es la transmitancia, α es el coeficiente de absorción, l es la distancia atravesada por la luz dentro de la muestra y v es la concentración de sustancia absorbente. Esta última tiene valor uno para una película sólida de un solo material. La ecuación (1.4) se denomina la ley de Beer-Lambert [Banwell, 1994], la cual se ilustra en la figura. 1.22 para un sistema compuesto de aire-muestra-aire.

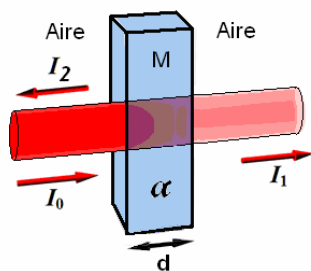


Figura 1.22
Diagrama de la absorción de un haz de luz atravesando una muestra de longitud l .

Consideremos una onda plana que se propaga en la dirección x , cuyo campo eléctrico (E) está dado por,

$$E(x,t) = E_0 \exp\{-i(qx - \omega t)\}, \quad (1.5)$$

donde q y ω son respectivamente el vector de onda y la frecuencia angular. Cuando dicha onda incide sobre una muestra con un índice de refracción

complejo dado por $\eta=n-ik$, la onda es atenuada en la muestra, cuyo vector de onda se escribe en la forma

$$q = \frac{\omega(n-ik)}{c}. \quad (1.6)$$

Por lo que la amplitud de E dentro de la muestra decae como

$$E(x,t) = E_0 \exp\left\{-i\left(\frac{\omega n}{c}x - \omega t\right) - \frac{\omega k}{c}x\right\}. \quad (1.7)$$

Dado que la intensidad de una onda electromagnética (I) es proporcional al cuadrado del campo eléctrico [Jackson, 1999], entonces

$$I \propto |E|^2 \propto \exp\left\{-\frac{2\omega k}{c}x\right\}. \quad (1.8)$$

Así que, el coeficiente de absorción se define como [Tompkins, 1999]

$$I = I_0 \exp\{-\alpha x\}, \quad (1.9)$$

por lo tanto,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (1.10)$$

donde $\lambda=2\pi c/\omega$ es la longitud de onda en el vacío. En combinación con la ecuación (1.4), el coeficiente de extinción (k) de la muestra puede determinarse a partir de la absorbancia como

$$k = \frac{A\lambda}{4\pi d}. \quad (1.11)$$

Existen múltiples reflexiones y transmisiones en el interior de una película con índice de refracción n_1 , cuando una onda electromagnética incide sobre ésta que se encuentra entre dos medios con índices de refracción n_0 y n_2 como se ilustra en la figura 1.23.

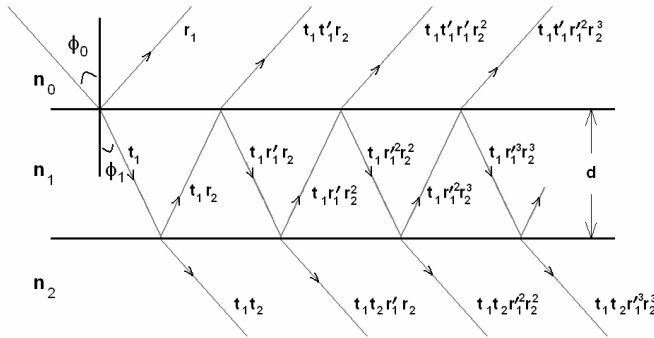


Figura 1.23 Diagrama de múltiples reflexiones internas de una onda electromagnética incidiendo sobre una muestra de espesor d

Se sabe que para una interfase de dos medios con índice de refracción n_1 y n_2 , los coeficientes de Fresnel para haces polarizados paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia vienen dados por [Heavens, 1965]

$$r_{12}^p = \frac{n_1 \cos \phi_2 - n_2 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_2 + n_2 \cos \phi_1} \quad \text{y} \quad r_{12}^s = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2}, \quad (1.12)$$

y

$$t_{12}^p = \frac{2n_1 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_2 + n_2 \cos \phi_1} \quad \text{y} \quad t_{12}^s = \frac{2n_1 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2}. \quad (1.13)$$

Denotaremos los coeficientes de Fresnel del medio n_0 al n_1 por r_1 y t_1 , del medio n_1 al n_0 por r_1' y t_1' y del medio n_1 al n_2 por r_2 y t_2 , como se muestra en la figura 1.18. Nótese de la ecuación (1.12) que $r_{12}^\mu = -r_{21}^\mu$ siendo $\mu=p$ o s , es decir, $r_1' = -r_1$. Entonces, las amplitudes de los haces reflejados hacia el medio n_0 son $r_1, t_1 t_1' r_2, -t_1 t_1' r_1 r_2^2, t_1 t_1' r_1^2 r_2^3, \dots$, mientras que las amplitudes transmitidas hacia el medio n_2 están dadas por $t_1 t_2, -t_1 t_2 r_1 r_2, t_1 t_2 r_1^2 r_2^2, -t_1 t_2 r_1^3 r_2^3, \dots$. Como el cambio de fase de los haces al recorrer en la película de espesor d es $\delta = (2\pi n_1 d \cos \phi_1) / \lambda$, se tiene que

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta} + t_1 t_1' r_1^2 r_2^3 e^{-6i\delta} + \dots = r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}} = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}}, \quad (1.14)$$

y

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-5i\delta} - t_1 t_2 r_1^3 r_2^3 e^{-7i\delta} + \dots = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta}}. \quad (1.15)$$

De tal manera que obtenemos una expresión para cada estado de polarización. La reflectancia (\mathbf{R}) y transmitancia (\mathbf{T}) de la película están dadas por

$$\mathbf{R} \equiv |R|^2 = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta + r_1^2 r_2^2}, \quad (1.16)$$

y

$$\mathbf{T} \equiv |T|^2 = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta + r_1^2 r_2^2}. \quad (1.17)$$

Para el caso de incidencia normal, las ecuaciones de Fresnel [Ec. (1.12) y (1.13)] se simplifican, obteniendo las siguientes expresiones para la reflectancia y transmitancia

$$R = \frac{(n_0 - n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta} + (n_0 + n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta}}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta}}, \quad (1.18)$$

y

$$T = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta}}. \quad (1.19)$$

obteniendo así

$$\mathbf{R} = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta} \quad (1.20)$$

y

$$\mathbf{T} = \frac{8n_0 n_1^2 n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta} \quad (1.21)$$

Se puede comprobar que $\mathbf{R} + \mathbf{T} = 1$. Este modelo se utilizará para el análisis de los espectros de transmitancia que se discutirán en la sección 3.5.

El fenómeno de fluorescencia consiste en la absorción de radiación electromagnética con una determinada longitud de onda (λ_0) para,

posteriormente, reemitirla con una longitud de onda diferente (λ_1). En particular, cuando la energía de dicha radiación es mayor que la brecha prohibida de un semiconductor, los electrones de la banda de valencia experimentan una transición a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Después, dicho electrón se recombina con el hueco emitiendo un fotón. Antes de dicha recombinación el electrón puede perder energía a través de una serie de transiciones no radiativas comúnmente mediante fonones, como se ilustra en la figura 1.24. Estas transiciones no radiativas son generalmente más rápidas, ya que la probabilidad de transición (P) de un estado s a otro k viene dada por [Merzbacher, 1998]

$$P_{k \leftarrow s}(t) = 2 \frac{|\langle k | \hat{H}' | s \rangle|^2}{(E_k - E_s)^2} [1 - \cos(\omega_{ks}t)], \quad (1.22)$$

donde $\omega_{ks} = (E_k - E_s)/\hbar$ y \hat{H}' es el hamiltoniano de interacción electrón-fonón que origina la transición $s \rightarrow k$. Obsérvese que las transiciones entre estados con energías próximas son más probables. En el caso de que el material presente impurezas, cuyos niveles energéticos se encuentran en la brecha energética [Kirkbright, 1974], la vida media de estos estados de impureza es generalmente mayor que los estados de la banda de conducción, ya que sus funciones de onda son localizadas alrededor de la impureza y tiene poco traslape con los estados de la banda de valencia. Por tal motivo, la reemisión de fotón es retardada y presenta una longitud de onda diferente a la del incidente.

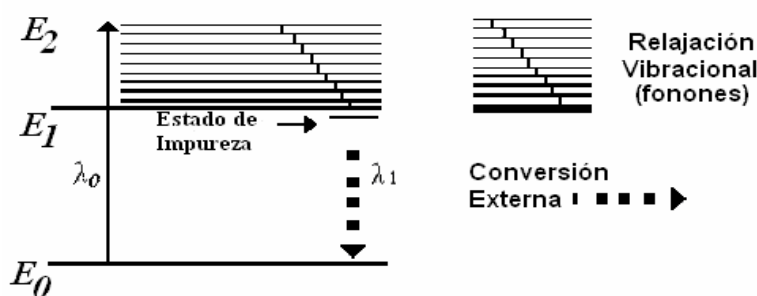


Figura 1.24
Diagrama de la reemisión de luz para un material luminescente con impurezas.

Cuando la reemisión de luz ocurre en un intervalo de tiempo del orden de 10^{-8} segundos después de la excitación, se denomina fluorescencia. Para un material fosforescente, el tiempo de retardo para la reemisión de luz es mayor, el cual puede ser hasta minutos u horas [Curie, 1960]. En conjunto, fluorescencia y fosforescencia forman parte de la fotoluminiscencia.

Con respecto a su medición, se requieren fuentes de luz de mayor potencia ya que se trata de una dispersión inelástica. Sin embargo, dichas fuentes provocan un calentamiento local significativo de la muestra y pueden afectar el resultado de la medición.

1.3.6 Elipsometría

La elipsometría es una técnica sensible y capaz de determinar al mismo tiempo el espesor (d), la composición química, morfología, así como el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) de una película. El nombre

de elipsometría proviene del estado general elíptico de la polarización de luz. Esta técnica se considera no destructiva, puesto que se usa únicamente una fuente de luz de baja potencia y se mide el cambio de fase debido a la reflexión sobre la película de dos haces de luz con polarización perpendicular (*s*) y paralela (*p*) al plano de incidencia como se muestra en la figura 1.25, donde los subíndices “*s*” y “*p*” provienen del alemán “*senkrecht*” y “*parallel*”. Se alcanza la máxima sensibilidad cuando el ángulo de incidencia es alrededor del ángulo de Brewster (ϕ_B) que se define como el ángulo cuando la reflexión es cero para la luz polarizada *p*. Dicho ángulo puede determinarse a partir de las ecuaciones de Fresnel [ver la Ec. (1.12)] y la ley de Snell que conducen al siguiente sistema de ecuaciones [Tompkins, 1999]

$$\begin{cases} n_1 \sin \phi_B = n_2 \sin \phi_2 \\ n_2 \cos \phi_B = n_1 \cos \phi_2 \end{cases}, \quad (1.23)$$

teniendo la solución para $0 < \phi_B < 90^\circ$,

$$\phi_B = \sin^{-1} \sqrt{\frac{1}{1 + (n_1/n_2)^2}}. \quad (1.24)$$

Por ejemplo, para una interfase entre aire y *c*-Si, siendo $n_1 = n_{\text{air}} \approx 1.0$ y $n_2 = n_{\text{Si}} \approx 3.4$, la ecuación (1.24) conduce a $\phi_B \approx 73.6^\circ$.

En la figura 1.25 se presenta un diagrama de un típico elipsómetro, donde se parte de una fuente de luz que podría ser una lámpara de xenón. El haz emitido es polarizado al atravesar un polarizador e incide sobre la película, donde ocurren múltiples reflexiones como se muestra en la figura 1.25 para el caso de una película de multicapas. Dicha reflexión múltiple cambia el estado de polarización del haz de luz, es decir, un haz incidente con polarización lineal se convierte en un haz polarizado elípticamente.

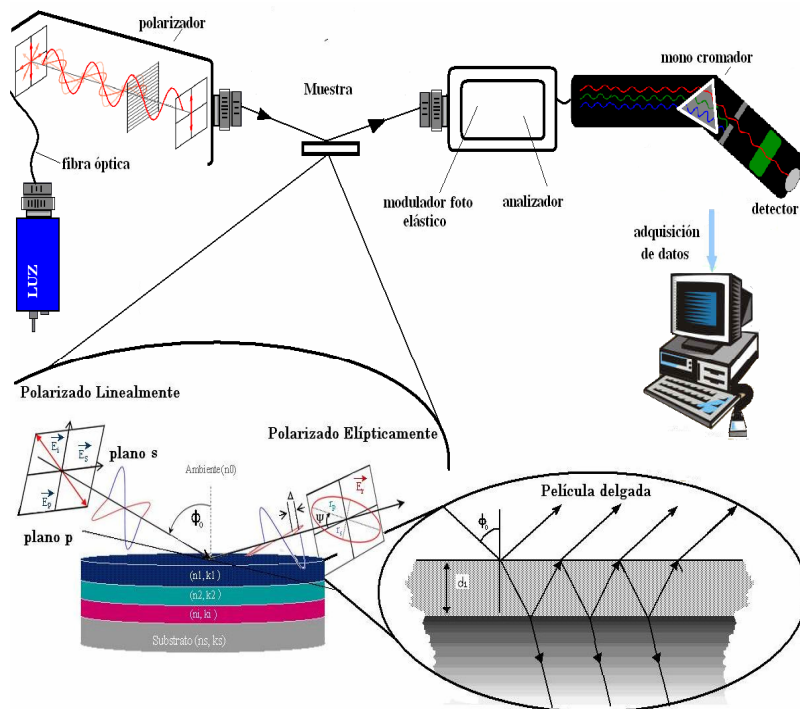


Figura 1.25. Dibujo esquemático de las partes principales de un elipsómetro.

Después de la reflexión sobre la muestra, el haz de luz pasa por un modulador fotoelástico, el cual controla el tamaño de la elipse, y un analizador. Posteriormente el haz es filtrado por un monocromador y un fotomultiplicador, para que finalmente sea convertido a señales eléctricas adquiridas por una computadora.

Una forma compacta de describir la elipsometría es mediante el cociente (ρ) de respuestas de las luces polarizadas s y p . En general, ρ es un número complejo y puede representarse como [Tompkins, 1999]

$$\rho = \frac{r^p}{r^s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}, \quad (1.25)$$

donde Ψ es el ángulo cuya tangente es la magnitud de ρ y Δ es el cambio de fase. Las cantidades Ψ y Δ se miden por los elipsómetros y contienen información del espesor de la película (d) así como su índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k). Mediante un elipsómetro espectroscópico, dichas cantidades son determinadas para cada longitud de onda. En consecuencia, se puede obtener n y k como función de la longitud de onda.

Capítulo 2

Modelo a Primeros Principios

Un funcional es una función cuya variable independiente es otra función. En la mecánica cuántica, el elemento básico es la función de onda y la energía es un funcional de dicha función. Cualquier función de onda tiene una energía asociada como solución de una ecuación de valores propios. Si una parte de una función de onda de prueba, se encuentra la función de onda física cuando su energía asociada sea mínima dentro del principio variacional. En la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*), el elemento básico es la densidad electrónica y la energía viene dada como un funcional de ésta, la cual será mínima para la densidad del estado base.

Para un sistema de N partículas, la función de onda es una función de $3N$ variables, mientras que la densidad es una función de 3 variables, independientemente del número de partículas. La desventaja es que no conocemos de forma explícita las ecuaciones exactas que debe obedecer la densidad. Además, una vez determinada la densidad, aún se desconoce la fase de la función de onda que puede ser importante para los fenómenos de interferencia.

2.1 Sistema de Muchas Partículas

Las primeras nociones de la DFT fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en la década de los años veinte del siglo pasado. Ellos calcularon la energía de un átomo al representar su energía cinética como un funcional de su densidad electrónica. El modelo fue mejorado en 1928 por Dirac, quien añadió un funcional de energía de intercambio. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, debido a la mala representación de la energía cinética como un funcional de la densidad.

La base teórica de la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes demostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además, la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante se dio el año siguiente, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la DFT es posible escribir una ecuación para las funciones de onda de una partícula, a partir de los cuales se obtiene la densidad.

En esta sección se discuten algunos conceptos fundamentales de la mecánica cuántica, tales como el determinante de Slater, el principio de exclusión de los fermiones y la aproximación de Hartree-Fock que conlleva a la energía de intercambio.

En general, para un sistema de M núcleos y N electrones, su hamiltoniano (\hat{H}) en unidades atómicas puede escribirse como

$$\hat{H}_{total} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.1)$$

donde M_A y Z_A son respectivamente la masa y el número de protones del núcleo A . La ecuación de Schrödinger asociada al hamiltoniano de la ecuación (2.1) no se ha podido resolver en forma exacta, por lo que se analiza empleando aproximaciones. La primera de éstas es la de Born-Oppenheimer, la cual desacopla los movimientos de los electrones con respecto a los núcleos, ya que estos últimos son aproximadamente 1800 veces más masivos que los electrones. Esto hace que el hamiltoniano electrónico puede escribirse como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria ($\hat{H}\Psi = E\Psi$) usando este hamiltoniano nos proporciona la función de onda electrónica (Ψ) y la energía electrónica (E). El modulo cuadrado de la función de onda $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$ es la probabilidad de encontrar simultáneamente a los electrones $1, 2, \dots, N$ en un elemento de volumen $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N$. Como los electrones son partículas cuánticas indistinguibles, podemos afirmar que la probabilidad es la misma si intercambiamos la posición de dos de ellos, es decir,

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)|^2. \quad (2.3)$$

Estas dos funciones de onda pueden a lo más diferir por una fase compleja $e^{i\phi}$. Dado que los electrones son fermiones con espín $1/2$, su función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas espaciales y de espín de cualesquiera dos electrones es decir,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.4)$$

Hasta la fecha no se conoce una estrategia general para resolver en forma exacta la ecuación de Schrödinger multi-electrónica [Koch, 2001]. Sin embargo, el principio variacional permite aproximar sistemáticamente la función de onda del estado base (Ψ_0) que corresponde a la mínima energía (E_0). Si se parte de una función de prueba (Ψ_{trial}), se tiene que

$$\langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle = E_{trial} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.5)$$

En la práctica uno escoge un subconjunto de todas las posibles funciones de prueba y encuentra el estado de menor energía dentro de dicho subconjunto. Un típico ejemplo de este procedimiento es la aproximación de Hartree-Fock que discutimos a continuación.

2.1.1 Método de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock se basa en suponer que la función de onda multi-electrónica del estado base (Ψ_0) está compuesta de un producto

antisimetrizado de N funciones de onda de un solo electrón $\chi_i(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r})\sigma_i(s)$ mediante el determinante de Slater (Φ_{SD}), es decir,

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_N) & \chi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.6)$$

donde $\phi_i(\mathbf{r})$ es la parte espacial de la función de onda y $\sigma_i(s)$ es una de las dos funciones de espín $\alpha(s)$ y $\beta(s)$ que cumplen con $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ y $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$. En general, se tiene la siguiente condición de ortonormalidad

$$\int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.7)$$

La energía electrónica dentro del modelo de Hartree-Fock (E_{HF}) está dada por

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \left(\langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle \right), \quad (2.8)$$

donde

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.9)$$

$$J = \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle = \iint |\chi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.10)$$

y

$$K = \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle = \iint \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{r}_1) \chi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.11)$$

Estas dos últimas son las llamadas integrales de Coulomb y de intercambio respectivamente.

La E_{HF} de la ecuación (2.8) es un funcional de χ_j y su variacional con respecto a $\delta\chi_j$ debe anularse para encontrar $\{\chi_j\}$ óptimo. Por otro lado, la anulación del variacional de la ecuación (2.7) permite introducir multiplicadores de Lagrange (ε_j). Anando los dos variacionales anteriores, es decir que $\delta[E_{HF} - \varepsilon_j \langle \chi_j | \chi_j \rangle] = 0$, se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock [Koch, 2001],

$$\hat{f} \chi_j = \varepsilon_j \chi_j, \quad j=1, \dots, N \quad (2.12)$$

donde el operador de Fock (\hat{f}) en términos del potencial de Hartree-Fock (\hat{V}_{HF}) está dado por

$$\hat{f} = \hat{h} + \hat{V}_{HF} = \hat{h} + (\hat{J} - \hat{K}), \quad (2.13)$$

siendo

$$\hat{J}(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_1) = \sum_{j=1}^N \int \chi_j^*(\mathbf{r}_2) \chi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} g(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2, \quad (2.14)$$

y

$$\hat{K}(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_1) = \sum_{j=1}^N \int \chi_j^*(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2. \quad (2.15)$$

para una función arbitraria g .

Obsérvese que \hat{f} depende de χ_j , por lo que la ecuación (2.12) se resuelve de forma iterativa, a través de un campo de auto consistencia (*self-consistent field*, SCF), el cual determina las funciones de onda a partir de un potencial efectivo derivado de las mismas funciones de onda. En otras palabras, se comienza con un $\{\chi_j\}$ inicial y se obtiene un nuevo $\{\chi_j\}$ resolviendo la ecuación (2.12). Este último $\{\chi_j\}$ se utiliza en la iteración siguiente y así sucesivamente hasta que $\{\chi_j\}$ de entrada y de salida difieren por menos que un valor predeterminado.

2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

En los últimos ochenta años, la mecánica cuántica ha mostrado su potencialidad y precisión para describir el comportamiento de los sistemas microscópicos. Sin embargo, para sistemas multi-electrónicos no se ha podido encontrar una solución analítica de la ecuación de Schrödinger. La teoría del funcional de la densidad permite obtener una solución aproximada de la densidad electrónica en lugar de la función de onda multi-electrónica. La virtud de dicha teoría consiste en que la densidad es una cantidad física más fácil de calcular y requiere menos esfuerzo computacional en el proceso de autoconsistencia. En esta sección haremos un bosquejo del formalismo del funcional de la densidad.

2.2.1 Teoremas básicos y el método de Kohn-Sham

La teoría del funcional de la densidad fue desarrollada por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en la década de los sesentas del siglo pasado, basándose en dos teoremas fundamentales que se discuten en esta sección.

Primer Teorema: La Densidad como Variable Básica

Este teorema proporciona la prueba de que para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo, este potencial está determinado de manera única por una densidad $\rho_0(\mathbf{r})$, es decir, se demuestra que la densidad electrónica determina de manera única al operador hamiltoniano y por consiguiente, todas las características del sistema. En otras palabras, podemos expresarlo de la siguiente manera:

“Para un estado base no degenerado el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ está totalmente determinado por la densidad electrónica salvo una constante aditiva”.

Demostración [Koch, 2001]. Por el método de reducción a lo absurdo, se parte de la suposición de que dos potenciales externos V_{ext} y V'_{ext} que difieren

por más de una constante pueden conducir a la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ del estado base no degenerado de N partículas. Esta suposición permite construir dos hamiltonianos que sólo difieren en el potencial externo, es decir, $\hat{H} = T + V_{ee} + V_{ext}$ y $\hat{H}' = T + V_{ee} + V'_{ext}$, los cuales conducen a dos diferentes funciones de onda del estado base (Ψ y Ψ') y sus correspondientes energías E_0 y E'_0 , siendo $E_0 \neq E'_0$. Sin embargo, se ha asumido que ambas funciones de onda dan lugar a la misma densidad electrónica del estado base, la cual llega a un absurdo debido a que la densidad es el cuadrado de la función de onda.

Otra forma de mostrar este hecho es partiendo de la no degeneración del estado base, es decir,

$$E_0 \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (2.16)$$

obteniendo así

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | T + V_{ee} + V_{ext} - T - V_{ee} - V'_{ext} | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Siguiendo el mismo procedimiento, podemos obtener también

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) \{V'_{ext} - V_{ext}\} d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Sumando estas dos últimas ecuaciones, se obtiene

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.19)$$

lo cual es una contradicción, ya que ninguna cantidad puede ser estrictamente menor que sí misma. Por lo tanto, podemos concluir que no existen dos hamiltonianos cualitativamente diferentes generados por la misma densidad electrónica.

Segundo Teorema: Principio Variacional

Como un corolario del principio variacional, se obtiene la energía del estado base si y sólo si la densidad electrónica es la densidad del estado base ρ_0 . En otras palabras,

“Para todas las aproximaciones posibles de la densidad del estado base no degenerado $\rho(\mathbf{r})$, $E[\rho]$ toma su único valor mínimo para la densidad del estado base correcta ρ_0 ”

Demostración. Dado que el hamiltoniano del sistema \hat{H} es un funcional de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, como se establece en el teorema anterior, entonces la energía (E) es también un funcional de ρ , es decir, $E = E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H}[\rho(\mathbf{r})] | \Psi \rangle$. Haciendo una búsqueda variacional sobre **todas** las posibles $\tilde{\rho}$, se tiene que

$$E_0 = \min_{\tilde{\rho}} E[\tilde{\rho}]. \quad (2.20)$$

Además, por ser no degenerado el estado base, sólo existe una densidad correcta ρ_0 , tal que $E_0 = E[\rho_0]$ [Hohenberg, 1964].

Una vez establecido los dos teoremas fundamentales de la DFT, W. Kohn y L.J. Sham crearon un método para aplicar la DFT a sistemas reales. Dicho método se parte en suponer que la función de onda del estado base

puede escribirse como un determinante de Slater dado por la ecuación (2.6) y las funciones de onda de una sola partícula (χ_j) se determina mediante la siguiente ecuación de Schrödinger en unidades atómicas,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \chi_j = \varepsilon_j \chi_j, \quad (2.21)$$

donde

$$V_{ext}(\mathbf{r}_1) = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.22)$$

siendo E_{xc} la energía de correlación e intercambio, la cual se discutirá en la siguiente sub-sección.

El método de Kohn y Sham consiste en partir de una densidad electrónica inicial, se calcula el potencial externo V_{ext} a través de la ecuación (2.22), con el cual se determinan χ_j mediante la ecuación (2.21). La nueva densidad electrónica será calculada mediante

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} |\chi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (2.23)$$

Este proceso se culmina cuando la diferencia entre la densidad calculada y la inicial es menor que una cantidad predeterminada. Una vez determinada la densidad electrónica por medio de la ecuación (2.21), se calcula la función de onda electrónica, así como las propiedades electrónicas y ópticas del sistema.

2.2.2 Correlación e intercambio

El término de correlación se refiere a la dependencia dinámica del movimiento de un electrón con respecto a los demás electrones. Por ejemplo, la teoría de *Hartree-Fock* parte de la independencia estadística de los electrones, al suponer que la función de onda del sistema es una suma de productos de funciones de onda de un solo electrón. Por lo tanto, la energía obtenida (E_{HF}) es siempre mayor que la energía exacta del estado base (E_0) dentro de la aproximación de *Born-Oppenheimer* y despreciando los efectos relativistas. La diferencia entre estas energías fue denominada por Lowdin en 1959 como la energía de correlación (E_c), es decir,

$$E_c = E_0 - E_{HF}. \quad (2.24)$$

Nótese que E_c es una cantidad negativa, siendo $E_{HF} > E_0$.

Por otro lado, la energía de intercambio (E_x) está dada por la ecuación (2.11), es decir, $E_x = K$. El término de intercambio proviene del proceso de que el electrón 1 pasa del estado j al i mientras que el electrón 2 pasa del estado i al j . En otras palabras, dichos electrones intercambiaron sus estados cuánticos. Por ejemplo, al emplear el determinante de Slater, la teoría de *Hartree-Fock* contiene E_x . Por lo que la ecuación (2.24) puede interpretarse como el hecho de que la energía total es la suma de energías de partículas independientes más E_x y E_c .

Una de las consecuencias de la correlación e intercambio es la existencia del hueco de Fermi o de correlación-intercambio [Sutton, 1993]. Dicho hueco se debe a que para un electrón dado en un mar de los demás electrones, la repulsión coulombiana crea una deficiencia en la densidad electrónica alrededor de dicho electrón. Este hueco se desplaza junto con el electrón y para distancias mayores que el tamaño del hueco la interacción coulombiana entre electrones puede desprejarse debido al apantallamiento. El radio de dicho hueco puede estimarse a través del radio de *Wigner-Seitz* (r_s) si se supone que el hueco es esféricamente simétrico centrado al electrón de referencia (\mathbf{r}_1), es decir,

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r}_1)^{-1/3}. \quad (2.25)$$

En la teoría del funcional de la densidad, la energía de correlación e intercambio (E_{xc}) se calcula en forma aproximada como veremos a continuación.

2.2.3 Aproximación de densidad local

El modelo más simple de calcular la energía de intercambio y correlación electrónica (E_{xc}) es la aproximación de densidad local (LDA), en la cual se considera un gas electrónico uniforme de N electrones en un volumen V , siendo $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ y $N/V = \rho$. Dentro de la LDA se asume que

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.26)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas electrónico uniforme de densidad $\rho(\mathbf{r})$ y puede escribirse como

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.27)$$

La parte de intercambio (ε_x) se calcula utilizando una relación desarrollada por Dirac que tiene la forma [Parr, 1989]

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left\{ \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right\}^{1/3}. \quad (2.28)$$

Mientras que la parte de correlación (ε_c) se obtiene comúnmente por medio del método paramétrico de J.P. Perdew y A. Zunger [Perdew, 1981].

El principal problema de la LDA es ignorar correcciones a $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ debidas a inhomogeneidades en la densidad del gas electrónico cercanas al punto \mathbf{r} . Existen aproximaciones más allá de la LDA que se conocen como Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA), siendo una aproximación semilocal, ya que se considera en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Para algunas propiedades la GGA da mejores resultados que LDA. Por ejemplo, para geometrías moleculares y energías del estado fundamental. Sin embargo, en muchos sistemas los resultados que se obtienen utilizando GGA pueden ser más lejanos de los valores experimentales en comparación con los obtenidos por LDA, debido a la cancelación de errores. Además, la

LDA da la correcta regla de suma para el hueco de correlación-intercambio, conduciendo a cálculos de propiedades ópticas apropiadas [Harris, 1974].

2.3 El código CASTEP

En 1999 un grupo de académicos de la Universidad de Cambridge comenzó a desarrollar un nuevo código dentro del formalismo del funcional de la densidad basado en ondas planas. Hoy en día, dicho código se conoce como CASTEP (*Cambridge Serial Total Energy Package*) y excede 170,000 líneas de instrucciones. Las expectativas del proyecto eran producir un código limpio y estable que sería fácil de mantener y transformarse. El software fue diseñado desde el comienzo como un código en paralelo, utilizando pseudopotenciales para representar los electrones de capas interiores del ión dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. En particular, se expresan las funciones de onda electrónicas como combinaciones lineales de ondas planas para sistemas periódicos, como consecuencia de los teoremas de Bloch y de Fourier. El uso de las superceldas suficientemente grandes permite estudiar sistemas no necesariamente periódicos en una o más direcciones, tales como películas delgadas, nanoalambres y nanocúmulos.

Para lograr una mayor difusión dicho grupo de académicos se asoció con la compañía Accelrys, la cual empleó un grupo de programadores profesionales para crear un paquete denominado Materials Studio, el cual genera una interface extraordinariamente amigable. En particular, el CASTEP se ha sometido a una mejora continua, incluyendo optimización geométrica y dinámica molecular, así como el cálculo de una serie de propiedades electrónicas y ópticas tales como constante dieléctrica, espectro de infrarrojo y respuesta de resonancia magnética nuclear (NMR).

2.3.1 Optimización geométrica

Dentro del CASTEP se permite realizar optimización geométrica de las posiciones atómicas así como tamaño y forma de la celda unitaria. Esta optimización se basa principalmente en dos métodos: (1) el método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) y (2) la dinámica molecular amortiguada. En particular, para el propósito de nuestros estudios el método de BFGS es el más apropiado y tiene la virtud de ser eficiente aún para la optimización bajo una tensión externa fija. Dicho método utiliza un comienzo Hessiano que es recursivamente actualizado durante la optimización en un espacio mixto de los grados de libertad internos y de la celda unitaria, para poder optimizar simultáneamente los parámetros de red así como las coordenadas atómicas. Los parámetros de convergencia para el proceso de optimización son la energía (eV/átomo), fuerza máxima (eV/Å), presión máxima (GPa) y desplazamiento máximo (Å). La optimización geométrica de CASTEP se realiza minimizando los cuatro parámetros anteriores hasta que lleguen a ser más pequeños que las tolerancias definidas para la convergencia.

Adicionalmente, el CASTEP permite realizar la optimización geométrica bajo constricciones, las cuales pueden ser algunas posiciones atómicas fijas

y/o parámetros de red fijos. Por ejemplo, uno podría realizar optimización geométrica fijando el tamaño y/o algunos ángulos de celda unitaria. En general, los resultados obtenidos de la optimización geométrica de CASTEP tienen buena concordancia con los datos experimentales, como se muestra en la figura 2.1.

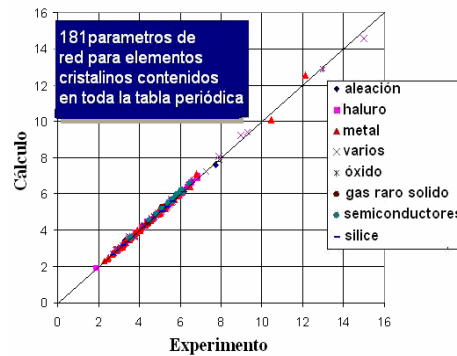


Figura 2.1 Comparación de parámetros de red medidos experimentalmente y calculados por el CASTEP para diferentes materiales indicados en la figura.

2.3.2 Pseudopotenciales

El uso de pseudopotenciales consiste en sustituir los núcleos y los electrones internos por una función capaz de reproducir fielmente los efectos que éstos generan sobre el resto de partículas. Se consigue de esta manera disminuir el número de integrales a calcular y la dimensión del determinante de Slater. Además, los pseudopotenciales son transferibles de un entorno molecular a otro, ya que los electrones internos del sistema (los que son simulados por el pseudopotencial) no se ven afectados en general por su entorno.

Los pseudopotenciales deben construirse de forma tal que, para distancias al centro del núcleo mayores a un cierto radio de corte r_c , los pseudopotenciales y pseudofunciones coincidan respectivamente con el potencial y la función de onda calculada de todos los electrones [Payne, 1992]. En la región interna del átomo, las funciones de onda tienen una gran cantidad de nodos, los cuales requieren un gran número de puntos de la red recíproca en la expansión de ondas planas, haciendo que el cálculo sea muy lento. Las pseudofunciones son generalmente suaves por lo que se expande como un número relativamente pequeño de ondas planas (ver figura 2.2), ahorrando tiempo de cómputo.

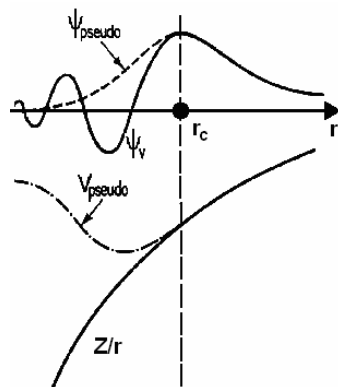


Figura 2.2 Ilustración esquemática de la función de onda (ψ) de todos los electrones (línea sólida) y el pseudopotencial (V_{pseudo}) así como sus correspondientes funciones de onda (líneas punteadas). En el radio r_c coinciden los valores de las funciones de onda y de los potenciales.

Tradicionalmente, los pseudopotenciales son construidos para reproducir fielmente las propiedades de dispersión del potencial de todos los electrones. Para que la pseudofunción de onda coincida con la función de onda calculada de todos los electrones más allá del radio r_c , se requiere que las integrales del cuadrado de la amplitud de las dos funciones de onda sean las mismas [Hamman, 1979]. Estos pseudopotenciales se conocen como conservador de norma (*norm-conserving*). Por otra parte, se le llama locales cuando usan el mismo potencial para todas las componentes del momento angular de la función de onda y únicamente dependen de la distancia al centro del núcleo. En esta tesis se utilizan pseudopotenciales no-locales, conservadores de norma, generados a primeros principios llamados Troullier-Martins [Troullier, 1991].

2.4 Contracción Estructural debida al Oxígeno

Hemos realizado un estudio sistemático del p -Si dentro del formalismo de DFT usando la técnica de superceldas, la cual tiene la virtud de enfatizar el confinamiento cuántico así como la conectividad estructural que presenta en el p -Si. Los cálculos cuánticos se realizaron empleando los códigos del CASTEP dentro del software Materials Studio. Con el fin de reproducir la brecha indirecta experimental de 1.14 eV para el c -Si, se introdujo un operador tijera de 0.5 eV. Los parámetros utilizados para la optimización geométrica y el cálculo de las propiedades electrónicas se muestran en la tabla 2.1. El valor de $\Delta k=0.02 \text{ \AA}^{-1}$ para el cálculo de las propiedades ópticas fue obtenido mediante la comparación teoría-experimento de la parte imaginaria de la función dieléctrica del c -Si [Bonder, 2006], mientras que la energía de corte $E_c=900 \text{ eV}$ fue elegida debido a la presencia de los átomos de hidrógeno [Vázquez, 2002].

| Tabla 2.1. Parámetros usados en los cálculos de DFT | | |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Cantidad Física | Optimización Geométrica | Cálculo de Propiedades |
| Convergencia de la energía total | $5 \times 10^{-6} \text{ [eV/átomo]}$ | |
| Convergencia de la fuerza máxima | 0.01 [eV/\AA] | |
| Convergencia de la tensión máxima | 0.02 [GPa] | |
| Convergencia del desplazamiento máximo | $5 \times 10^{-4} \text{ [\AA]}$ | |
| Tolerancia de campo auto consistente | $5 \times 10^{-7} \text{ [eV/átomo]}$ | $5 \times 10^{-7} \text{ [eV/átomo]}$ |
| Energía de corte (E_c) | 900 [eV] | 900 [eV] |
| Espaciamiento en el espacio \mathbf{k} (Δk) | 0.04 [1/\AA] | 0.02 [1/\AA] |
| Operador de tijera (ΔE) | 0.5 [eV] | 0.5 [eV] |
| Pseudopotenciales | Conservador de norma | Conservador de norma |
| Número de bandas de conducción | | El mismo número de bandas de valencia |

Los cálculos numéricos se realizaron a partir de un modelo de celdas unitarias de 32 átomos de Si, removiendo 13 de ellos y la superficie del poro se satura en la primera etapa mediante átomos de hidrógeno. Los resultados después de la relajación estructural confirman que hay una expansión estructural en la dirección z debido a la repulsión entre los átomos de hidrógeno [Vázquez, 2002], como se muestra en la figura 2.3, donde el tamaño de la celda unitaria a lo largo de la dirección z se modifica de 5.431 \AA a 5.817 \AA , dado que estos cálculos fueron realizados bajo la restricción

tanto en los tres ángulos rectos como en el tamaño de la celda unitaria en las direcciones x y y . Estas observaciones son consistentes con los resultados experimentales de difracción de rayos X de alta resolución [Barla, 1984] [Buttard, 1998].

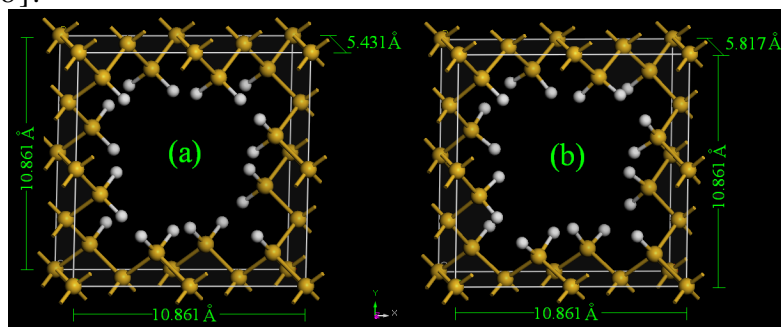


Figura 2.3 Celda unitaria (a) antes y (b) después de la optimización estructural con constricciones, donde las esferas amarillas representan a los átomos de silicio y las blancas a los de hidrógeno.

Posteriormente, se estudió el reemplazamiento de los átomos de hidrógeno sobre la superficie del poro por átomos de oxígeno, simulando diferentes grados de oxidación de la superficie de las muestras de p -Si, es decir, la superficie de los poros es inicialmente saturada por 20 átomos de hidrógeno y durante el proceso de oxidación ellos son gradualmente sustituidos por átomos de oxígeno, conduciendo a un número máximo de ocho átomos de oxígeno. En las figuras 2.4 se muestran 9 celdas unitarias con estructuras de mínima energía que contiene de 0 a 8 átomos de oxígeno, donde se observa una contracción estructural contrario al caso cuando se satura exclusivamente con hidrógeno. Los resultados de esta contracción se resumen en la figura 2.5, usando las aproximaciones de densidad local (LDA) y gradiente generalizado (GGA).

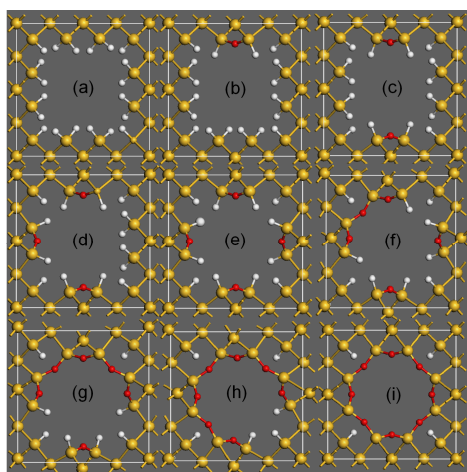


Figura 2.4 (a)-(i) vista en la dirección z de celdas unitarias geoméricamente optimizadas que contiene de 0 a 8 átomos de oxígeno (esferas rojas), correspondientemente de 20 a 4 átomos de oxígenos en la celda unitaria, en cada celda unitaria hay 19 átomos de Si (esferas amarillas).

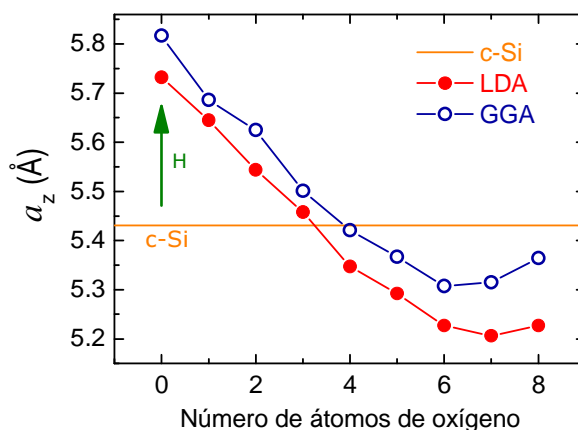


Figura 2.5. Parámetros de red de las celdas unitarias en la dirección z obtenidos a partir de LDA (puntos sólidos) y de GGA (puntos abiertos), como función del número de átomos de oxígeno, en comparación con lo del c -Si (línea sólida). La flecha indica la expansión estructural cuando la superficie de los poros es totalmente saturada por átomos de hidrógeno

Por otro lado, se realizó el mismo estudio sin imponer las restricciones en los ángulos y el tamaño de la celda unitaria en las direcciones x y y . Los principales resultados de este estudio se resumen en la tabla 2.2, donde las celdas unitarias relajadas tienen formas rómbicas cuyo volumen se convierte en un parámetro representativo de la celda unitaria. Obsérvese que existe una expansión estructural inicial seguido por una contracción, cuando la superficie es saturada por átomos de hidrogeno al inicio y después parcialmente por oxígeno, lo cual es cualitativamente consistente con los obtenidos incluyendo las restricciones de la celda unitaria. Después de la oxidación de la superficie del poro, átomos de oxígeno son adicionalmente introducidos dentro de la estructura interna remplazando algunos átomos de silicio. Estas estructuras se muestran en las figuras 2.8(k) y 2.8(l) con el nombre P*Si*11 y P*Si*14.

| Nombre de la muestra | Átomos de Silicio | Átomos de oxígeno | Átomos de hidrógeno | Volumen de la celda unitaria [\AA^3] | Densidad [g/cm^3] | Porosidad [%] | Brecha energética [eV] |
|----------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|---------------|------------------------|
| c-Si | 32 | 0 | 0 | 627.3491 | 2.3790 | 0.00 | 1.1428 |
| P <i>Si</i> 0 | 19 | 0 | 20 | 733.6138 | 1.2535 | 47.31 | 2.7995 |
| P <i>Si</i> 1 | 19 | 1 | 18 | 711.8410 | 1.3245 | 44.33 | 2.6744 |
| P <i>Si</i> 2 | 19 | 2 | 16 | 685.3913 | 1.4095 | 40.75 | 2.4367 |
| P <i>Si</i> 3 | 19 | 3 | 14 | 665.1436 | 1.4873 | 37.48 | 2.4366 |
| P <i>Si</i> 4 | 19 | 4 | 12 | 650.9920 | 1.5553 | 34.62 | 2.5713 |
| P <i>Si</i> 5 | 19 | 5 | 10 | 621.9695 | 1.6652 | 30.00 | 2.4931 |
| P <i>Si</i> 6 | 19 | 6 | 8 | 583.2731 | 1.8155 | 23.69 | 2.1611 |
| P <i>Si</i> 7 | 19 | 7 | 6 | 552.3181 | 1.9593 | 17.64 | 1.9935 |
| P <i>Si</i> 8 | 19 | 8 | 4 | 523.6484 | 2.1109 | 11.27 | 1.7509 |
| P <i>Si</i> 11 | 16 | 11 | 2 | 465.9937 | 2.2357 | 6.02 | 1.8172 |
| P <i>Si</i> 14 | 13 | 14 | 0 | 417.0771 | 2.3455 | 1.41 | 1.9558 |

En las figuras 2.6(a) y 2.6(b), se ilustran respectivamente las variaciones en el volumen de las celdas unitarias y en la porosidad como función del número de átomos de oxígeno contenido, donde los datos del c-Si se indican como puntos sólidos de color naranja.

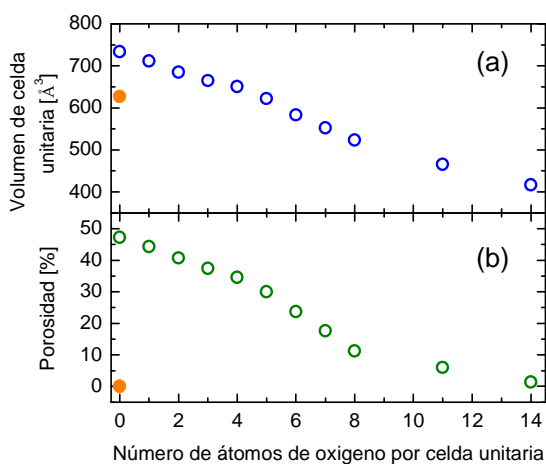


Figura 2.6. Variación del volumen de las celdas unitarias y de la porosidad como función del número de átomos de oxígeno en la celda unitaria. Los datos de c-Si son mostrados como puntos sólidos naranjas.

En resumen, los resultados cuánticos a primero principios predicen una contracción estructural y una disminución de la porosidad al incrementar el

número de átomos de oxígeno. Cabe mencionar que dicha disminución de porosidad cuando las muestras son térmicamente oxidadas fue observada por J. Charrier y sus colaboradores [Charrier, 2007].

2.5 Propiedades Electrónicas y Ópticas

A partir de las estructuras de mínima energía obtenidas de una oxidación gradual con constricciones de la figura 2.4, se llevó a cabo el cálculo de sus propiedades ópticas y los resultados se muestran en la figura 2.7. Estos cálculos se realizaron dentro del esquema de LDA, puesto que LDA da la correcta regla de suma para los huecos de intercambio y correlación [Harris, 1974]. En la figura 2.7 se representan la densidad de estados (DOS) y el coeficiente de extinción (k), correspondiente a las estructuras representadas en las figuras 2.4(b-i), donde el cero en el espectro de DOS se refiere la parte superior de la banda de valencia. Nótese la formación de un estado de impureza en la brecha prohibida cuando el contenido de oxígeno aumenta, lo que parece estar relacionado con el anillo formado por átomos de oxígeno y silicio ubicado en la superficie de poro, como se ve en la figura 2.4(i).

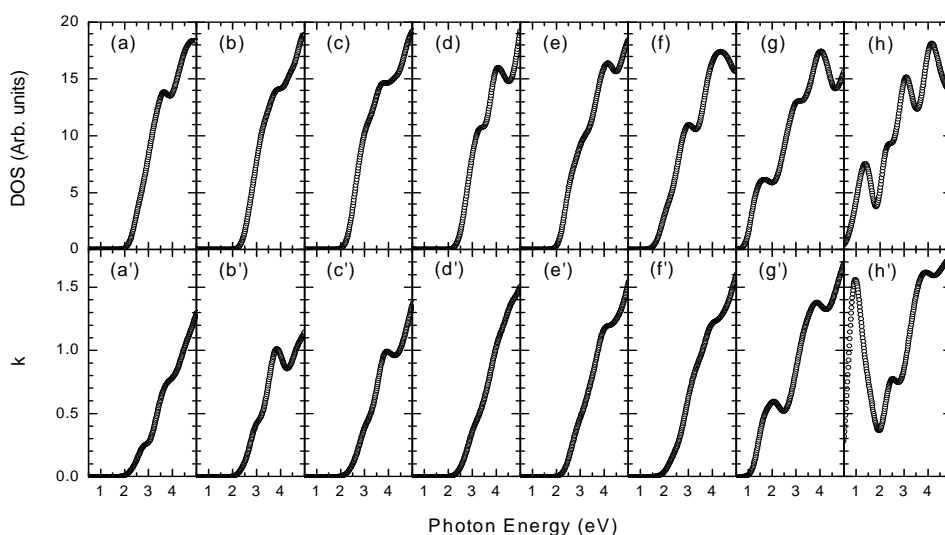


Figura 2.7. (a)-(h) Densidad de estados (DOS) y (a')-(h') coeficiente de extinción (k) para estructuras mostradas en las figuras 2.4(b)-(i), respectivamente.

Para el caso sin constricciones espaciales de la celda unitaria, las figuras 2.8(a-l) muestran los espectros de DOS electrónicos alrededor de la banda prohibida. En sus recuadros se ilustran las estructuras de mínima energía vistas desde la dirección z para las celdas unitarias que contiene: (a) c -Si, (b-j) de cero a ocho átomos de oxígeno, (k) once y (l) catorce átomos de oxígeno (esferas rojas). Cabe mencionar que todos estos espectros de DOS contienen un operador de tijera de 0.5 eV que desplaza rígidamente la banda de conducción, y un “*smearing*” de 0.03 eV que especifica el ancho medio de las Lorensianas en el espectro de DOS con el fin de incluir los efectos térmicos y otros debidos al desorden estructural.

Observe la distorsión estructural presente en casi todos los recuadros de la figura 2.8, causada principalmente por la localización asimétrica de los

átomos de oxígeno en la celda unitaria. Cuando hay un anillo formado por átomos de oxígeno y silicio en la superficie de los poros, como se muestra en la figura 2.8(j), la energía de la brecha prohibida es un mínimo como se puede apreciar en la figura 2.9. Cuando los átomos de hidrógeno son sustituidos en su totalidad por los de oxígeno, se observa un aumento de la brecha energética, como se ilustra en las figuras 2.8(l) y 2.9.

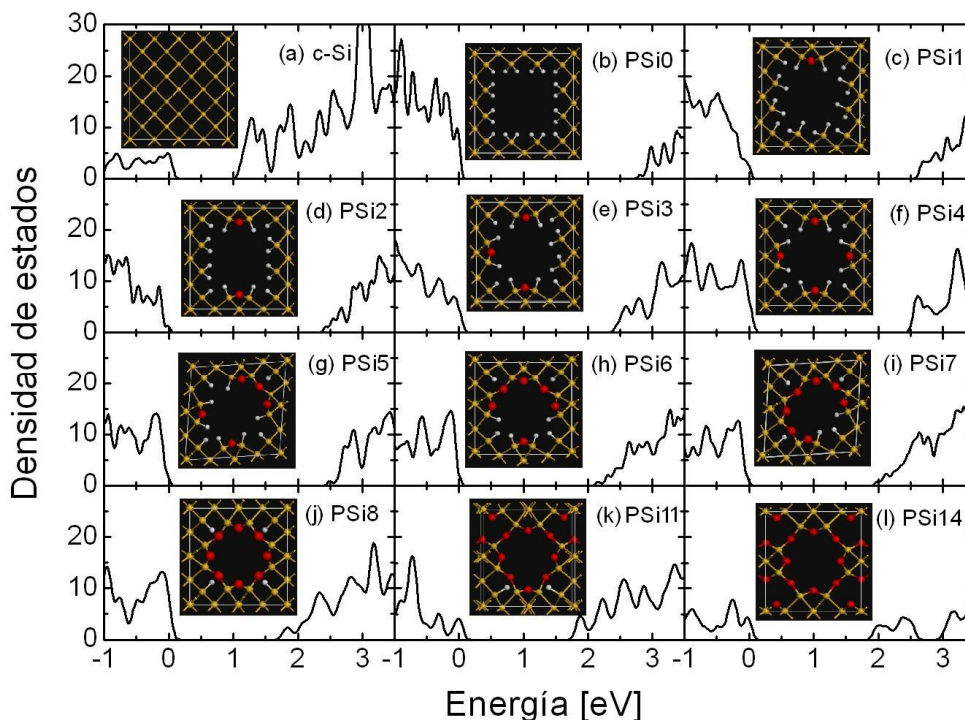


Figura 2.8. Espectros de la densidad de estados alrededor de la banda prohibida. En los recuadros se muestran las estructuras de celda unitaria optimizada geoméricamente vistas desde la dirección z, para los casos de (a) *c*-Si, (b) cero, (c) uno, (d) dos, (e) tres, (f) cuatro, (g) cinco, (h) seis, (i) siete, (j) ocho, (k) once y (l) catorce átomos de oxígeno (esferas rojas). Estas estructuras también contienen de 20 a 0 átomos de hidrógeno (esferas blancas) y de 19 a 14 átomos de silicio (esferas amarillas).

Los valores de la brecha energética correspondientes de las figuras 2.8(a-l) se resumen en la figura 2.9, los cuales se comparan con la de *c*-Si (punto sólido de color naranja).

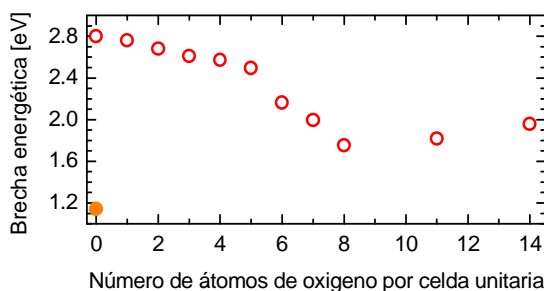


Figura 2.9. Variación de la banda prohibida como función del número de átomos de oxígeno en la celda unitaria, donde la de *c*-Si se indica con un punto sólido de color naranja.

Los resultados de la figura 2.9 muestran una tendencia general de disminución de la brecha energética al aumentar el número de átomos de oxígeno en la superficie de los poros. Esta tendencia es consistente con la reducción de la porosidad presentada en la tabla 2.2, ya que los efectos de confinamiento cuántico se reducen al disminuir la porosidad. En particular, para el caso de 8 átomos de oxígeno, se observa un mínimo valor de la brecha energética, similar a los resultados obtenidos a partir de celdas con constricciones. Por otro lado, cuando los átomos de oxígeno son adicionalmente introducidos en el interior de la estructura de *p*-Si se observa un incremento de la brecha energética.

Capítulo 3

Absorción de Oxígeno

El p -Si tiene una gran área superficial por unidad de volumen del orden de $500\text{m}^2/\text{cm}^3$. En particular, esta gran superficie hace químicamente inestable al p -Si y su oxidación es un proceso natural, ya que los enlaces del SiO_2 son fuertes poseyendo una alta energía de disociación de 466 kJ/mol para el enlace $\text{Si}=\text{O}$ [Sharpe, 1993] en comparación con la de 226 kJ/mol para Si-Si [Hull, 1999]. Así mismo, las temperaturas de fusión del cuarzo y del c -Si son respectivamente 1713°C y 1414°C . En general, el contenido de oxígeno en el p -Si podría afectar significativamente a su morfología y estructura electrónica, así como sus propiedades ópticas [Christophersen, 2001]. En este capítulo, se presenta un estudio experimental de los efectos del oxígeno sobre las propiedades estructurales y ópticas del p -Si, en complemento al estudio de primeros principios presentados en el capítulo anterior.

3.1 Silicio Poroso sin Sustrato

Las películas de p -Si libres de sustrato (*free standing*) se puede obtener a partir de obleas de c -Si tipo p^+ utilizando el método de anodización convencional discutido en la sección 1.2, con la diferencia que al final de la anodización se aplica una corriente de corte mayor que 300 mA/cm^2 durante un corto periodo de tiempo. Mediante dicha corriente se logra producir una capa de extremadamente alta porosidad y estructuralmente frágil, con el fin de desprender la película del sustrato. En general, el espesor de las películas depende casi linealmente del tiempo de ataque electroquímico. En esta tesis se utiliza c -Si tipo p^+ debido a la homogeneidad de la película de p -Si sintetizado, sencillez en el proceso de secado, así como no requerimiento de asistencia de luz.

El p -Si libre de sustrato ha sido un reto para el proceso de síntesis. Las películas desprendidas de su sustrato tienen un espesor del orden de $5\text{ }\mu\text{m}$, por lo que su manipulación y secado requieren un manejo especialmente cuidadoso. En particular, su transporte se realiza embebido en un líquido, en este caso, se utiliza etanol. Las películas liberadas pasan por un proceso de secado sobre una superficie de celulosa o pueden montarse sobre un portaobjeto de cuarzo; este último tiene el fin de realizar la medición de transmitancia.

En esta tesis, las muestras de p -Si sin sustrato fueron sintetizadas mediante un ataque electroquímico a partir de obleas de c -Si tipo p^+ con orientación (001) y una resistencia eléctrica de $0.01\text{-}0.03\text{ }\Omega\text{-cm}$ en un electrolito que consiste de una mezcla de $\text{HF}(49\%)$ y Etanol (99.9%) con una razón de volumen de 1:2. Una película de oro de 30 nm fue depositada sobre la parte posterior de dichas obleas para asegurar una buena conducción eléctrica durante el ataque electroquímico, en el cual una corriente directa de 25 mA/cm^2 se aplicó durante 200 segundos entre el electrodo de platino y la

película de oro. Para producir *p*-Si sin sustrato, se aplicó una corriente directa adicional de 376 mA/cm^2 por 10 segundos, produciendo una película de *p*-Si sin sustrato con un espesor de 7.5 a 8.5 μm medido por microscopías óptica y electrónica de barrido. El electrolito fue reciclado por una bomba mecánica para remover las burbujas generadas por la reacción electroquímica, con el fin de mejorar la homogeneidad de las películas delgadas del *p*-Si, donde el área de ataque fue aproximadamente de 2.9 cm^2 [Cisneros, 2010]. Después del ataque electroquímico las muestras fueron lavadas con etanol y aquellas muestras para mediciones ópticas fueron depositadas sobre portaobjetos de cuarzo.

Para el estudio de área superficial y TGA, las muestras son conservadas en un recipiente cerrado con atmósfera de gas inerte. Por otro lado, las películas de *p*-Si para la medición de su transmitancia son generalmente adheridas al cuarzo y su desprendimiento puede ocurrir después de la oxidación térmica, ya que el *p*-Si y cuarzo tienen diferentes coeficientes de dilatación. Existen otras maneras de transportar las muestras, por ejemplo, las películas pueden montarse sobre una porta muestra perforada fijando al menos tres puntos de la orilla mediante adherente. Esta técnica requiere cierta resistencia mecánica de la película, es decir, existe un espesor mínimo de la película.

3.2 Área Superficial y Tamaño de Poro

El arreglo atómico de un material tiene un efecto determinante sobre sus propiedades. En particular, el *p*-Si tiene una morfología porosa que se encuentra en la escala nanométrica, donde los efectos cuánticos modifican radicalmente sus propiedades macroscópicas. Existen diversos métodos para la caracterización estructural como son la microscopia electrónica tanto de barrido como de transmisión, así como de fuerza atómica. Sin embargo, estos métodos son poco prácticos para el *p*-Si, ya que se requiere hacer estadísticas complejas de la morfología y distribuciones de los poros. Existe otro tipo de métodos como la gravimetría, la cual proporciona información de la porosidad sin especificar morfología y tamaño de los poros. Adicionalmente, si durante la síntesis existe algún desprendimiento de material, este método puede dar información totalmente errónea. En esta tesis elegimos el método de inyección de gases para cuantificar el área superficial y tamaño de los poros, usando el equipo Belsorp-Mini II presentado en la sección 1.3.1. En la figura 3.1 se muestra la isoterma a 77 K de adsorción-desorción de N_2 graficando el volumen adsorbido como función de la presión del gas (P), normalizada por la presión de saturación (P_0).

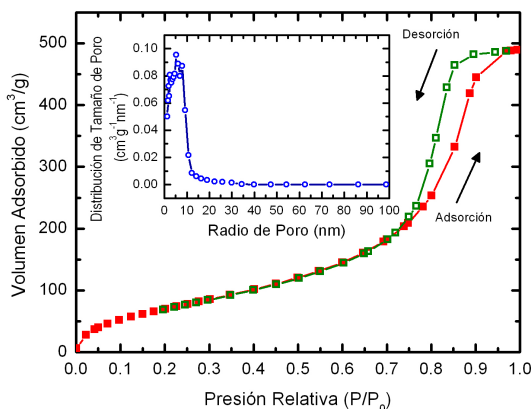


Figura 3.1 Isothermas de adsorción y desorción de N₂ graficadas como función de la presión (P) y normalizadas por la presión de saturación de adsorción (P₀). En el recuadro se grafica la distribución de tamaño de poro obtenida mediante el método BJH derivado de la isoterma de adsorción de N₂.

Los resultados revelan una isoterma de tipo IV, acompañada por un ciclo de histéresis tipo H1, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Este tipo de isothermas es distintivo de los materiales mesoporosos con un diámetro de poro de 2-50 nm y una gran energía de adsorción, mientras que la histéresis tipo H1 se asocia generalmente a poros regulares con canales casi no interconectados [Condom, 2006]. Además, los datos experimentales se analizaron mediante el modelo BJH [Barrett, 1951] y la distribución de tamaño de poro se presenta en el recuadro de la figura. 3.1, cuyo radio de mayor ocurrencia es de 5.3 nm. Asimismo, el análisis del área superficial fue a través de los métodos de Langmuir y de BET [Rouquerol, 1999], obteniendo valores de 285.7 y 283.8 m²/g, respectivamente. Estos resultados del área superficial y del tamaño de los poros son consistentes con los reportados en la literatura [Jarvis, 2008] [Coasne, 2002].

3.3 Oxidación Térmica

Una vez que las características estructurales de la muestra fueron determinadas, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) a diferentes temperaturas, con el fin de dilucidar la cinética de la absorción de oxígeno en las películas de *p*-Si libres de sustrato. En primer lugar, una muestra fue analizada dinámicamente desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de 3 °C/min, con un flujo de O₂ de 60 ml/min. Dicho análisis fue realizado mediante la termobalanza descrita en la sección 1.3.3 y los resultados se presentan en la figura 3.2(a), en donde la muestra comenzó a aumentar su peso arriba de 180 °C ya que para temperaturas menores una evaporación de la humedad parece ocurrir. Nótese que el incremento de peso no se detiene en todo el rango de temperatura analizado con una tasa de incremento de peso máximo alrededor de 750 °C, obteniendo así un aumento total de peso del 58%. Todo este incremento de peso puede atribuirse a dos procesos diferentes; adsorción y/o absorción. En particular, los efectos de la absorción puede ser determinada por difracción de rayos X, como se mostrará en la siguiente sección, revelando la formación de diferentes fases de SiO₂ siguiendo la siguiente reacción,



Por otro lado, el proceso de adsorción se puede entender del mismo análisis dinámico de TGA, en concreto, del proceso de enfriamiento. En esta parte del termograma, la muestra pierde alrededor del 10% en peso entre 800

y 30 °C, que puede estar asociada con algún tipo de absorción de oxígeno. Por lo tanto, el incremento de peso final fue del 44%. Sin embargo, considerando que la superficie del *p*-Si fue de 285.7 m²/g y el diámetro iónico del O₂ es de 2.8 Å, el aumento de peso final debe ser igual al 24.6% si se da la absorción de una monocapa de moléculas de O₂ sólo en la superficie. Por lo tanto, debe suponerse que el oxígeno no sólo es absorbido por la superficie del *p*-Si, sino también en su estructura interna. Este resultado implica la existencia de un proceso de difusión.

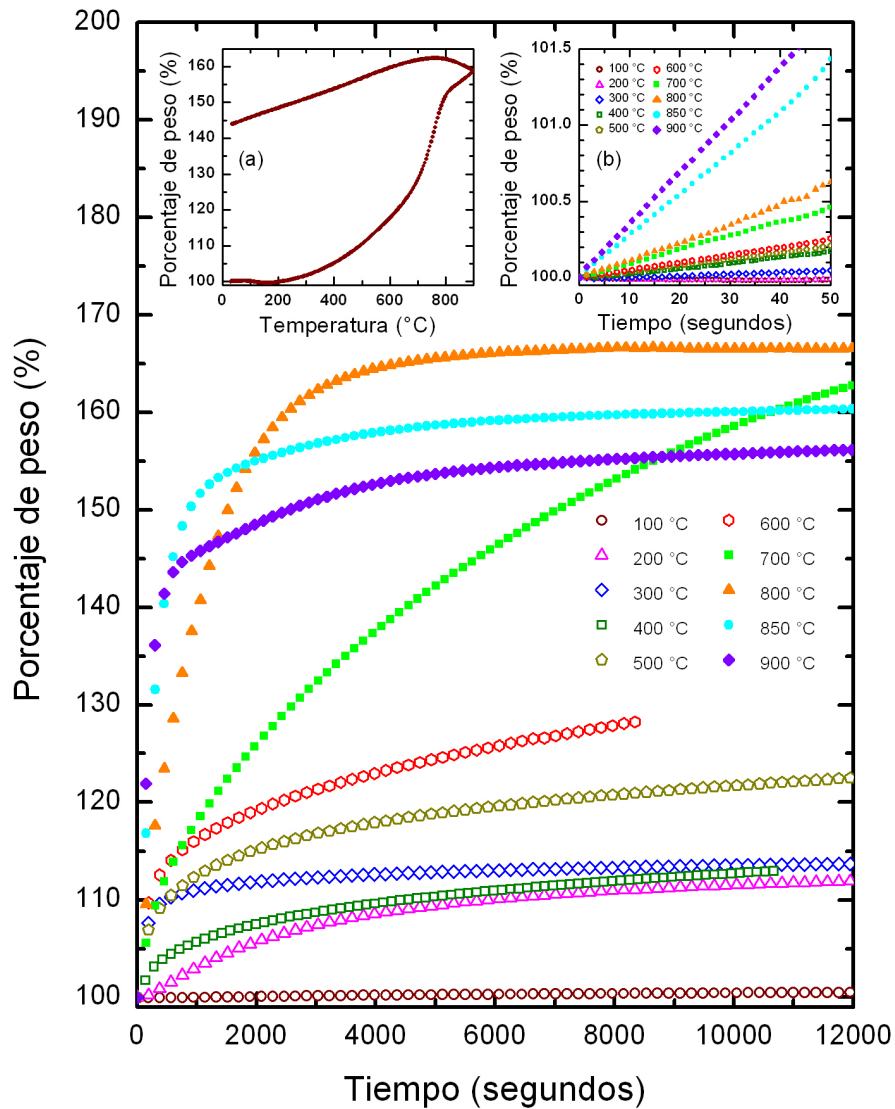


Figura 3.2 Isothermas de análisis termogravimétrico (ATG) de absorción de oxígeno a diferentes temperaturas que se indican en la figura. El recuadro (a) muestra una curva dinámica de TGA de absorción de oxígeno y el (b) una ampliación de las isothermas de TGA para los primeros 50s.

Para comprender mejor la absorción de oxígeno en el *p*-Si, isothermas a diferentes temperaturas con el mismo flujo de O₂ del análisis dinámico fueron medidas como se muestra en la figura 3.2, donde la curva a 600 °C se vió truncada por una pérdida de masa durante la medición debido a la expansión

del volumen durante el calentamiento. De la reacción (3.1), se puede deducir que una reacción total de Si con O₂ implica un incremento de peso de 214.3%. Ninguna de las isotermas graficadas alcanza este valor; el mayor aumento de peso fue de 166% de la isoterma de 800 °C. Por otra parte, de la figura 3.2(b), se puede observar que en tiempos cortos todas las isotermas siguen una tendencia uniforme de absorción, es decir, una mayor absorción corresponde a una isoterma de temperatura más alta.

Sin embargo, en tiempos largos, las isotermas presentan dos variantes importantes: (1) muestra tratada a 400 °C absorbe menos O₂ que a 300 °C para la escala de tiempo largo y (2) muestras tratadas a 700 y 800 °C parece que absorben más O₂ que las de 850 °C o de temperaturas más altas. De trabajos previos de la absorción de gases a diferentes temperaturas, se ha comprobado que la sinterización podría modificar de manera significativa los resultados de la isoterma [Alcérreca-Corte, 2008]. Por lo tanto, con el fin de dilucidar si un proceso similar está teniendo lugar en las muestras de *p*-Si, se realizó un estudio de AFM, donde una muestra de *p*-Si se calentó a 500 °C durante 4 horas en una atmósfera de argón y la imagen obtenida de AFM se presenta en la figura 3.3(b), en comparación con la figura 3.3(a) de una muestra de *p*-Si sin tratamiento de calentamiento, donde los tonos de color indican la escala vertical de la rugosidad.

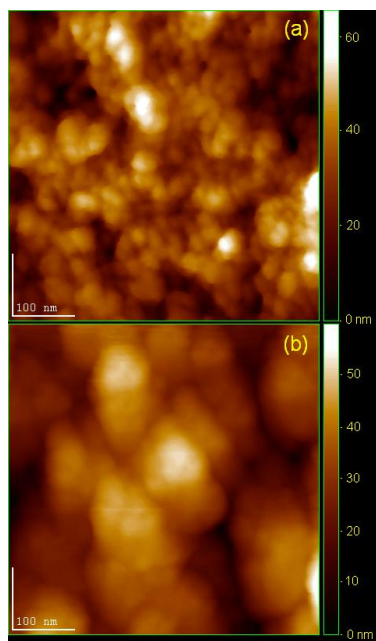


Figura 3.3 Fotografía del microscopio de fuerza atómica de la muestra (a) sin tratamiento térmico y (b) con un tratamiento térmico de 500°C durante 4 horas en una admosfera de Argon. La diferencia de tonos indican la escala vertical de rugosidad.

Tenga en cuenta que hay una clara diferencia entre las dos estructuras de la figura 3.3, es decir, el diámetro promedio tanto de los cúmulos de átomos como de los poros en la figura 3.3(b) es significativamente mayor que el de la figura 3.3(a), sugiriendo un posible proceso de sinterización producido alrededor de 400-500°C. De hecho, la sinterización del *p*-Si parece inevitable si las muestras se hornean a temperaturas superiores de 350 °C [Wolf, 2006] [Ogata, 2001]. Cabe mencionar que el diámetro de poro de 10 nm observado en la figura. 3.3(a) está muy próximo del radio medio de poro de 5.3 nm revelado por el experimento de adsorción de N₂. Volviendo al análisis isotérmico, las variaciones observadas en las isotermas se pueden explicar

como sigue. Primero, a tiempos cortos, el proceso de oxidación se produce sobre la superficie de *p*-Si, en consecuencia, el efecto de sinterización y el proceso de difusión no interfieren. Esto explica por qué en tiempos cortos las isotermas presentan una tendencia uniforme. Sin embargo, la muestra tratada a 400 °C presenta un comportamiento atípico a tiempos largos, debido al proceso de sinterización. Alrededor de esta temperatura, la superficie ha reaccionado, pero la difusión de oxígeno sigue siendo un proceso poco importante. En otras palabras, la muestra tratada a 400 °C tiene una menor cantidad de área superficial que a 300 °C, disminuyendo la adsorción de O₂. Para temperaturas más altas, la sinterización debe ser mayor. Sin embargo, en estos casos, la sinterización no afecta de manera importante, ya que el proceso de difusión se está convirtiendo en un proceso dominante. En la región de altas temperaturas alrededor de 850-900 °C, un nuevo equilibrio entre la superficie de absorción y desorción debe ser considerado, ya que el proceso de desorción de oxígeno crece exponencialmente con la temperatura, como se indica en la ecuación de Langmuir [Rouquerol, 1999]. Por lo tanto, la óptima temperatura de absorción de O₂ se observa alrededor de 700 °C, como se muestra en la figura 3.2. Además, a partir de estas isotermas se puede determinar la energía de activación de la absorción de oxígeno [Saniger, 1992], el cual actualmente se encuentra en proceso. En la próxima sección se analizará el cambio estructural al absorber oxígeno.

3.4 Caracterización Estructural

Después del análisis termogravimétrico, las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, incluyendo la muestra original sin ningún tratamiento térmico. El patrón de difracción de esta última muestra se grafica en la figura 3.4(a), el cual coincide con el archivo JCPDS 27-1402. Este archivo corresponde a una estructura de Si cristalino (*fcc*). Cabe señalar que sólo el pico de difracción del ángulo $2\theta=69.1^\circ$ correspondiente al plano (004) fue observado, lo que indica que este material es totalmente orientada sobre la familia de planos (001). Las muestras tratadas térmicamente a 100 y 200 °C no parecen plantear un cambio estructural significativo, en comparación con la muestra sin tratamiento térmico. Sin embargo, las intensidades del patrón de difracción de rayos X de las muestras disminuyeron, como consecuencia de una cierta pérdida de cristalinidad, con excepción del patrón (e) a 400 °C. Esta excepción puede estar relacionada con el proceso de sinterización, ya que puede producir grandes grupos de átomos de Si y estos ser más coherentes para los planos de difracción [001] en el bulto.

El patrón de difracción de rayos X de la muestra tratada térmicamente a 300 °C presenta dos nuevos picos de difracción situados en $2\theta=56.2^\circ$ y 94.9° , los cuales pueden obtenerse también del archivo JCPDS-27-1402 y corresponden respectivamente a los planos (311) y (511). Este resultado indica que la muestra de *p*-Si ha iniciado un proceso de policristalización a 300 °C o en otras palabras, la orientación preferencial no es totalmente conservada bajo estas condiciones térmicas.

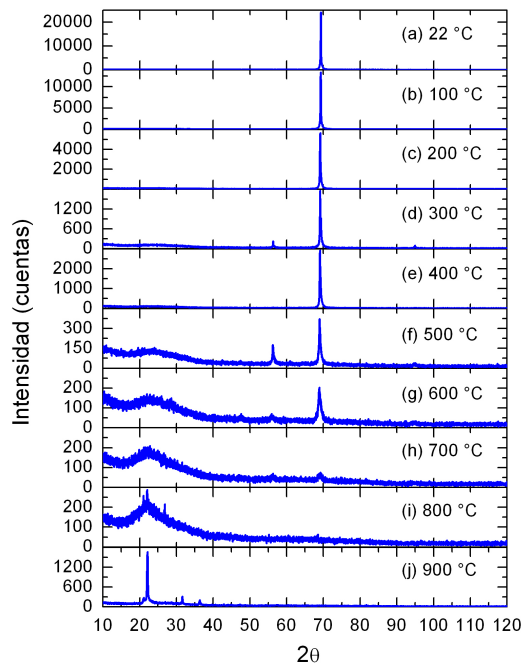


Figura 3.4 Patrón de difracción de rayos X correspondientes a las muestras b-j de la figura 3.2, en comparación con el patrón (a) obtenido de una muestra sin ningún tratamiento térmico.

Además, para ángulos pequeños de 2θ (entre 6° y 35°), la muestra comienza a presentar algún tipo de amorfización. Todos estos resultados y tendencias van aumentando considerablemente en función de la temperatura, en particular de 300 a 700 °C, donde se observan mezclas de estructuras cristalinas y amorfas. Si bien la orientación preferencial inicial del *c*-Si tiende a desaparecer y convertirse en un material policristalino, dos estructuras amorfas diferentes entran a la vista. Estas estructuras amorfas se puede asociar con la amorfización del Si -que son señales observadas entre los 6° y 15° - y la formación de SiO_2 amorfo entre los 15° y 35° , a través de una reacción de oxidación. Aunque no se determina cuantitativamente la relación entre las diferentes fases, parece indicar un crecimiento en el SiO_2 amorfo, mientras que las fases de Si amorfo (*a*-Si) y *c*-Si desaparecen. Todos estos resultados y observaciones han sido corroborados con las muestras calentadas a 800 y 900 °C, donde el *c*-Si ha desaparecido por completo y se han detectado nuevas fases cristalinas. Estas fases corresponden a cuarzo (JCPDS 070-3755) y a cristobalita (JCPDS 39-1425), ambas pertenecen a estructuras cristalinas del SiO_2 . Habría que señalar que el *a*-Si desaparece prácticamente a 900 °C.

3.5 Transmisión Óptica

En esta sección estudiaremos los espectros de transmisión óptica de las muestras oxidadas de *p*-Si libres de sustrato. En una atmósfera de oxígeno ultra seco, las muestras fueron montadas sobre porta objetos de cuarzo y oxidadas térmicamente durante 30 minutos a temperaturas de 100, 300, 500, 700, 800 y 900 °C, mientras que sus espectros de transmisión óptica son respectivamente mostrados en las figuras 3.5(a-f).

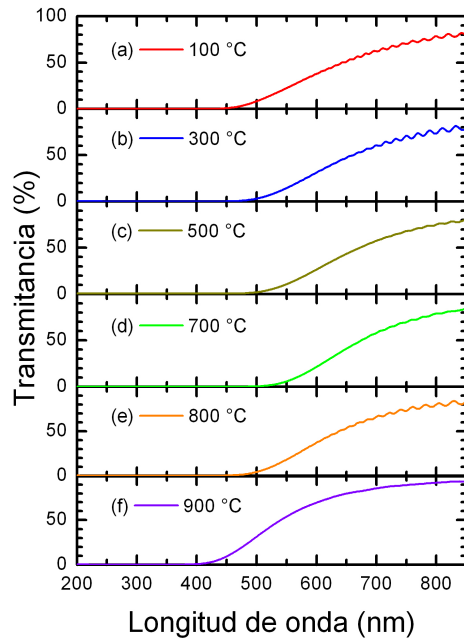


Figura 3.5 Espectros de transmitancia óptica de muestras de *p*-Si libres de sustrato térmicamente oxidadas a diferentes temperaturas que se indican en las figuras.

Observe que hay una longitud de onda crítica (λ_c) de cada figura y para $\lambda < \lambda_c$ la transmitancia óptica es esencialmente cero. De hecho, λ_c es una medida de la brecha óptica prohibida, ya que los fotones con una longitud de onda menor que λ_c pueden ser absorbidos por la muestra excitando un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción [Singh, 2003]. Por otra parte, los espectros de transmisión de las figuras 3.5(a-c) muestran un desplazamiento hacia el rojo de λ_c en las muestras con una oxidación a baja temperatura, mientras que se observa un corrimiento al azul cuando la temperatura de oxidación es superior a 700 °C. En otras palabras, hay una reducción seguida de un aumento de la brecha óptica prohibida, cuando la temperatura de oxidación térmica crece. Por otra parte, un comportamiento oscilante se encuentra entre 500 y 850 nm en las figuras 3.5(a-e) que es resultado de las múltiples reflexión de la luz dentro de las películas de *p*-Si, y la amplitud de estas oscilaciones está relacionada con el índice de refracción de la película *p*-Si [Yeh, 2005]. Por ejemplo, esta oscilación es despreciable en la figura 3.5(f), ya que su índice de refracción es casi uno. De hecho, esta muestra libre de sustrato es casi transparente en el rango visible.

Una manera de cuantificar el tamaño de la brecha óptica (E_g) a partir del espectro de transmitancia es mediante el método de *Tauc plot* [Wood, 1972]. En el apéndice A, se deducen analíticamente la expresión

$$(\alpha\hbar\omega)^2 = B(\hbar\omega - E_g) \quad (3.2)$$

para sólidos cristalinos y

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = C(\hbar\omega - E_g) \quad (3.3)$$

para sólidos amorfos, siendo B y C constantes de proporcionalidad. Durante el análisis cuantitativo de las figuras 3.5, se graficaron usando tanto la ecuación (3.2) como la ecuación (3.3) en función de $\hbar\omega$. El resultado muestra que las gráficas de la ecuación (3.2) no presentan un comportamiento lineal

en ninguna zona de frecuencias, mientras que las gráficas de la ecuación (3.3) revelan un comportamiento lineal como se ilustra en las figuras 3.6, donde la intersección de las líneas rojas con el eje horizontal proporciona los valores de la brecha óptica para muestras con diferentes grados de oxidación. Este hecho es consistente con la cristalinidad parcial observada en los espectros de la difracción de rayos X, mostrados en la figura 2.4.

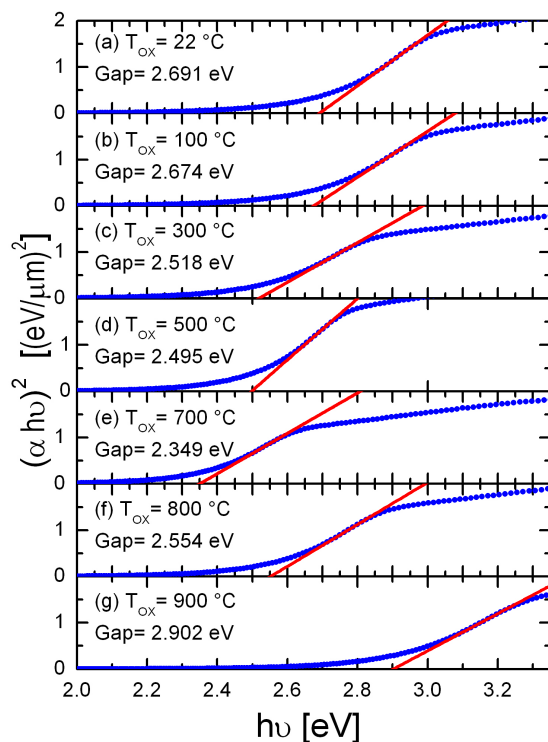


Figura 3.6 Ajuste mediante el método de Tauc plot de los espectros de transmitancia de muestras de *p*-Si libres de sustrato.

Este análisis indica que existe una disminución y un incremento de la brecha óptica para bajas y altas temperaturas de oxidación, respectivamente. Esta observación es consistente con lo obtenido a partir de cálculos cuánticos de primeros principios presentados en la sección 2.5. En la siguiente sección se estudiará la oxidación térmica mediante la elipsometría.

3.6 Análisis Elipsométrico

En esta sección se estudia el *p*-Si oxidado mediante la elipsometría espectroscópica, la cual nos permite determinar su índice de refracción complejo, el espesor de la película de *p*-Si, así como la distribución de porosidad que se muestra en la tabla 3.2, donde se parte de un modelo de cuatro capas. Las muestras de 1 a 5 son sintetizadas mediante un ataque electroquímico a partir de obleas de *c*-Si tipo p^+ con orientación (001) y una resistencia eléctrica de 0.01-0.03 $\Omega \cdot \text{cm}$ en una solución de 33% HF/67% etanol en volumen [Cisneros, 2007]. Para asegurar una buena conducción eléctrica durante el ataque electroquímico, una película de oro fue depositada sobre la parte posterior de dichas obleas. Durante el ataque, una corriente directa de 150 mA se aplicó durante 50 segundos entre el electrodo de platino y la película de oro, produciendo una película de *p*-Si con un espesor de 2.3 μm . El electrodo fue reciclado por una bomba mecánica para remover las burbujas

generadas por la reacción electroquímica, con el fin de mejorar la homogeneidad de las películas delgadas del *p*-Si, donde el diámetro del área de ataque fue aproximadamente de 1.52 cm. Después de la síntesis, las muestras 1 a 5 fueron lavadas en etanol y térmicamente oxidadas en una atmosfera de oxígeno a 150, 300, 450, 600 y 750 °C durante 15 minutos, respectivamente. Los resultados de la tabla 3.2 sugieren una forma de poro que se muestra en la figura 3.7, donde se presenta un poro cilíndrico y una costra de SiO₂ recubriendo la pared interna del poro.

| Esesor (nm) [<i>c</i> -Si/air/SiO ₂ (%)] | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 | Muestra 4 | Muestra 5 |
|---------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Capa I | 1412 [21/79/0] | 1395 [22/78/0] | 1870 [7/41/52] | 1175 [0/51/49] | 1186 [0/53/47] |
| Capa II | 970 [17/59/24] | 926 [17/55/28] | 335 [4/22/74] | 860 [0/26/74] | 921 [0/40/60] |
| Capa III | 75 [22/1/77] | 74 [24/1/75] | 66 [25/1/74] | 63 [23/0/77] | 62 [21/0/79] |
| Capa IV | 46 [54/0/46] | 44 [55/0/45] | 38 [64/0/36] | 32 [64/0/36] | 33 [62/2/36] |

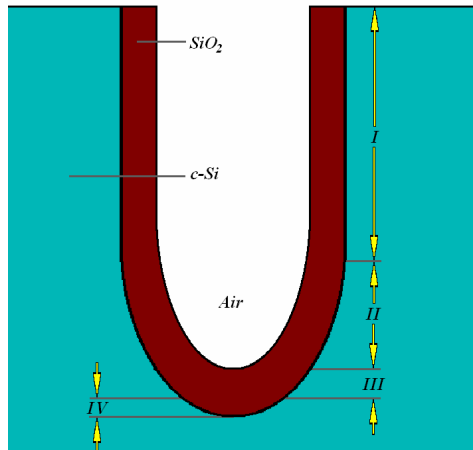


Figura 3.7. Ilustración esquemática de un poro recubierto por una capa de SiO₂ después de la oxidación térmica.

Los resultados de la elipsometría espectroscópica se muestran en las figuras 3.8(a-e) respectivamente para las muestras 1-5, donde las variables elipsométricas I_s y I_c están definidas de la siguiente manera: $I_s = \sin(2\psi)\sin(\Delta)$ y $I_c = \sin(2\psi)\cos(\Delta)$. El índice de refracción complejo de las películas de *p*-Si está dado por $N_1 = n - ik$ y es determinado usando las ecuaciones elipsométricas de reflexión para una configuración de aire(0)-película(1)-sustrato(2),

$$\tan(\psi)e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-i2\beta}} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-i2\beta}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-i2\beta}}, \quad (3.4)$$

donde $\beta = 2\pi N_1 \cos(\phi_1) d_1 / \lambda$ es el ángulo fase, d_1 es el espesor de la película y λ la longitud de onda de la luz incidente y el coeficiente de reflexión de Fresnel para la luz polarizada en dirección *s* y *p* están dados por

$$r_{m,m+1s} = \frac{N_m \cos(\phi_m) - N_{m+1} \cos(\phi_{m+1})}{N_m \cos(\phi_m) + N_{m+1} \cos(\phi_{m+1})}, \quad (3.5)$$

y

$$r_{m,m+1p} = \frac{N_{m+1} \cos(\phi_m) - N_m \cos(\phi_{m+1})}{N_{m+1} \cos(\phi_m) + N_m \cos(\phi_{m+1})}, \quad (3.6)$$

siendo m el índice del medio 0 ó 1. Adicionalmente, el índice de refracción complejo de estos tres medios está relacionado a través de la ley de Snell, es decir,

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2. \quad (3.7)$$

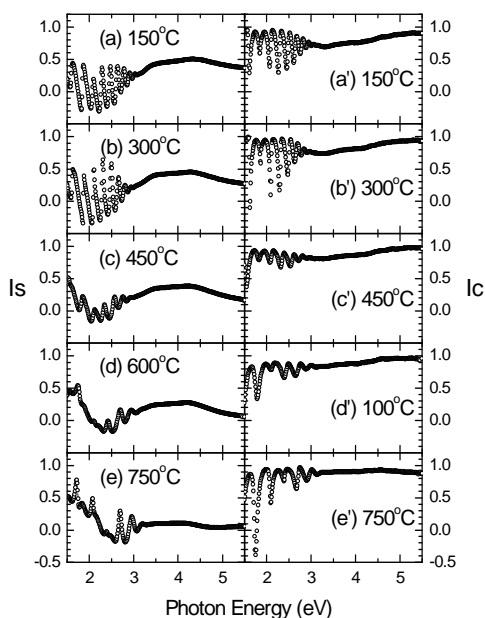


Figura 3.8. Variables elipsométricas (a-e) I_s y (a'-e') I_c como una función de la energía del fotón para las muestras 1 a 5 respectivamente. Las temperaturas de oxidación de las muestras están indicadas en cada figura.

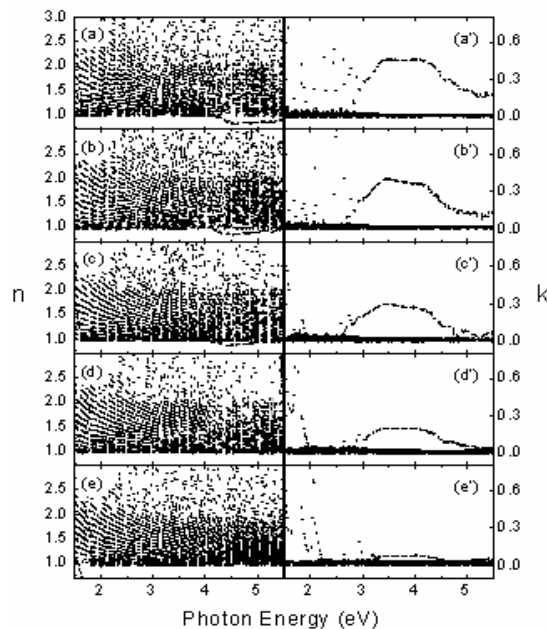


Figura 3.9. (a-e) Índice de refracción (n) y (a'-e') coeficiente de extinción (k) de las películas del p -Si, obtenidos de los espectros de I_s e I_c de la figura 3.8, correspondientes a las muestras 1 a 5, respectivamente.

Para N_0 , N_2 , d_1 , λ y ϕ_0 dados, n y k de la película de p -Si pueden calcularse usando las ecuaciones (3.4) a (3.7) y los espectros de I_s e I_c . Los resultados de este cálculo se presentan en las figuras 3.8(a-e) para las muestras de 1 a 5, respectivamente. Nótese que se presenta un esquema de solución múltiple ya que las ecuaciones (3.4) a (3.7) son no lineales. Sin embargo, k tiene una única solución física que es diferente de cero para energías fotónicas mayores que 3 eV, el cual conduce a n menor que uno en la misma región de energía. Aplicando la condición de continuidad al índice de refracción complejo, los espectros de n y k pueden determinarse completamente. Obsérvese en la figura 3.9 que la magnitud de k decrece con la oxidación térmica. Este hecho es consistente con los resultados obtenidos por el modelo de cuatro capas en la tabla 3.2, ya que la oxidación térmica disminuye el contenido de c -Si, el cual es responsable principal de la absorción fotónica en este rango de energía dentro de la aproximación de medio efectivo de Bruggeman. Cabe mencionar que la disminución en el diámetro de los poros con el aumento de la temperatura de oxidación es consistente con la disminución de la brecha óptica para temperaturas de oxidación menores que 750 °C observada en la sección 3.5.

Conclusiones

En esta tesis hemos estudiado -por medio de cálculos cuánticos a primeros principios y mediciones experimentales- los cambios en la estructura y en las propiedades ópticas del silicio poroso (*p*-Si), debido a la presencia de átomos de oxígeno tanto en la superficie de los poros como en la estructura interna del *p*-Si. Las principales conclusiones de este estudio se resumen a continuación:

- (1) Predicción teórica de una contracción estructural del *p*-Si en presencia de átomos de oxígeno tanto en la superficie como en la estructura interna, contrario a la expansión observada para el caso de hidrógeno [Vázquez, 2002].
- (2) Predicción teórica de una reducción de la brecha óptica cuando los átomos de oxígeno se encuentran en la superficie de los poros y un aumento de la misma cuando éstos se encuentran en la estructura interna.
- (3) Predicción teórica de una reducción en la porosidad del *p*-Si debido a la oxidación térmica.
- (4) Confirmación experimental mediante la elipsometría espectroscópica de la reducción de porosidad debido a la absorción de oxígeno formando una costra de SiO₂ sobre la superficie de los poros [Cisneros, 2007].
- (5) Confirmación experimental de un corrimiento hacia el rojo del espectro de absorción óptica para temperaturas de oxidación menores que 700 °C y un corrimiento hacia el azul para temperaturas mayores, debido a la difusión de los átomos de oxígeno en el bulto del *p*-Si [Cisneros, 2010].
- (6) Observación de un proceso de sinterización en las muestras de *p*-Si para temperaturas alrededor de 400 °C. Esta observación fue elucidada utilizando la microscopia de fuerza atómica y es consistente con el corrimiento hacia el rojo del espectro de absorción, ya que el crecimiento de nanocúmulos debido a la sinterización conduce a una disminución del confinamiento cuántico.
- (7) Determinación cuantitativa del área superficial del *p*-Si usando la técnica de adsorción de nitrógeno, encontrando 285.7 m²/g para muestras obtenidas a partir de *c*-Si de 0.01-0.03 Ω·cm con una corriente de anodización de 25 mA/cm².
- (8) Hallazgo de una temperatura óptima de la absorción de oxígeno alrededor de 700 °C mediante el análisis termogravimétrico.
- (9) Observación de una transición estructural de fase cristalina de silicio a una combinación de cristobalita y cuarzo, pasando por una fase de silicio y óxido de silicio amorfo, cuando la temperatura de oxidación térmica aumenta de 400 a 900 °C.

Entre los resultados del cálculo *ab-initio* se encuentran las tres predicciones antes mencionadas, de las cuales dos han sido parcialmente confirmadas experimentalmente exceptuando la contracción estructural. Cabe

mencionar que en la literatura no existe una evidencia concluyente con respecto a dicha contracción. Por nuestra parte, su verificación experimental se encuentra en curso. Sin embargo, pensamos que dicha contracción puede deberse al hecho de que en el cuarzo la separación de átomos de silicio a segundos vecinos es de 3.05 Å, a diferencia de 3.84 Å en el *c*-Si.

En resumen, los cálculos a primeros principios han podido predecir con cierto éxito cambios tanto estructurales como electrónicos en el *p*-Si en presencia de átomos de oxígeno. Dicha presencia parece ser de fundamental importancia en el cambio estructural observado en este estudio, así como en las propiedades catalíticas del *p*-Si. Los resultados de este análisis teórico-experimental de la oxidación térmica del *p*-Si podrían ser útiles para el proceso de estabilización del mismo, así como para el diseño de dispositivos que contienen este material.

Apéndice A: Método de Tauc plot

Históricamente el método de *Tauc plot* se ha utilizado para determinar la brecha óptica de los materiales amorfos, en los cuales el coeficiente de absorción óptica (α) varía con la frecuencia angular de la onda electromagnética incidente (ω) como

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = C(\hbar\omega - E_g), \quad (\text{A.1})$$

donde E_g es la brecha óptica del material y C es una constante independiente de la energía del fotón.

A continuación deduciremos la ecuación (A.1) a partir de teoría cuántica de la interacción electrón-fotón, cuyo Hamiltoniano electrónico no perturbado con una masa efectiva m_e^* está dado por

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m_e^*} + V(\mathbf{r}). \quad (\text{A.2})$$

Para incluir un campo electromagnético introducimos un potencial vectorial $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ y un potencial escalar $\phi(\mathbf{r}, t)$. Utilizando la norma de Coulomb,

$$\phi = 0 \quad \text{y} \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (\text{A.3})$$

el campo eléctrico (\mathbf{E}) y el magnético (\mathbf{B}) están dados por

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \text{y} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (\text{A.4})$$

donde c es la velocidad de la luz. El Hamiltoniano de una carga $-e$ en presencia de un campo magnético externo puede obtenerse remplazando el operador de momento \mathbf{p} en (A.2) por $\mathbf{p} + (e\mathbf{A}/c)$, es decir,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e^*} [\mathbf{p} + (e\mathbf{A}/c)]^2 + V(\mathbf{r}). \quad (\text{A.5})$$

El término $[\mathbf{p} + (e\mathbf{A}/c)]^2 / 2m_e^*$ puede expandirse como

$$\frac{1}{2m_e^*} \left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e^*} + \frac{e}{2m_e^*c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e}{2m_e^*c} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{2m_e^*} \left(\frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2. \quad (\text{A.6})$$

Usando la definición de $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, para una función arbitraria $f(\mathbf{r})$ se tiene

$$(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) f(\mathbf{r}) = \mathbf{A} \cdot (-i\hbar\nabla f) - (i\hbar\nabla \cdot \mathbf{A}) f. \quad (\text{A.7})$$

como $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ tenemos que $e/2m_e^*c \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = e/2m_e^*c \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$. Despreciando el término cuadrático del campo obtenemos

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (\text{A.8})$$

donde \hat{H}_0 es el Hamiltoniano no perturbado dado por (A.2) y el hamiltoniano (\hat{H}_1) puede escribirse como [Yu, 2005],

$$\hat{H}_I = \frac{e}{m_e^* c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (\text{A.9})$$

Primeramente consideremos un sólido cristalino, en el cual aplicando la regla de oro de Fermi la tasa de absorción de fotones por unidad de volumen (R) -debida a las transiciones de la banda de valencia a la de conducción- puede escribirse como

$$R = \frac{2\pi}{\hbar V} \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} \left| \langle \mathbf{k}_c | \hat{H}_I | \mathbf{k}_v \rangle \right|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega), \quad (\text{A.10})$$

donde V es el volumen iluminado del cristal, $|\mathbf{k}_v\rangle$ y $|\mathbf{k}_c\rangle$ representan los estados de Bloch en la banda de valencia y en la de conducción, respectivamente. A partir de la ecuación (A.4), el potencial vectorial puede escribirse en términos del campo eléctrico incidente como

$$\mathbf{A} = A\hat{\mathbf{e}}, \quad A = -\frac{E}{2q} \left\{ \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + c.c. \right\}, \quad (\text{A.11})$$

donde $\hat{\mathbf{e}}$ es el vector unitario en dirección del potencial vectorial, E y \mathbf{q} son respectivamente la intensidad y el vector de onda del campo eléctrico. El cálculo de los elementos de matriz $\langle \mathbf{k}_c | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k}_v \rangle$ involucra integrales sobre el espacio y sobre el tiempo; este último conduce a

$$\int dt \exp(iE_c t / \hbar) \exp(-i\omega t) \exp(-iE_v t / \hbar) \sim \delta[E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega]. \quad (\text{A.12})$$

Como $cq = \omega$ y sustituyendo las ecuaciones (A.11) y (A.12) en la ecuación (A.10) la tasa R queda como

$$R = \frac{2\pi}{\hbar V} \left(\frac{e}{m_e^* \omega} \right)^2 \left(\frac{E}{2} \right)^2 \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} \left| \langle \mathbf{k}_c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k}_v \rangle \right|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega). \quad (\text{A.13})$$

La tasa de pérdida de energía (W) debido a la absorción por segundo y por unidad de volumen está dada por

$$W = R \hbar \omega, \quad (\text{A.14})$$

que también puede calcularse a partir de la tasa de pérdida de energía incidente por unidad de volumen como

$$W = -\frac{dI}{dt} = -\frac{dI}{dx} \frac{dx}{dt}. \quad (\text{A.15})$$

Usando $I = I_0 \exp(-\alpha x)$, donde α es el coeficiente de absorción y x el espesor de la muestra que absorbe la luz, se obtiene de la ecuación (A.15),

$$W = \alpha \frac{c}{n} I = \frac{\varepsilon_2 \omega}{n^2} I, \quad (\text{A.16})$$

donde n es la parte real de el índice de refracción del material. La segunda parte de la ecuación se obtiene con $\alpha = \varepsilon_2 \omega / nc$, donde ε_2 es la parte imaginaria de la constante dieléctrica. Usando la energía incidente promedio (intensidad) por unidad de volumen como

$$I = \frac{n^2}{8\pi} E^2 \quad (\text{A.17})$$

en la ecuación (A.16), y comparando la ecuación (A.16) con la (A.14), tenemos

$$\varepsilon_2 = \left(\frac{2\pi e}{m_e^*} \right)^2 \left(\frac{1}{V\omega^2} \right) \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} \left| \langle \mathbf{k}_c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k}_v \rangle \right|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega) \quad (\text{A.18})$$

o

$$\alpha = \frac{1}{nc} \left(\frac{2\pi e}{m_e^*} \right)^2 \left(\frac{1}{V\omega} \right) \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} \left| \langle \mathbf{k}_c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k}_v \rangle \right|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega). \quad (\text{A.19})$$

Las ecuaciones (A.18) y (A.19) son expresiones claves para estudiar el comportamiento del coeficiente de absorción en sólidos cristalinos. Existen métodos para evaluar los elementos de matriz $\langle \mathbf{k}_c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k}_v \rangle$ [Cruz, 1999]. Sin embargo, se puede suponer como una primera aproximación que estos elementos son independientes de la energía y de los vectores de onda \mathbf{k}_c y \mathbf{k}_v . Además al aplicar la conservación de momento lineal, dichos elementos pueden escribirse como [Yu, 2005]

$$\langle \mathbf{k}_c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{k}_v \rangle = p_{cv} \delta_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v}, \quad (\text{A.20})$$

donde p_{cv} tiene las dimensiones del momento lineal. Sustituyendo la ecuación (A.20) en (A.19) se obtiene,

$$\alpha = \frac{1}{nc} \left(\frac{2\pi e}{m_e^*} \right)^2 \left(\frac{1}{V\omega} \right) |p_{cv}|^2 \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega) \delta_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v}. \quad (\text{A.21})$$

Obsérvese que la ecuación (A.21) incluye únicamente transiciones verticales o directas ($\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v$), reduciendo la doble suma sobre \mathbf{k}_c y \mathbf{k}_v a una suma sencilla sobre \mathbf{k}_c o \mathbf{k}_v , lo cual se aplica únicamente a cristales perfectos. Para un material amorfo, esta regla de selección se relaja, como se analizará más adelante. Si se reemplaza la suma por una integral sobre la energía,

$$\sum_{\mathbf{k}} \Rightarrow \int g(E) dE, \quad (\text{A.22})$$

donde $g(E)$ es la densidad de estados (DOS), la ecuación (A.21) puede reescribirse como,

$$\alpha = \frac{1}{nc} \left(\frac{2\pi e}{m_e^*} \right)^2 \left(\frac{\hbar}{V\hbar\omega} \right) |p_{cv}|^2 \int_{E_g}^{\infty} g_j(E_{cv}) \delta(E_{cv} - \hbar\omega) dE_{cv}, \quad (\text{A.23})$$

donde $E_{cv} \equiv E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$, E_g es la brecha energética del material y $g_j(E_{cv}) = \int dE g_v(E) g_c(E + E_{cv})$ es la densidad de estados acoplada (JDOS).

Usando la aproximación de masa efectiva,

$$E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) \approx E_c(0) - E_v(0) + \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k_v^2}{2m_h^*}, \quad (\text{A.24})$$

donde $E_c(0) - E_v(0) \equiv E_g$ es la brecha óptica, m_e^* como m_h^* son respectivamente la masa efectiva de los electrones y huecos. Así, para transiciones directas ($\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v$) tenemos

$$E_{cv} \equiv E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) \approx E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (\text{A.25})$$

donde $\mu = [1/m_c^* + 1/m_h^*]^{-1}$ es la masa efectiva reducida de los pares excitados de portadores de carga. La ecuación (A.25) es una ecuación parabólica, por lo que su DOS puede escribirse como

$$g_j(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_{cv} - E_g)^{1/2}. \quad (\text{A.26})$$

Sustituyendo la ecuación (A.26) en la ecuación (A.23) obtenemos

$$\alpha = \frac{2}{nc\omega} \left(\frac{e}{m_e^*} \right)^2 \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} |p_{cv}|^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad (\text{A.27})$$

obteniendo así,

$$(\hbar\omega\alpha)^2 = \left(\frac{2}{nc} \right)^2 \left(\frac{e}{m_e^*} \right)^4 \frac{(2\mu)^3}{\hbar^4} |p_{cv}|^4 (\hbar\omega - E_g) = B(\hbar\omega - E_g), \quad (\text{A.28})$$

donde $B = \left(\frac{2}{nc} \right)^2 \left(\frac{e}{m_e^*} \right)^4 \frac{(2\mu)^3}{\hbar^4} |p_{cv}|^4$ es una constante. La ecuación (A.28) prueba que graficando $(\hbar\omega\alpha)^2$ como una función de la energía del fotón $\hbar\omega$ obtendremos una línea recta que intercepta el eje de la energía en $\hbar\omega = E_g$ para transiciones directas en sólidos cristalinos.

Para el caso de materiales amorfos, el vector de onda \mathbf{k} no es un buen número cuántico y no se aplica la regla de selección, mientras que sí se aplica la conservación de energía, de tal manera que la regla de oro de Fermi puede escribirse como

$$R = \frac{2\pi}{\hbar V} \left(\frac{e}{m_e^* \omega} \right)^2 \left(\frac{E}{2} \right)^2 \sum_{E_c, E_v} |\langle E_c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | E_v \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega), \quad (\text{A.29})$$

donde la suma se realiza sobre todos los estados de valencia y de conducción. En analogía del caso de sólidos cristalinos, podemos suponer como una primera aproximación que los elementos de matriz sean constantes, $\langle E_c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | E_v \rangle \approx p_{cv}$, entonces

$$\alpha = \frac{1}{nc} \left(\frac{2\pi e}{m_e^*} \right)^2 \left(\frac{1}{V\omega} \right) |p_{cv}|^2 \sum_{E_c, E_v} \delta(E_c - E_v - \hbar\omega). \quad (\text{A.30})$$

Pasando la doble suma a integrales, se tiene

$$\alpha = \frac{1}{nc} \left(\frac{2\pi e}{m_e^*} \right)^2 \left(\frac{1}{V\omega} \right) |p_{cv}|^2 \iint g_c(\tilde{E}_c) g_v(\tilde{E}_v) \delta(\tilde{E}_c - \tilde{E}_v - \hbar\omega) d\tilde{E}_c d\tilde{E}_v, \quad (\text{A.31})$$

donde $g_c(E)$ y $g_v(E)$ son respectivamente las densidades de los estados extendidos de conducción y valencia. Usando las DOS siguientes

$$g_c(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \quad \text{y} \quad g_v(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E}, \quad (\text{A.32})$$

la expresión (A.31) puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{nc} \left(\frac{2\pi e}{m_e^*} \right)^2 \left(\frac{1}{V\omega} \right) |p_{cv}|^2 \left(\frac{V}{2\pi^2} \right)^2 \left(\frac{2}{\hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_v} \sqrt{E_v - E} \sqrt{E + \hbar\omega - E_c} dE \\ &= \frac{8}{nc} \left(\frac{e}{\pi m_e^*} \right)^2 \left(\frac{V}{\hbar^6 \omega} \right) |p_{cv}|^2 (m_e^* m_h^*)^{3/2} \int_0^{\hbar\omega - E_g} \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\hbar\omega - E_g - \varepsilon} d\varepsilon \end{aligned}, \quad (\text{A.33})$$

donde $\varepsilon = E_v - E$. Dado que $\int_0^{\xi} \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\xi - \varepsilon} d\varepsilon = \frac{\pi}{8} \xi^2$, se tiene

$$\alpha = \frac{1}{nc} \left(\frac{e}{m_e^*} \right)^2 \frac{V (m_e^* m_h^*)^{3/2}}{\pi \hbar^6 \omega} |p_{cv}|^2 [\hbar\omega - E_g]^2, \quad (\text{A.34})$$

donde $E_g = E_c - E_v$ es la brecha óptica. Así, la ecuación (A.34) puede reescribirse como

$$(\hbar\omega\alpha)^{1/2} = \frac{e}{m_e^*} \left(\frac{V (m_e^* m_h^*)^{3/2}}{nc\pi\hbar^5} \right)^{1/2} |p_{cv}| [\hbar\omega - E_g] = C (\hbar\omega - E_g), \quad (\text{A.35})$$

donde $C = \frac{e}{m_e^*} \left(\frac{V (m_e^* m_h^*)^{3/2}}{nc\pi\hbar^5} \right)^{1/2} |p_{cv}|$. Por lo tanto, al graficar $(\hbar\omega\alpha)^{1/2}$ como una

función de la energía del fotón $\hbar\omega$ permite determinar la brecha óptica de un semiconductor amorfo.

Referencias

- [Alcérreca-Corte, 2008] I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel y H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6520 (2008).
- [Amato, 1997] G. Amato, N. Brunetto y A. Parisini, *Thin Solid Films* **297**, 73 (1997).
- [Archer, 1960] R.J. Archer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **14**, 104 (1960).
- [Axelrod, 2006] E. Axelrod, B. Urbach, A. Sa'ar y Y. Feldman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 1326 (2006).
- [Banwell, 1994] C.N. Banwell y E.M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* (McGRAW-Hill,1994).
- [Baranauskas, 2000] V. Baranauskas, *Applied Surface Science* **154**, 605 (2000).
- [Barla, 1984] K.L. Barla R. Herino, G. Bonchil, J.C Pfister y A. Freund, *J. Cryst. Growth* **68**, 727 (1984).
- [Barrett, 1951] E.P. Barrett, L.G. Joyner y P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
- [Behren, 1997] J. von Behren, E.H. Chimowitz y P.M. Fauchet, *Adv. Mater.* **9**, 921 (1997).
- [Bellet, 1998] D. Bellet y L. Canham, *Adv. Mater.* **6**, 487 (1998).
- [Belmont, 1996] O. Belmont, D. Bellet y Y. Brochet, *J. Appl. Phys.* **79**, 7586, (1996).
- [Ben-Tabou, 2005] S. Ben-Tabou de-Leon, R. Oren, M.E. Spira, N. Korbakov, S. Yitzchaik y A. Saar, *Phys. Stat. Sol.* **8**, 1456 (2005).
- [Benilov, 2007] A. Benilov, M. Cabrera, V. Skryshevsky y J.R. Martin, *Materials Science and Engineering B* **139**, 221 (2007).
- [Bisi, 2000] O. Bisi, S. Issicini y L. Pavsi, *Surface Sci. Reports* **38**, 1 (2000).
- [Bondarenko, 2005] V. Bondarenko, *et. al.*, *Optical Materials* **27**, 894 (2005).
- [Bonder, 2006] Y. Bonder y C. Wang, *J. Appl. Phys.* **100**, 044319 (2006).
- [Bulakh, 2006] B. M. Bulakh, *et. al.*, *Semiconductors*, **40**, 598 (2006).
- [Buttard, 1998] D. Buttard, D. Ballet y G. Dolino, *J. Appl. Phys.* **83**, 5814 (1998).
- [Canham, 1990] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [Charrier, 2007] J. Charrier, V. Alaiwan, P. Pirasteh, A. Najjar y M. Gadonna, *Applied Surface Science* **253**, 8632 (2007).
- [Christophersen, 2001] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jäger, W. Jäger y H. Föll: *Journal of The Electrochemical Society*, **148** E267 (2001).
- [Cisneros, 2007] R. Cisneros, C. Ramírez y C. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 395010 (2007).
- [Cisneros, 2010] R. Cisneros, H. Pfeiffer y C. Wang, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 686 (2010).
- [Coasne, 2002] B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega y M. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 256102 (2002).
- [Collins, 1997] R.T. Collins, M.P. Fauchet y M.A. Tischler, *Phys. Today* **50**, 24 (1997).
- [Condom, 2006] J.B. Condom, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption* (Elsevier, 2006).

- [Cruz, 1999] M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez y Y.G. Rubo, *Phys. Rev. B* **59**, 15381 (1999).
- [Cullis, 1991] A.G. Cullis y L.T. Canham, *Nature* **353**, 335 (1991).
- [Cullis, 1997] A.G. Cullis, L.T. Canham y P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
- [Curie, 1960] D. Curie, *Luminescence Cristalline, DUNOD-Paris*, (1960).
- [Du, 2008] X. W. Du, Y. Jina, N.Q. Zhao, Y.S. Fu y S.A. Kulinich, *Applied Surface Science* **254**, 2479 (2008).
- [Elliott, 1990] S.R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials* (Cambridge University Press, 1990).
- [Estevez, 2009] J.O. Esteves, J.Arriaga, A. Méndez Blas y V. Agarwal, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061914 (2009).
- [Fang, 2007] Z. Fang, M. Hu, W. Zhang, X. Zhang y H. Yang, *Pan Tao Ti Hsueh Pao/Chinese Journal of Semiconductors* **28**, 420 (2007).
- [Franssila, 2004] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*, (J. Wiley & Sons, 2004).
- [Fuller, 1956] C.S. Fuller y J.A. Ditzenberger, *J. Appl. Phys.* **27**, 544 (1956).
- [Gee, 1960] A. Gee, *J. Electrochemical Society* **107**, 9 (1960).
- [Hamman, 1979] D.R. Hamman, M. Schlüter y C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [Harris, 1974] J. Harris y R.O. Jones, *J. Phys. F: Met. Phys.* **4**, 1170 (1974).
- [Heavens, 1965] O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, (Dover Publication, 1954).
- [Hohenberg, 1964] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [Hull, 1999] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*, (INSPEC, The Institute of Electrical Engineers, 1999).
- [Jackson, 1999] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd Ed. (J. Wiley & Sons, 1999).
- [Jarvis, 2008] K.L. Jarvis, T.J. Barnes, A. Badalyan, P. Pendleton y C.A. Prestidge, *J. Phys. Chem. C* **112**, 9717 (2008).
- [Kanjilal, 2006] A. Kanjilal, M. Song, K. Furuya y B. Mallik, *Physica E* **35**, 151 (2006).
- [Kim, 2000] S.J. Kim, J.Y. Park, S.H. Lee y S.H. Yi, *J. Phys. D* **33**, 1781 (2000).
- [Kirkbright, 1974] G.F. Kirkbright y M. Sargent, *Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy* (Academic Press, 1974).
- [Kistler, 1931] S.S. Kistler, *Nature* **127**, 741 (1931).
- [Koch, 2001] W. Koch y M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (WILEY-VCH, 2001), p.34.
- [Lehmann, 1988] V. Lehmann y H. Föll, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 11 (1988).
- [Lehmann, 1991] V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [Lehmann, 2002] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications* (WILEY-VCH, 2002).
- [Liu, 2008] X. Liu, L.H. Han, y L. Liu, *IEEE Sensors Journal* **8**, 354 (2008).
- [Liu, 2003] W. Liu, X. Xie, M. Zhang, Q. Shen, C. Lin y L. Wang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 1 (2003).

- [Merzbacher, 1998] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (J. Wiley & Sons, 1998), p.503.
- [Nava, 2003] R. Nava, V. Agarwal, J.A. del Rio y C. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* **329**, 140 (2003).
- [Ogata, 2001] Y.H. Ogata, N. Yoshimi, R. Yasuda, T. Tsuboi, T. Saca y A. Otsuki, *J. Appl. Phys.* **90**, 6487 (2001).
- [Pap, 2005] A. E. Pap, *et. al.*, *Applied Physics Letters* **86**, 041501 (2005).
- [Park, 2008] H. Park, H. Dickerson y S.M. Weiss, *Applied Physics Letters* **92**, 011113 (2008).
- [Parkhutik, 2000] V. Parkhutik, *Journal of Porous Materials* **7**, 363 (2000).
- [Parr, 1989] R.G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [Payne, 1992] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias y J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [Perdew, 1981] J.P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [Pickering, 1984] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson y R. Greef, *Thin Solid Films* **125**, 157 (1984).
- [Pirasteh, 2006] P. Pirasteh, *et. al.*, *Applied Surface Science* **253**, 1999 (2006).
- [Pirasteh, 2007] P. Pirasteh, *et. al.*, *Journal of Applied Physics* **101**, 083110 (2007).
- [Rouquerol, 1999] F. Rouquerol, J. Rouquerol y K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications* (Academic Press, London, 1999), p. 97.
- [Sailor, 2010] M.J. Sailor, Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego (http://sailorgroup.ucsd.edu/research/porous_Si_intro.html).
- [Salem, 2009] M.S. Salem, *et. al.*, *Phys. Status Solidi C* **6**, 1620 (2009).
- [Saniger, 1992] J.M. Saniger, H. Hu y V.M. Castaño, *Materials Lett.* **15**, 113 (1992).
- [Sharpe, 1993] A.G. Sharpe, *Química Inorgánica* (Editorial Reverté, S. A., Barcelona, 1993), p.329.
- [Singh, 2003] J. Singh y K. Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors* (Taylor & Francis, London, 2003), p. 61.
- [Song, 2008] H. Song, *et. al.*, *Applied Surface Science* **254**, 5655 (2008).
- [Sutton, 1993] A.P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Oxford University Press, 1993).
- [Theunissen, 1972] M.J.J. Theunissen, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 351 (1972).
- [Tompkins, 1999] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*, (Wiley-Interscience Publication, 1999).
- [Tondare, 2008] V.N. Tondare, *et. al.*, *Nanotechnology* **19**, 225301 (2008).
- [Torres-Costa, 2008] V. Torres-Costa, *et. al.*, *Journal of Applied Physics* **103**, 083124 (2008).
- [Troullier, 1991] N. Troullier y J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [Turner, 1958] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [Uhlir, 1956] A. Uhlir, Jr., *Bell System. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [Urbach, 2007] B. Urbach, E. Axelrod y A. Sa'ar, *Physical Review B* **75**, 205330 (2007).

- [Vázquez, 2002] E. Vázquez, J. Tagüeña-Martínez, L.E. Sansores y C. Wang, *Journal of Applied Physics* **91**, 3085 (2002).
- [Vial, 1994] J.C. Vial y J. Derrien, *Porous Silicon Science and Technology* (Springer Verlag , 1994).
- [Vitanov, 2000] P. Vitanov, M. Delibasheva, E. Goranova, C. Angelov y V. Dimov, *Vacuum* **58**, 351 (2000).
- [Wang, 2007] Z. Wang, *et. al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4482 (2007).
- [Watabe, 2007] Y. Watabe, Y. Honda y N. Koshida, *Japanese Journal of Applied Physics* **46**, 6218 (2007).
- [Watanabe, 1971] Y. Watanabe y T. Sakai, *Rev. Electron. Commun. Labs.* **19**, 899 (1971).
- [Wolf, 2006] A. Wolf y R. Brendel, *Thin Solid Films* **513**, 385 (2006).
- [Wood, 1972] D.L. Wood y J. Tauc, *Phys. Rev. B* **5**, 3144 (1972).
- [Yeh, 2005] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media* (John Wiley, New York, 2005), p. 90.
- [Yu, 2005] P.Y. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors; Physics and Materials Properties* (Springer, Berlin, Heidelberg and New York, 2005), p. 257.
- [Zhao, 2005] Y. Zhao, D. Li y D. Yang, *Physica B* **364**, 180 (2005).
- [Zhu, 2002] D. Zhu, Q. Chena y Y. Zhang, *Journal of Luminescence* **99**, 125 (2002).