



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTRÓNICAS DE  
NANOESTRUCTURAS DE SILICIO Y GERMANIO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**F Í S I C O**

**P R E S E N T A:**

**ADRIANA PATRICIA GUTIÉRREZ RODRÍGUEZ**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. VICENTA SÁNCHEZ MORALES  
2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

1. Datos del alumno

Gutiérrez

Rodríguez

Adriana Patricia

57329487

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

305084635

2. Datos del tutor

Doctora

Vicenta

Sánchez

Morales

3. Datos del sinodal 1

Doctora

María de los Ángeles

Ortiz

Flores

4. Datos del sinodal 2

Doctor

Raúl Patricio

Esquivel

Sirvent

5. Datos del sinodal 3

Doctor

Chumin

Wang

Chen

6. Datos del sinodal 4

Doctor

Francisco Miguel

Castro

Martínez

7. Datos del trabajo escrito.

Propiedades Ópticas y Electrónicas de Nanoestructuras de Silicio y Germanio

112 pp.

2014

*Con amor a mis padres, a mi  
hermano y a mi esposo*

# Agradecimientos

Mi mayor agradecimiento a mis padres Patricia y Esteban, mis primeros maestros en la vida y mis modelos a seguir. Gracias a su amor, apoyo y confianza en mí es que he logrado llegar hasta donde estoy. Sé que el camino no ha sido fácil y aun así han seguido a mi lado incondicionalmente, me han brindado muchas facilidades para cumplir mis sueños y si no fuera por ustedes yo no sería la profesionista que soy el día de hoy. Gracias papás.

Le agradezco a mi hermano David que muchas veces le tocó lidiar con mi mal genio. Gracias porque tú también creíste que lo lograría. Te quiero y lo sabes.

A mi esposo Amílcar, llegó a mi vida cuando menos lo esperaba brindándome la estabilidad emocional que más necesitaba. Gracias por creer en mí cuando ni yo misma lo hacía, por alentarme a seguir, por brindarme tu apoyo, amor y comprensión, por no soltar mi mano. Te amo mucho.

A la Dra. Vicenta Sánchez, al M. en C. Fernando Sánchez y al Físico Guillermo Munguía, mi gran equipo de trabajo y que sin su guía y apoyo este trabajo no hubiera sido posible.

Le agradezco la paciencia y el apoyo a mis amigos Erick, Kime y Jess que a pesar del tiempo y las distancias se han mantenido constantes en mi vida. Aunque no nos veamos tan seguido saben que siempre los tengo en mis pensamientos y siempre les deseo lo mejor. Espero que no se tarden tanto para que también me pongan en los agradecimientos de sus tesis.

Le agradezco a la Dra. María de los Ángeles Ortiz, al Dr. Raul Patricio Esquivel, al Dr. Chumin Wang Chen y al Dr. Francisco Miguel Castro por sus comentarios para corregir y enriquecer este trabajo de tesis.

Finalmente, agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas, a la DGAPA por la beca recibida a través del proyecto PAPIIT IN113813 y a la DGTIC por permitirme usar las supercomputadoras.

# ¿Quién mató al amor?

Hubo una vez en la historia del mundo un día terrible en el que el Odio, que es el rey de los malos sentimientos, los defectos y las malas virtudes, convocó a una reunión urgente con todos ellos. Todos los sentimientos negros del mundo y los deseos más perversos del corazón humano llegaron a esta reunión con curiosidad de saber cuál era el propósito.

Cuando estuvieron todos habló el Odio y dijo "Los he reunido aquí a todos porque deseo con todas mis fuerzas matar a alguien". Los asistentes no se extrañaron mucho pues era el Odio el que estaba hablando y él siempre quiere matar a alguien, sin embargo todos se preguntaban entre sí quién sería tan difícil de matar para que el Odio los necesitara a todos.

“¡Quiero que maten al Amor!” dijo. Muchos sonrieron malévolamente pues más de uno le tenía ganas.

El primer voluntario fue el Mal Carácter, quien dijo: "Yo iré, y les aseguro que en un año el Amor habrá muerto, provocaré tal discordia y rabia que no lo soportará".

Al cabo de un año se reunieron otra vez y al escuchar el reporte del Mal Carácter quedaron muy decepcionados. "Lo siento, lo intenté todo, pero cada vez que yo sembraba una discordia el Amor la superaba y salía adelante".

Fue cuando muy diligente se ofreció la Ambición que haciendo alarde de su poder dijo: “En vista de que el Mal Carácter fracasó, iré yo. Desviaré la atención del Amor hacia el deseo por la riqueza y por el poder, eso nunca lo ignorara".

Y empezó la Ambición el ataque hacia su víctima, quién efectivamente cayó herida, pero después de luchar por salir adelante, renunció a todo deseo desbordado de poder y triunfó de nuevo.

Furioso el Odio por el fracaso de la Ambición envió a los Celos, quienes burlones y perversos inventaban toda clase de artimañas, situaciones para despistar al Amor y lastimarlo con dudas y sospechas infundadas.

Pero el Amor, confundido, lloró y pensó que no quería morir y con

valentía y fortaleza se impuso sobre ellos y los venció.

Año tras año, el Odio siguió en su lucha enviando a sus más hirientes compañeros. Envío a la Frialdad, al Egoismo, a la Indiferencia, la Pobreza, la Enfermedad y a muchos otros que fracasaron siempre, porque cuando el Amor se sentía desfallecer tomaba de nuevo fuerza y todo lo superaba.

El Odio convencido de que el Amor era invencible les dijo a los demás: "Nada que hacer. El Amor ha soportado todo, llevamos muchos años insistiendo y no lo logramos".

De pronto, de un rincón del salón se levantó un sentimiento poco conocido y que vestía todo de negro con un sombrero gigante que caía sobre su rostro y no lo dejaba ver, su aspecto era fúnebre como el de la muerte: "Yo mataré al Amor" dijo con seguridad. Todos se preguntaron quién era ese que pretendía hacer solo lo que ninguno había podido. El Odio dijo "Ve y hazlo".

Tan sólo había pasado algún tiempo cuando el Odio volvió a llamar a todos los malos sentimientos para comunicarles después de mucho esperar que por fin el amor había muerto.

Todos estaban felices pero sorprendidos. Entonces el sentimiento del sombrero negro hablo: "Ahí les entrego al Amor, totalmente muerto y destrozado" y sin decir más se marchó.

“¡Espera!”, dijo el Odio, “En tan poco tiempo lo eliminaste por completo, lo desesperaste y no hizo el menor esfuerzo para vivir. ¿Quién eres?”. El sentimiento levantó por primera vez su horrible rostro y dijo “SOY LA RUTINA”.

# Índice general

Resumen.	I
Introducción.	II
Capítulo I Materiales semiconductores.	
1.1 Introducción.	1
1.2 Semiconductores.	2
1.3 Teoría de Bandas.	6
1.3.1 Banda de conducción directa e indirecta.	7
1.4 Silicio (Si).	8
1.5 Germanio (Ge).	11
1.6 Silicio poroso (PSi).	14
1.6.1 Fabricación del PSi.	15
1.6.2 Características del PSi.	20
1.6.3 Confinamiento cuántico.	22
1.6.4 PSi con presencia de óxido.	25
1.7 Germanio poroso (PGe).	28
1.7.1 PGe con presencia de óxido.	33



## Capítulo II. Modelos Cuánticos.

2.1 Introducción	38
2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer.	39
2.3 Aproximación de Hartree-Fock.	43
2.4 Principio variacional.	47
2.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).	51
2.6 Ecuaciones de Kohn-Sham (KS).	55
2.7 Pseudopotenciales (PP).	59
2.8 Modelo de Superceldas.	61
2.9 Ventajas y desventajas de la DFT.	62
2.10 CASTEP.	63
2.10.1 Optimización de la geometría.	64
2.10.2 Propiedades.	64
2.10.3 Limitaciones del método.	67

## Capítulo III. Resultados

3.1 Nanoalambres de Si y Ge	69
3.2 Nanoestructuras porosas de Si y Ge	79

Conclusiones	107
--------------	-----

Bibliografía	109
--------------	-----

# Resumen

Entre más avanza la tecnología, los materiales semiconductores tienen que cumplir con requisitos cada vez más estrictos. Esto ha forzado a obtener nuevas tecnologías y con ello mejores características, lo cual ha requerido una evaluación previa del desempeño de dispositivos mediante pruebas experimentales y simulaciones. El semiconductor más conocido es el silicio, las tecnologías basadas en este elemento están presentes en nuestra vida cotidiana; pero el silicio tiene sus limitantes; en su forma cristalina no es considerado útil como material magnético, biomédico u óptico. Así que en este punto es donde surgen nuevos materiales avanzados a base de silicio, como es el silicio poroso. Algunas de sus propiedades son foto y electroluminiscencia a temperatura ambiente, capa antirreflectora, aplicaciones fotovoltaicas, además se pueden utilizar para fabricación de diodos, etc. En esta tesis se realizó el análisis de las propiedades electrónicas y ópticas de nanoalambres y estructuras con poros de silicio y germanio pasivados con hidrógeno y/u oxígeno utilizando métodos de *primeros principios*, como son la teoría del funcional de la densidad que se encuentra dentro del software Castep. Las propiedades físicas que se analizaron fueron la densidad de estados y el índice de refracción para los nanoalambres de silicio y germanio pasivados con hidrógeno y/u oxígeno, así como la densidad de estados, la adsorción, reflexión y la función dieléctrica para nanoestructuras porosas de silicio y germanio pasivadas con hidrógeno y/u oxígeno. Algunas de nuestras conclusiones son: El ancho de la energía del gap aumenta cuando los nanoalambres de Si y Ge disminuyen de tamaño, lo cual se puede atribuir al efecto de confinamiento cuántico. El tamaño de la brecha se modifica cuando son introducidos diferentes átomos, en nuestro caso los de oxígeno. Cuando las estructuras son porosas se puede observar en la estructura de bandas un corrimiento del punto mínimo de la banda de conducción, tendiendo a un semiconductor de brecha directa en los dos casos y así dejando de ser un semiconductor de brecha indirecta. Ésto es por lo que tomó gran relevancia los sistemas porosos ya que pueden ser utilizados para aplicaciones optoelectrónicas, como sensores de gas y biológicos.

# Introducción

Los avances en la microelectrónica se deben principalmente al estudio y desarrollo de materiales semiconductores. Hoy en día, el semiconductor más utilizado es el silicio, puesto que es el segundo elemento más común en la corteza terrestre, de bajo costo y fácil procesamiento para fabricar circuitos integrados [Van Zant, 2000]. El silicio cristalino es un semiconductor con una brecha energética indirecta de 1.1 eV cuya eficiencia de emisión luminosa visible es casi nula, lo cual resulta inapropiado para fabricar dispositivos optoelectrónicos. La búsqueda de un semiconductor ópticamente activo en el espectro visible, que además fuese compatible con la tecnología microelectrónica actual, tuvo un gran avance con la obtención del silicio poroso (PSi), el cual presenta alta foto- y electro-luminiscencia a temperatura ambiente [Canham, 1990 y Vial, 1992], éstas características han generado una gran actividad en la investigación encaminada a explicar el origen de la fotoluminiscencia y producir materiales porosos de alta calidad para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

El PSi está constituido por un esqueleto nanocristalino tipo esponja, conformada por una red de poros que puede obtenerse por distintos medios. Está caracterizado por una gran área superficial interna (alrededor de  $500\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) [Bisi, 2000]. La estructura formada presenta efectos de confinamiento cuántico, de portadores de carga [Cullis, 1997 y Koropecy, 2004], lo cual produce un aumento en el ancho de la banda prohibida. Estas características sumadas a la bicompatibilidad del material, lo hacen extremadamente interesante para distintas aplicaciones, tales como sensores químicos y biológicos. Por otro lado, las propiedades ópticas y electrónicas de este material aún no han sido exploradas en su totalidad.

En el desarrollo de esta tesis realizamos un estudio detallado de las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas del silicio, germanio, silicio poroso (PSi) y germanio poroso (PGe). Se introdujeron impurezas de hidrógeno y oxígeno a los semiconductores anteriores, porque de forma experimental reportan la presencia de óxido en estos materiales a temperatura ambiente. Este estudio se llevó a cabo por medio de cálculos a *primeros principios* empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT), la cual es una herramienta fundamental en el entendimiento de las propiedades en el estado base de metales, semiconductores y aislantes. El código que

empleamos es el CASTEP que además de DFT se ayuda con pseudopotenciales y una expansión de ondas planas para la base del sistema electrónico. La tesis se divide en tres capítulos . En el capítulo uno se presentan la descripción de la fabricación y las propiedades del silicio , silicio poroso, silicio poroso con presencia de oxígeno, germanio, germanio poroso y germanio poroso con presencia de oxígeno con la finalidad de ubicar a las estructuras antes mencionada en la literatura actual.

En el capítulo dos se da un panorama general del estudio a *primeros principios* dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad, Pseudopotenciales y superceldas aplicados al software CASTEP para obtener diferentes propiedades físicas.

En el capítulo tres se presentan los resultados obtenidos para varillas pasivadas con hidrógeno y para varillas pasivadas con oxígeno, como lo son la densidad de estados y el índice de refracción, así como los obtenidos para el silicio poroso, silicio poroso con presencia de oxígeno, germanio poroso y germanio poroso con presencia de oxígeno como lo son la estructura de bandas, la densidad de estados, la reflexión, la absorción y la función dieléctrica.

Finalmente, presentamos las principales conclusiones derivadas de este trabajo.

# Capítulo I

## Materiales Semiconductores

### 1.1 Introducción

En la segunda mitad del siglo XX empezó el desarrollo de la física y la tecnología de semiconductores. En 1947 en los laboratorios Bell, los físicos William Shockley, John Bardeen y Walter Brattain, inventaron el primer transistor de contacto, utilizando el germanio como material semiconductor. Después este material fue reemplazado por el silicio, debido a sus mejores características físicas, lo que dio inicio a la electrónica de estado sólido. Desde entonces la física de semiconductores y ciencia de los materiales han avanzado para abrir nuevos caminos para crear dispositivos cada vez más pequeños y eficientes, y así satisfacer las necesidades de la vida moderna.

La revolución originada por estos dispositivos nanométricos es debida a la aparición de un gran número de fenómenos que tienen lugar al reducir su tamaño. Entre ellos se incluyen efectos de la mecánica cuántica como el confinamiento cuántico. Así como propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y superficiales cambian cuando se comparan con los sistemas macroscópicos. Un ejemplo de estos cambios es el aumento del área superficial por volumen que altera las propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y catalíticas de los materiales porosos. También se producen efectos por el tamaño nanométrico cuando sustancias opacas se vuelven transparentes (cobre), materiales estables se vuelven combustibles (aluminio) y algunos materiales cambian de color (oro) [Mody, 2010 y Murphy, 2008].

Hoy en día, la tecnología del crecimiento de cristales ha hecho posible producir cristales de ciertas substancias semiconductoras (principalmente silicio y germanio) de buena pureza y perfección cristalina, en un grado mucho mayor de lo que se puede obtener en la actualidad con metales y aislantes. La existencia de estos cristales casi perfectos permite al experimentador observar las propiedades de transporte electrónico, los efectos

termoeléctricos y galvanométricos con facilidad y precisión, teniendo la certeza de que lo que se está tratando de observar no lo oscurecerán los efectos provocados por impurezas o imperfecciones estructurales en la red cristalina. Por tanto en los semiconductores se pueden observar e interpretar con facilidad los fenómenos que, en las sustancias metálicas, serían difíciles de medir con precisión o explicar de un modo cuantitativo.

## 1.2 Semiconductores

Usualmente, un semiconductor es definido, a temperatura ambiente como un material con resistividad eléctrica que va desde el rango de  $10^{-2} - 10^9 \Omega \text{ cm}$  [Yu, 2001] y depende fuertemente de la temperatura [Kittel, 2005]. Alternativamente, pueden ser definidos como un material cuya brecha de energía (o banda prohibida) para la excitación de los electrones cae entre cero y 4 electronvolts (eV). Los materiales con una banda prohibida igual a cero son los metales o semimetales, mientras que aquellos con una brecha de energía mayor a 4 eV son, frecuentemente, conocidos como aislantes [Yu, 2001].

La propiedad que distingue a los semiconductores de los otros materiales es el comportamiento de sus electrones, en particular la existencia de una banda prohibida en su espectro de excitación. El comportamiento microscópico de los electrones en los sólidos está especificado en términos de la estructura de bandas [Yu, 2001]. Entonces, un sólido puede ser formado por un gran número de átomos ( $N$ ), inicialmente separados, que después de acercarse unos a otros se van enlazando para formar la estructura atómica ordenada que se encuentra en el material cristalino. Para separaciones relativamente grandes, cada átomo es independiente de todos los otros y tendrá los niveles de energía atómicos y la configuración electrónica que tendría si estuviera aislado. Sin embargo, si los átomos se aproximan unos a otros, los electrones son perturbados por los electrones y los núcleos de los átomos adyacentes. Esta influencia es tal que cada nivel de energía del átomo se divide o se desdobra en una serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos que forman lo que se denomina una banda de energía de los electrones. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica

y empieza con los niveles electrónicos más exteriores puesto que éstos son los primeros en ser perturbados a medida que los átomos se aproximan. Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, aunque la diferencia de energía entre estados adyacentes es muy pequeña. Para la separación de equilibrio, la formación de bandas no puede ocurrir para los niveles cercanos al núcleo, además pueden producirse intervalos prohibidos entre bandas de energía.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son una consecuencia de su estructura electrónica de bandas, o sea, de la distribución de las bandas electrónicas más exteriores y la manera en como son llenadas por los electrones. A este respecto, la banda que contiene los electrones con mayor energía se denomina banda de valencia (BV) y la que por lo general está vacía de electrones es la banda de conducción (BC) [Callister, 2007].

Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que se encuentran de manera pura, es decir, sin ningún material adicional que se pueda considerar como una impureza y que presentan una conductividad nula a bajas temperaturas, pero que pueden ser débilmente conductores a temperatura ambiente, debido a que el ancho de su banda prohibida no es elevado. A medida que la temperatura aumenta, algunos electrones de valencia adquieren una energía térmica mayor que energía del gap, y por tanto se mueven hacia la banda de conducción. A partir de este momento, son electrones libres en el sentido de que pueden moverse bajo la influencia de cualquier campo exterior aplicado. El material que antes era aislante ahora sea convertido en un conductor, esta característica de poder cambiar entre los dos estados electrónicos hace que se le considere como semiconductor [Gomez, 2000, Rojas, 1996].

Por su lado los semiconductores extrínsecos son aquellos a los que se les ha introducido un elemento contaminante, llamado impureza, generalmente del grupo III o V de la tabla periódica, que cambia bruscamente las propiedades de conducción de los materiales intrínsecos, reduciendo enormemente la resistividad del mismo. La razón para que suceda tal cosa es que el material contaminante es del tipo III (boro: B, aluminio: Al, galio: Ga o indio: In) y los átomos de dicho material completan solamente 3 enlaces covalentes, quedando un enlace covalente incompleto, que puede ser completado por un electrón de un orbital vecino de un átomo de silicio con una pequeña aportación de energía del entorno. Si esto sucede se genera una

ausencia de un orbital abandonado, que se denomina hueco. Así, la consecuencia de impurificar con estos materiales, llamados aceptores, es la aparición de un hueco por cada átomo de impureza introducido en el cristal y generan un material del tipo p. Si el material dopante es del grupo V (fósforo: P, arsénico: As o antimonio: Sb), sobra un electrón débilmente ligado, que podría pasar a la banda de conducción dando como resultado un material del tipo n [Gómez, 2000].

Hay varias formas de clasificar a un sólido, por ejemplo por medio de su conductividad, la cual se muestra en la tabla I. La conductividad puede ser definida macroscópicamente como  $\sigma = l/RA$ , donde  $l$  denota la longitud,  $R$  la resistencia y  $A$  el área transversal del sólido a temperatura ambiente.

Tabla I. Conductividad de los sólidos.

Tipo de sólido	$\sigma$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Ejemplo
Superconductor (a baja temperatura)	$>10^{10}$	Pb, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Metal	$10^5$ - $10^{10}$	Au, Cu, Pb, Ag
Semimetal	$10^2$ - $10^5$	Grafito (C), HgTe
Semiconductor	$10^{-9}$ - $10^2$	Si, Ge, GaAs, InSb, ZnSe
Aislante	$<10^{-9}$	Cuarzos ( $\text{SiO}_2$ ), $\text{CaF}_2$

Lo que realmente distingue a los metales de los semiconductores es la relación que existe entre la conductividad y la temperatura. Mientras que los metales y semimetales conservan su conductividad metálica incluso a bajas temperaturas, los semiconductores se transforman en aislantes a estas temperaturas. Esta clasificación está directamente conectada con la existencia de una banda de energía prohibida ( $E_G$ ) entre los estados ocupados y los estados vacíos. La clasificación de los sólidos de acuerdo a su banda de energía prohibida  $E_G$  y su densidad de portadores  $n$  a temperatura ambiente se muestra en la tabla II.



Tabla II. Bandas de energía prohibida en sólidos

Tipo de sólido	$E_G$ (eV)	$n$ (cm <sup>-3</sup> )
Metal	No hay banda de energía prohibida	$10^{22}$
Semimetal	$E_G \leq 0$	$10^{17} - 10^{21}$
Semiconductor	$0 < E_G < 4$	$< 10^{17}$
Aislante	$E_G \geq 4$	$\ll 1$

En particular, el valor de la banda de energía prohibida que separa a los materiales semiconductores de los aislantes no está del todo bien definido. Por ejemplo, el diamante (C) fue considerado durante mucho tiempo como un aislante, pero hoy en día es posible prepararlo de tal manera que tenga propiedades semiconductoras a temperatura ambiente. Sin embargo, un aislante a temperatura ambiente puede convertirse en un semiconductor a temperaturas muy altas. Por lo tanto, el ancho de la banda de energía prohibida en los materiales esta, actualmente bajo investigación para altas temperaturas.

En resumen, un semiconductor es un sólido con una banda de energía prohibida finita menor a 4 eV, el cual resulta en una moderada conductividad y una densidad de portadores a temperatura ambiente. Por dopaje del semiconductor de forma controlada, la conductividad y la densidad de portadores puede variar por varios órdenes de magnitud. Debido a la existencia de la  $E_G$ , los semiconductores son transparentes para energías por debajo de la  $E_G$ . Sin embargo, absorben fuertemente la luz para energías por encima de la  $E_G$ . En la región de absorción, la conductividad de los semiconductores se incrementa, cuando son irradiados [Grahm, 2001].

### 1.3 Teoría de bandas

A cero kelvin existen cuatro tipos distintos de estructuras de bandas de energía, como se muestra en la figura 1.1. En el inciso (a) la banda de valencia (BV) solo está parcialmente llena de electrones. La energía correspondiente al estado de más alta energía a 0K se denomina energía de Fermi ( $E_f$ ), tal como se indica. Este tipo de estructura de bandas de energía está representada por los metales, en particular aquellos que tiene un sólo electrón de valencia en el orbital  $s$ , por ejemplo, el cobre.

El segundo tipo de estructura de bandas de energía, también presente en los metales [1.1(b)] tiene la BV llena pero se solapa con la banda de conducción (BC), la cual, si no hubiera solapamiento, estará vacía. El magnesio tiene esta estructura de bandas. Cada átomo aislado de Mg tiene tres electrones de valencia. Sin embargo, cuando se forma el sólido, las bandas  $3s$  y  $3p$  se solapan. En este caso, y a 0K, la  $E_f$  se toma como la energía por debajo de la cual, para  $N$  átomos, están llenos  $N$  estados, con dos electrones por estado.

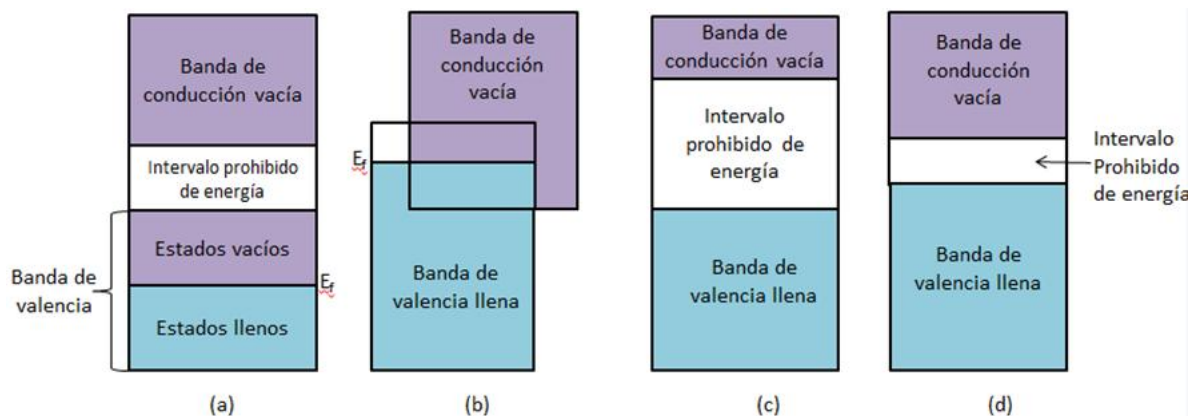


Figura 1.1. Estructuras de bandas en los sólidos a 0K. (a) Estructura de bandas en los metales sin solapamiento. (b) Estructura de bandas de metales con solapamiento. (c) Estructuras de bandas características de los aislantes. (d) Estructura de bandas encontrada en los semiconductores.

Los otros dos tipos de bandas de energía son similares: en ambos casos todos los estados en la BV están completamente llenos con electrones y la BC

está vacía; esto origina un intervalo prohibido de energía entre ambas. La diferencia entre los dos tipos de estructura de bandas reside en el ancho del intervalo prohibido [1.1(c) y 1.1(d)]. La  $E_f$  para este tipo de estructura de bandas está en el intervalo prohibido de energía [Callister, 2007].

### 1.3.1 Banda de conducción directa e indirecta.

En líneas generales, los materiales semiconductores se clasifican en dos grupos, atendiendo a las relaciones de momento-energía de sus bandas de valencia y de conducción: semiconductores de banda indirecta y semiconductores de banda directa. En un semiconductor, la banda prohibida de energía - gap - se denomina directa cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren a igual vector de onda, como se observa en la Figura 1.2 (a) esta característica la presenta por ejemplo el arseniuro de galio, -GaAs-. En este tipo de semiconductores, los pares electrón-hueco termalizan y los portadores se acumulan en los extremos de las bandas, por lo tanto, los pares electrón-hueco se pueden recombinar radiativamente con una alta probabilidad. Por otra parte, cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren para un vector de onda diferente -Figuras 1.2 (b) y (c)- como en el silicio cristalino, el semiconductor se denomina de banda prohibida indirecta. En éste último caso, tanto la absorción como la emisión de fotones durante el proceso de recombinación banda a banda requiere de la asistencia de fonones para conservar el momento del cristal. Esto significa que cuando un electrón y un hueco se recombinan en el silicio, la energía que resulta liberada es más probable que sea emitida en forma de energía vibracional - o en fonones-, que en forma de fotones. Esta característica de las bandas convierte al silicio cristalino en un pobre candidato para aplicaciones de fotónica en dispositivos optoelectrónicos.

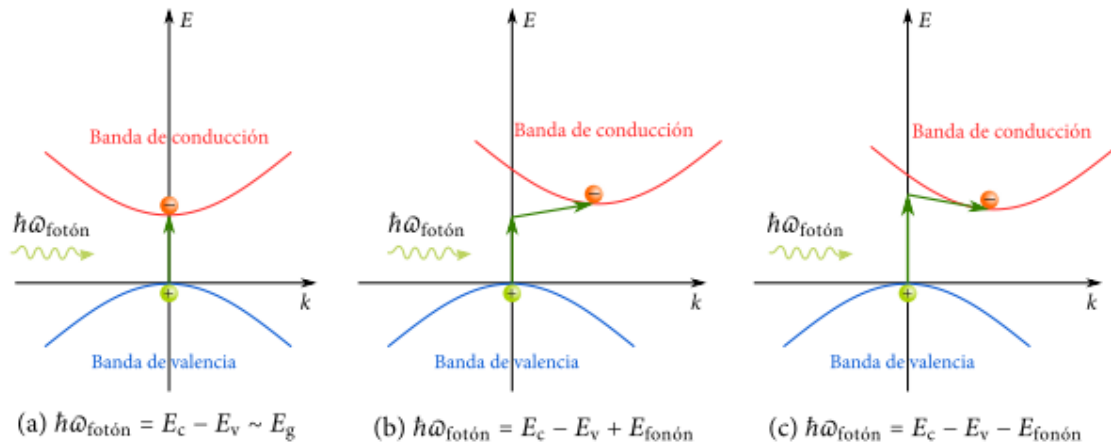


Figura 1.2 Absorción de un fotón mediante transiciones directas (a), e indirectas (b-c). En (a), el umbral óptico ocurre en  $\hbar\omega_{\text{fotón}} = E_c - E_v$ ; en (b) ocurre cuando  $\hbar\omega_{\text{fotón}} = E_c - E_v + E_{\text{fonón}}$ , donde se emite un fonón a la red cristalina, y en (c) mediante la expresión  $\hbar\omega_{\text{fotón}} = E_c - E_v - E_{\text{fonón}}$ , donde se absorbe un fonón. Para las transiciones indirectas el fonón de vector de onda  $k_{\text{fonón}}$  que debe intervenir para conservar el momento del cristal, también entrega una energía  $E_{\text{fonón}}$ .  $E_c$  y  $E_v$  corresponden a los niveles de energías de las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. En el caso (a) la diferencia entre estos niveles resulta la energía de la banda prohibida.

El semiconductor mejor conocido es el silicio (Si) que junto con el germanio (Ge), es el prototipo de una gran clase de semiconductores con una estructura cristalina similar. La estructura cristalina del Si y Ge es la misma que la del diamante y la de  $\alpha$ -estaño [Yu, 2001], tienen intervalos prohibidos de energía de aproximadamente 1.1 y 0.7 eV respectivamente. Ambos se encuentran en el grupo IV A de la tabla periódica y tienen enlace covalente [Callister, 2007].

#### 1.4 Silicio (Si)

La estructura del Silicio cristalino (c-Si) a presión ordinaria es una estructura tipo diamante que en sí es una red de Bravais cúbica centrada en caras (fcc) con una base ortonormal de dos átomos. El enlace químico es puramente covalente y sus electrones de valencia ocupan el orbital híbrido  $sp^3$ . Su parámetro de red es  $a = 0.357 \text{ nm}$ . La densidad está dada en términos del silicio

de alta pureza y es  $\rho_{\text{Si}} = 2.3290 \text{ g/cm}^3$  [Yu, 2003], su  $E_G = 1.1 \text{ eV}$  y pertenece al grupo IV A de la tabla periódica [Callister, 2007]. Es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre después del oxígeno y presenta un brillo metálico, como lo muestra la figura 1.3.

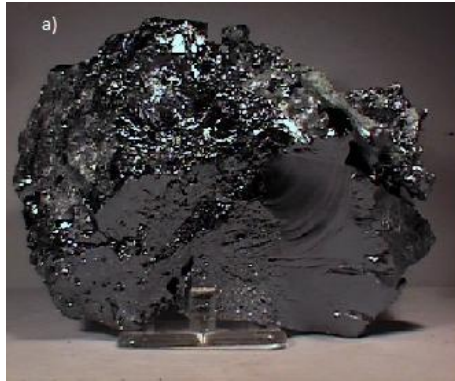


Figura 1.3. Silicio puro.

La estructura del diamante consiste en dos redes cristalinas fcc interpenetradas las cuales son separadas por el vector  $a/4$  en la dirección  $[111]$ , donde  $a$  es el parámetro de la celda cúbica unitaria. Cada celda unitaria contiene 8 átomos como se muestra en la figura 1.4 y cada átomo es coordinado por cuatro vecinos en los vértices del tetraedro. La celda primitiva puede ser definida por los vectores  $a/2$  en la dirección  $[110]$ ,  $a/2$  en la dirección  $[101]$  y  $a/2$  en la dirección  $[011]$  y contiene dos átomos, uno en  $[000]$  y el otro desplazado  $a/4$  en la dirección  $[111]$  [Sutton, 2004].

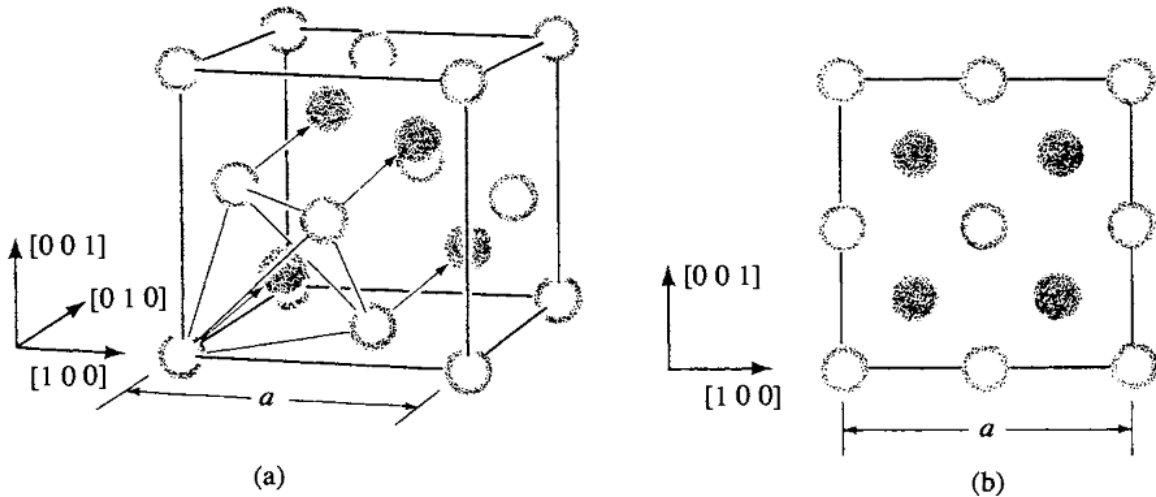


Figura 1.4. (a) La estructura cúbica diamante consiste en dos redes fcc interpenetradas separadas por  $\frac{1}{4}$  en la dirección  $[111]$ . (b) La proyección a lo largo de  $[100]$  de la estructura mostrada en (a).

La unión tetraédrica característica de la estructura diamante es mostrada en la figura 1.5. Cada átomo tiene 4 primeros vecinos y 12 segundos vecinos. La estructura diamante es un ejemplo de la unión covalente encontrada en la columna IV de la tabla periódica de los elementos [Kittel, 2005].

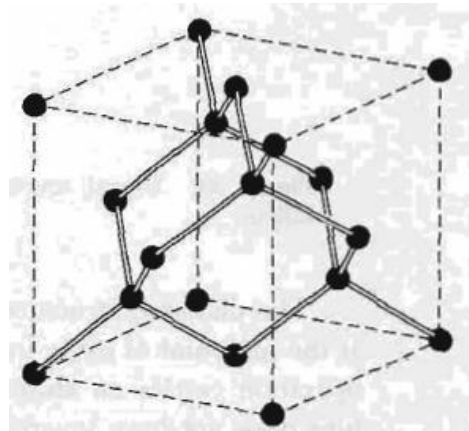


Figura 1.5. Estructura cristalina del diamante.

La estructura de bandas del silicio cristalino calculada mediante el método de pseudopotencial empírico se puede observar en la Figura 1.6, adaptada de la Referencia [Zhang, 2006]. La energía de la banda prohibida fundamental es de  $1.17\text{eV}$  –zona sombreada en la Figura 1.6-, de manera que

la emisión se produce en el infrarrojo, y su eficiencia es muy baja. El máximo de la banda de valencia del Si cae en el punto  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin, mientras que el mínimo de la banda de conducción cae cerca del punto X, lejos de los puntos de simetría a lo largo de las direcciones  $\langle 001 \rangle$ .

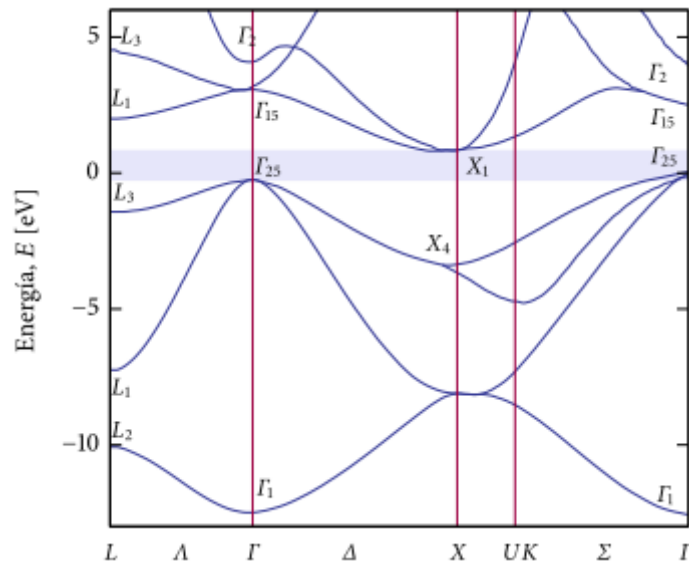


Figura 1.6 Estructura electrónica de bandas del silicio cristalino calculada con el método de pseudopotencial empírico [Kokerand, 2000]. La región sombrada indica la banda de energía prohibida. Figura adaptada de la Referencia [Zhang,2006].

Como podemos observar en la figura 1.6, la  $E_G$  es indirecta ya que el vector de onda en el que la BV es un máximo ( $\Gamma$ ) no coincide con el vector de onda donde la BC es un mínimo (X). Esto tiene profundas implicaciones para las propiedades ópticas del Si [Sutton, 2004].

## 1.5 Germanio (Ge)

Al germanio, al igual que al silicio, se le denomina semiconductor tipo diamante, porque poseen la estructura de éste, es decir, son dos redes de Bravais fcc, una dentro de la otra separadas por un vector de  $a/4$  en la dirección  $[111]$ , donde  $a$  es el parámetro de celda cúbica unitaria, que para el

Ge es de  $a = 0.565\text{nm}$ . También el Ge es cuatro veces coordinado, es decir, que tiene cuatro vecinos [Kittel, 2005].

En los metales existen muchos electrones móviles, incluso a bajas temperaturas. El germanio a bajas temperaturas no tiene electrones móviles, debido a su estructura cristalina. Tiene cuatro electrones de valencia y en la red cristalina tiene otros cuatro vecinos inmediatos situados en los vértices de un tetraedro regular. Cada electrón de valencia participa en un enlace covalente con uno de sus vecinos inmediatos; de esta manera todos los electrones de valencia están ligados a átomos determinados y no hay ninguno libre para moverse. Para romper uno de estos enlaces se necesita suministrar energía igual o mayor a su  $E_G$ , que en este caso es de  $E_G = 0.7\text{ eV}$  [Portis, 1974].

El Ge es de color blanco grisáceo y lustroso, como lo muestra la figura 1.7, tiene una densidad de  $\rho = 5.35\text{ g/cm}^3$ , tiene una abundancia en la corteza terrestre de 6.7 ppm y tiene un mayor radio efectivo de Bohr comparado con el Si [Ko, 2008].



Figura 1.7. Germanio puro.

Las BC y BV del Ge se indican en la figura 1.8, basada en una combinación de resultados teóricos y experimentales. El borde la banda de valencia está en  $k=0$ . Las características generales concuerdan bien con los resultados experimentales. La banda prohibida de energía es indirecta, el borde de la banda de conducción está en el punto  $(2\pi/a) (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  [Kittel, 2005].



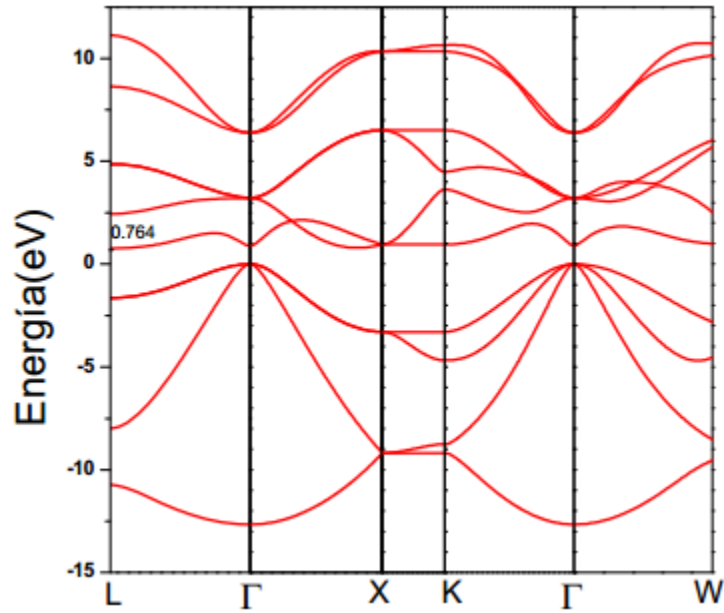


Figura 1.8. Estructura de bandas del Ge

La figura 1.9 muestra la densidad de estados total (DOS) y parcial, para el Ge. En el eje horizontal se representan las energías en eV y en el eje vertical las DOS en  $\text{eV}^{-1}$ . En la línea negra se representa la DOS total .

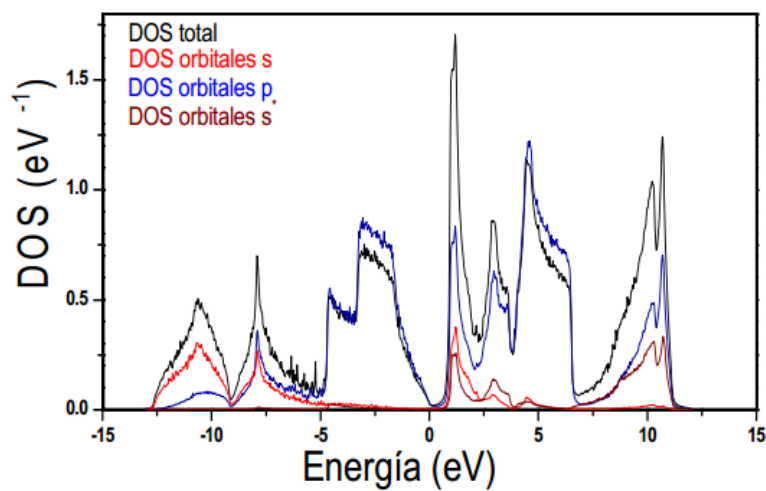


Figura 1.9. Densidad de estados total (DOS) y parcial para el Ge.

A la izquierda del cero de energías se encuentra la BV, luego se encuentra una región donde no existen estados permitidos, correspondiente a la  $E_G$  de 0.7 eV. Después de la  $E_G$  se encuentra la BC. También se muestra que los estados  $s$  tiene una alta probabilidad de encontrarse en la parte baja de la BV, los estados  $p$  tiene mayor probabilidad de encontrarse en la parte superior de la BV y en la parte baja de la BC [Rasero, 2009].

## 1.6 Silicio Poroso (PSi)

El silicio poroso (PSi) es un material que fue descubierto cerca de los años 40's por Uhlir y Turner en los laboratorios de Uhlirs en Bell, USA. Durante sus estudios de electropulido del Si en soluciones basadas en ácido fluorhídrico (HF), observaron que la superficie a menudo desarrollaba un depósito de materia negra, café o rojiza. Este depósito fue tentativamente supuesto como un tipo de subóxido de Si [Cullis, 1997].

No fue sino hasta los años 80's que varios estudios de las propiedades ópticas del PSi fueron publicados y la fotoluminiscencia (PL) fue detectada en el rojo-infrarrojo cercano a temperaturas criogénicas, es decir, a temperaturas muy bajas. Pero lo que atrajo gran atención de la comunidad científica sobre este material fue la luminiscencia a temperatura ambiente observada en PSi, el cual fue fabricado en una concentración de HF por Canham en 1990 (Figura 1.10).



Figura 1.10. Fotoluminiscencia de una muestra de silicio nanoporoso.

El principal interés en este material es por su uso potencial en el desarrollo de dispositivos electrónicos basados en el PSi como pantallas electroluminiscentes o fotodetectores. También, la estructura porosa y un área superficial relativamente grande [Hong-Liang, 2009], que va desde  $25\mu\text{m}^2$  hasta  $34.81\mu\text{m}^2$  [Rivera, 2002], hacen del Si una matriz ideal para la inmovilización de una variedad de biomoléculas, como las enzimas, fragmentos de ADN y anticuerpos.

Las propiedades ópticas o electrónicas del Si también pueden ser utilizadas como transductores de las interacciones biomoleculares, lo cual caracteriza su utilidad en aplicaciones de biosensores. [Hong-Liang, 2009].

El medio poroso en general puede ser clasificado de acuerdo con los lineamientos de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) los cuales definen los rangos de los tamaños de los poros exhibiendo la propiedad característica de adsorción, como lo muestra la tabla III. La forma de la porosidad determina en gran parte muchas de las propiedades relevantes de caracterización y proceso del material. [Cullis, 1997]

Tabla III. Clasificación del tamaño de los poros.

Tipo de poro Si	Régimen de tamaño correspondiente para la porosidad dominante (nm)
Microporo	$\leq 2$
Mesoporo	2-50
Macroporo	$>50$

### 1.6.1 Fabricación del PSi.

Varios modelos han sido citados para tratar de explicar la rica variedad de estructuras de PSi las cuales pueden formarse en soluciones basadas en HF. El método más común de fabricación del PSi es el de fabricación por anodización electroquímica del Si basada en electrolitos de HF.

Un método alternativo para la fabricación es la mancha de grabado que requiere la inmersión del sustrato de Si en HF de 3 a 15 min [Shih, 1992]. Durante el grabado, hay muchos parámetros que deben ser controlados como la composición de electrolitos, la densidad de corriente o la aplicación del potencial ya que influyen directamente en la microestructura. Para minimizar la formación de burbujas de hidrógeno se agrega frecuentemente etanol al HF y de este modo se mejora la uniformidad de la capa. El PSi formado con HF diluido en agua o con HF etanoico es generalmente mesoporoso, aunque si se concentra en HF acuoso al 40-50% en peso, se puede obtener una estructura totalmente microporosa [Cullis, 1997]. Sin embargo, el PSi fabricado por este método es no homogéneo en ambas porosidades debido al hecho de que el HF cambia a gas durante la fabricación y permanece en la muestra [Beckmann, 1965], también exhibe bajas eficiencias de PL y tiene mala reproducibilidad.

Una parte importante del proceso de fabricación es la técnica de secado que permite que el electrolito se evapore a temperatura y presión atmosférica. Sin embargo las interfaces líquido-vapor generan una enorme tensión capilar y si el esqueleto del material no es lo suficientemente fuerte, se pueden provocar agrietamientos por contracción e incluso una pérdida total por desintegración, como lo son las muestras de alta porosidad (>70%). La figura 1.11 muestra el arreglo esquemático del secado supercrítico que básicamente es el eliminar el líquido del poro por encima de su punto crítico con el fin de evitar que ocurra la interface, utilizando CO<sub>2</sub> licuado y enfriado en la unidad de bombeo (P) y que fluye a través del tubo (S) hacia el recipiente de extracción a presión (V) dentro de un horno de temperatura controlada (O). El CO<sub>2</sub> supercrítico es dejado escapar a través de un regulador de presión (BPR).

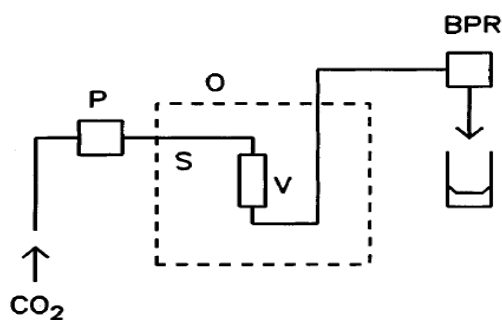


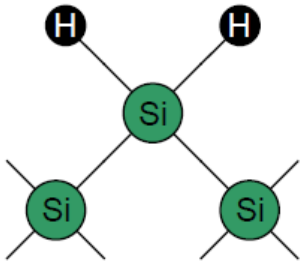
Figura 1.11. Diagrama esquemático de un aparato de secado crítico. El CO<sub>2</sub> es licuado.

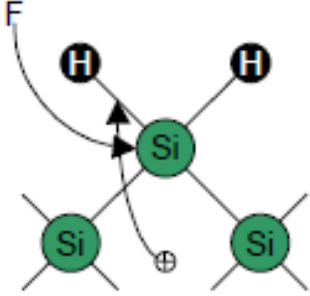
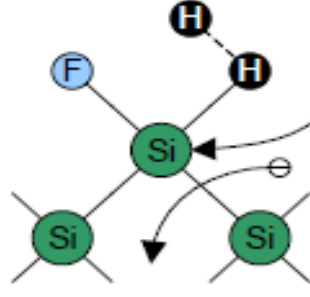
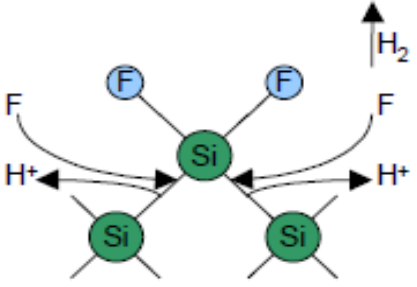
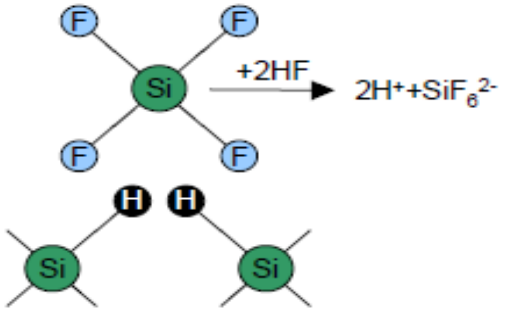
La magnitud y los efectos de las enormes fuerzas de capilaridad pueden ser reducidos significativamente, pero no eliminados debido a la utilización de líquidos de menor tensión superficial y la disminución de la velocidad de evaporación.

Como se mencionó antes, el método más común de fabricación del P<sub>Si</sub> es el de fabricación por anodización electroquímica del Si basada en electrolitos de HF [Shih, 1992]. Las superficies de Si son conocidas por ser prácticamente inertes contra el ataque con HF a bajos valores de pH, lo que corresponde a altos valores de OH<sup>-</sup>. Si el Si está bajo polarización anódica la formación observada de las capas de P<sub>Si</sub> a lo largo de la reacción es limitada por la carga suministrada por el electrodo, condición que se cumple para densidades de corriente por debajo de una concentración de HF dependiente de una corriente crítica J<sub>P<sub>Si</sub></sub>. En el interior de la superficie de las capas de P<sub>Si</sub> se encontraron que estaban cubiertas con hidrógeno (H).

El mecanismo exacto para la formación de poros en sustratos de Si es aún incierto y muchos mecanismos se han propuesto para tratar de explicarlo. La tabla IV muestra el mecanismo de disolución sugerido por Lehmann y Gösele [Lehmann, 1991]:

Tabla IV. Mecanismo de disolución para el P<sub>Si</sub>

	<p>1. En ausencia de huecos, una superficie de silicio saturada de hidrógeno está prácticamente libre de los ataques de los iones de fluoruro en el electrolito basado en HF. La polarización inducida entre los átomos de Si y de H es baja debido a que la electronegatividad del H es aproximadamente la del Si.</p>
---	---

	<p>2. Si un hueco llega a la superficie, el ataque nucleofílico en un enlace de Si-H por un ion de fluoruro puede ocurrir y formarse un enlace Si-F</p>
	<p>3. El enlace Si-F causa un efecto de polarización permitiendo que un segundo ion de fluoruro ataque y reemplace el otro enlace de hidrógeno. Dos átomos de H pueden entonces combinar la inyección de un electrón en el sustrato.</p>
	<p>4. La polarización inducida por los enlaces de Si-F reduce la densidad de electrones de los enlaces traseros de Si-Si haciéndolos más susceptibles al ataque de HF de una manera tal que los átomos de Si restantes son unidos a los átomos de H.</p>
	<p>5. La molécula de Si tetrafluorídrico reacciona con el HF para formar el fluoranión <math>\text{SiF}_6^-</math> altamente estable.</p> <p>La superficie regresa a su estado “neutral” hasta que otro hueco se pone a su disposición.</p>

Los gradientes de porosidad han tomado gran importancia ya que prácticamente todas las capas luminiscentes de PSi exhiben algún grado de falta de homogeneidad con la profundidad, es decir, existe un gradiente de porosidad.

La importancia radica en que las superredes de PSi han emergido como estructuras que se pueden explotar como dispositivos de emisión de luz. Estas son las estructuras en las que se varía la porosidad con la profundidad de forma periódica [Cullis, 1997]. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 1.12, donde se alternan capas de diferentes porosidades [Berger, 1994]:

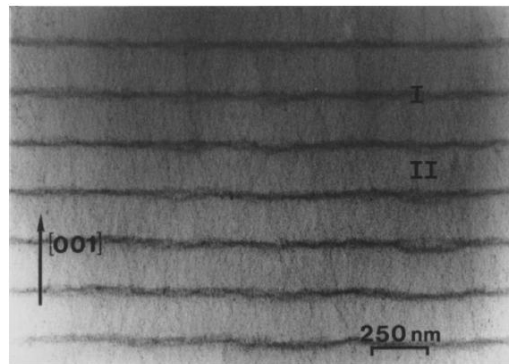


Figura 1.12. Imagen de la estructura del PSi multicapas: se alternan capas con 64% de porosidad (20nm) y 84% de porosidad (200 nm).

El gradiente de porosidad que más exhiben las capas es el negativo, es decir, la porosidad decrece conforme aumenta la profundidad dentro de la capa y aumenta en la superficie. En capas delgadas el proceso mismo de nucleación del poro da lugar a una cierta falta de homogeneidad. En capas espesas, el ataque químico secundario puede ser el factor dominante desde la parte superior de la capa que es expuesta a un ataque más largo que el fondo de la capa. El uso de un tiempo excesivo en la anodización, electrolitos químicamente agresivos o luz asistente en el grabado, todos ellos podrían actuar para elevar la magnitud del último efecto. Sólo la reducción de electrolitos o las fuerzas de capilaridad inducidas colapsan el acto de generar gradientes positivos en la porosidad dentro de las capas.

### 1.6.2 Características del PSi.

Las estructuras generales de las capas de PSi dependen fuertemente de las condiciones de anodización y de resistividad (magnitud y tipo) del Si. Los diámetros y espaciamentos de los poros puede variar en un amplio rango de la escala nanométrica hasta la escala micro [Cullis, 1997]. Los factores que determinar la porosidad en una capa de PSi incluyen la densidad de corriente y la concentración de HF y los valores de pH de los electrolitos anodizados. Se observa que la relación de la porosidad es proporcional a la densidad de corriente, es decir, la porosidad de una capa incrementa cuando la densidad de corriente crece y decrece con el dopaje del sustrato. También se ha observado que la porosidad incrementa cuando se disminuyen las concentraciones de HF e incrementan los valores de pH.

Los diámetros y espaciamentos de los poros pueden variar en un muy amplio rango de escala nanométrica hasta la escala micro. Cuando el Si es anodizado con  $p^+$  y  $p^-$  se ha demostrado que la red atómica es dilatada con respecto al sustrato y que la expansión incrementa cuando aumenta la porosidad.

Reconocidos experimentos a bajas temperaturas han mostrado que la dilatación de la red puede ser inducida por el hidrógeno unido a las superficies internas expuestas, además es claro que la estructura del PSi tipo  $p^+$ , especialmente, es fuertemente anisótropo y el modelado es consistente con los largos huecos perpendiculares a la superficie. Este arreglo puede ser mostrado usando la formación de imágenes para la estructura mesoporosa arquetípica. Las observaciones típicas son mostradas en la figura 1.13, la cual muestra el plano (001) del Si tipo  $p^+$  anodizado en un rango de condiciones que dan una porosidad de 31% a 79%. Los poros por si mismos están fuertemente ramificados y exhiben una característica de configuración tipo “abeto” [Cullis, 1997].



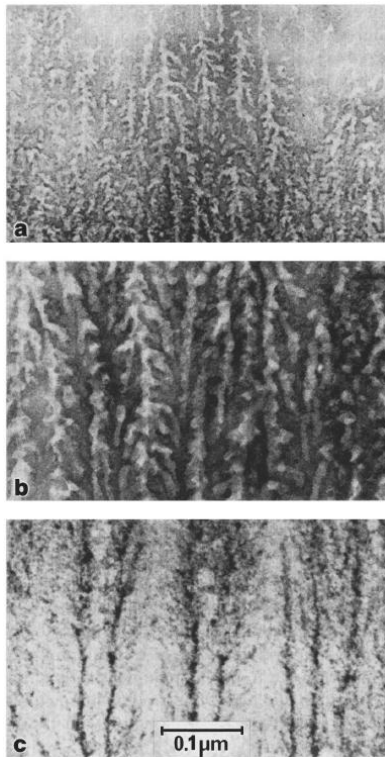


Figura 1.13. Imágenes TEM de la sección transversal de la estructura de mesoporos formada por anodización de Si p<sup>+</sup>: (a) 31% de porosidad, (b) 51% de porosidad, y (c) 79% de porosidad.

Para el material alto en porosidad, los poros son relativamente indistintos aunque trabajos recientes muestran que las capas porosas, en todos los casos, son fundamentalmente cristalinas. Las largas estructuras de los mesoporos se observan fácilmente en cortes transversales del material, como lo muestra la figura 1.14 la cual muestra en detalle la estructura de abeto.

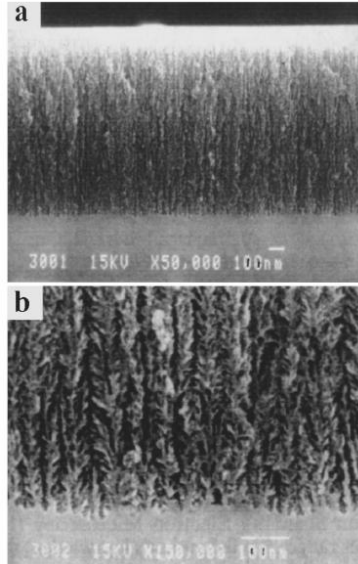


Figura 1.14. Imágenes SEM de la sección transversal cortada de los mesoporos de Si.

Ahora es ampliamente aceptado que la microestructura del Si altamente poroso puede ser caracterizada por una serie de pequeños alambres de Si en los cuales el orden cristalino es preservado, además de que no se han observado características que se relacionen con regiones amorfas. La presencia de H en los alambres cuánticos es consecuencia del ataque químico en solución de HF y se ha demostrado experimentalmente que es poco probable que la luminiscencia se deba a los enlaces Si-O-H. Esto apunta directamente a que el origen de la luminiscencia podría remontarse a la existencia de estructuras cristalinas cuánticas (alambres cuánticos) en el PSi [Buda, 1992].

### 1.6.3 Confinamiento cuántico.

La miniaturización de los nuevos dispositivos trae consigo la reducción de dimensiones de los materiales. En la figura 1.15(a) el material está en volumen o bulto, que es como normalmente se maneja. Si se reduce, por ejemplo el espesor hasta una tal que los átomos se encuentran confinados a moverse prácticamente a lo largo y ancho del material, entonces tendremos el caso de materiales en geometría de capa delgada (figura 1.15(b)). Más recientemente

se han realizado experimentos reduciendo dos dimensiones del material hasta formar lo que se conoce como hilos cuánticos, como lo muestra la figura 1.15(c), de tal manera que las cargas solo pueden moverse en una dimensión: la longitud del hilo. Aún más interesante, resulta reducir las tres dimensiones de tal forma que las cargas quedan atrapadas en un punto, como lo muestra la figura 1.15(d). En este caso, se estaría hablando de puntos cuánticos y es una de las geometrías de gran atracción por las propiedades físicas y aplicaciones futuras [Arias, 2005].

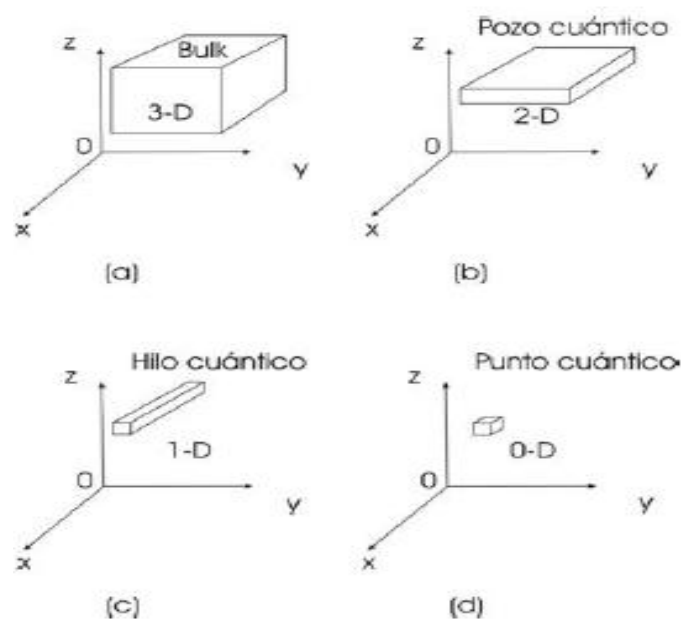


Figura 1.15. Esquema del avance en la miniaturización de escala de los materiales. Material en a) Volumen o bulto, b)Capa delgada, c)Hilo cuántico, d)Punto cuántico.

Cuando el tamaño de un material disminuye en una nanorregión, los portadores de carga comienzan a experimentar los efectos del confinamiento, lo que significa que sus movimientos quedan limitados por el tamaño físico de la región o el dominio en el que se mueven. La influencia de las fuerzas electrostáticas se hace más pronunciada y los portadores de carga quedan más restringidos por una barrera o pozo de potencial, que corresponde a una región cerrada de energías negativas.

Para un pozo cuadrado infinitamente profundo, de ancho  $a$  en una dimensión, la coordenada  $x$  puede presentar un intervalo de valores

$-a/2 \leq x \leq a/2$  dentro del pozo, mientras que las energías vienen dadas por la expresión [Pool, 2003]:

$$E_n = \left[ \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \right] n^2 \quad (1.1)$$

El confinamiento cuántico de tipo alambre conduce a un incremento en la eficacia de la banda prohibida de energía y por lo tanto una energía de barrera  $\Delta E_v$  para huecos y  $\Delta E_c$  para electrones que intentan entrar en la región del Si entre los poros grabados. Esta región puede ser aproximada como un alambre cuántico con una sección trasversal cuadrada de lado  $q$ . Con esto se obtiene:

$$\Delta E = \frac{h^2}{4m^* q^2} \quad (1.2)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck y  $m^*$  denota la masa efectiva, ya sea del hueco  $m_h^*$ , o del electrón  $m_e^*$ , para  $\Delta E_v$  o  $\Delta E_c$ , respectivamente. Para el rango dado de los diámetros de los alambres cuánticos  $q$ , un incremento ( $\Delta E_v + \Delta E_c$ ) en la banda prohibida de energía resulta aproximadamente de 0.3-3.2 eV [Lehmann, 1991].

Cuando se hace un confinamiento en las tres dimensiones cambian completamente las propiedades ópticas y electrónicas comparadas con las de volumen o bulto. La banda prohibida de energía incrementa cuando decrece el tamaño del cubo y los estados electrónicos se convierten en discretos [Wilson, 1993]. También corre la fotoluminiscencia al rango visible [Vasiliev, 2002]

La densidad de estados *DOS* determina las diversas propiedades electrónicas y de otro tipo, que difieren espectacularmente entre los tres tipos de nanoestructura. Ello significa que la naturaleza de la dimensionalidad y el confinamiento asociado con una nanoestructura en particular tiene un pronunciado efecto sobre sus propiedades [Pool, 2003].

#### 1.6.4 PSi con presencia de óxido.

Desde su descubrimiento en 1956, las películas de PSi fueron significativamente más reactivas que las del PSi voluminoso aunque su estructura fuera desconocida. Uhler, su descubridor, observó que al almacenar las muestras de PSi durante un año al aire libre se oxidaban provocando que tras la inmersión en agua, alcohol y tolueno los depósitos reaccionaran vigorosamente y liberaran un gas que se presumía era hidrógeno. Ya en 1965, Beckmann registró también un tipo de “envejecimiento” pronunciado, o lo que se conoce como oxidación lenta, de las películas que se almacenaron por largos periodos al aire libre.

Actualmente, las muestras que son grabadas reaccionan lentamente con el ambiente y las propiedades estructurales y optoelectrónicas pueden evolucionar continuamente con el tiempo de almacenamiento, desde minutos hasta meses.

Ahora se sabe que las superficies relativamente limpias de las capas recién grabadas son lentamente contaminadas con óxido durante la exposición al ambiente. La velocidad y alcance de esta oxidación ocurre por impregnación atmosférica a temperatura ambiente y depende de muchos factores, pero se ha observado que el crecimiento de óxido en toda la superficie porosa ocurre después de un año. Este tipo de almacenaje afecta más a las propiedades de luminiscencia.

Se ha estudiado una variedad de tratamientos de oxidación como una manera de estabilización de estructuras luminiscentes contra tales efectos de envejecimiento y mejorar la fotoestabilidad. Esto incluye las técnicas de oxidación anódica, oxidación térmica, oxidación asistida por plasma y oxidación por radiación mejorada. Todas las estructuras oxidadas pueden exhibir PL visible y generalmente exhiben una mejorada estabilidad en comparación con los materiales recién grabados [Canham, 1994].

Las mediciones a temperatura ambiente de las muestras preparadas con diferentes parámetros de formación revelan que las muestras de alta porosidad formadas con altas densidades de corrientes ( $J \geq 80 \text{ mA/cm}^2$ ) exhiben múltiples picos y otras características en el espectro de PL.

La figura 1.16 muestra la variación del espectro de PL para diferentes muestras con diferentes porosidades, para temperaturas que varían entre 10K y 300K que fueron expuestas a un almacenamiento al aire libre en diferentes intervalos de tiempo.

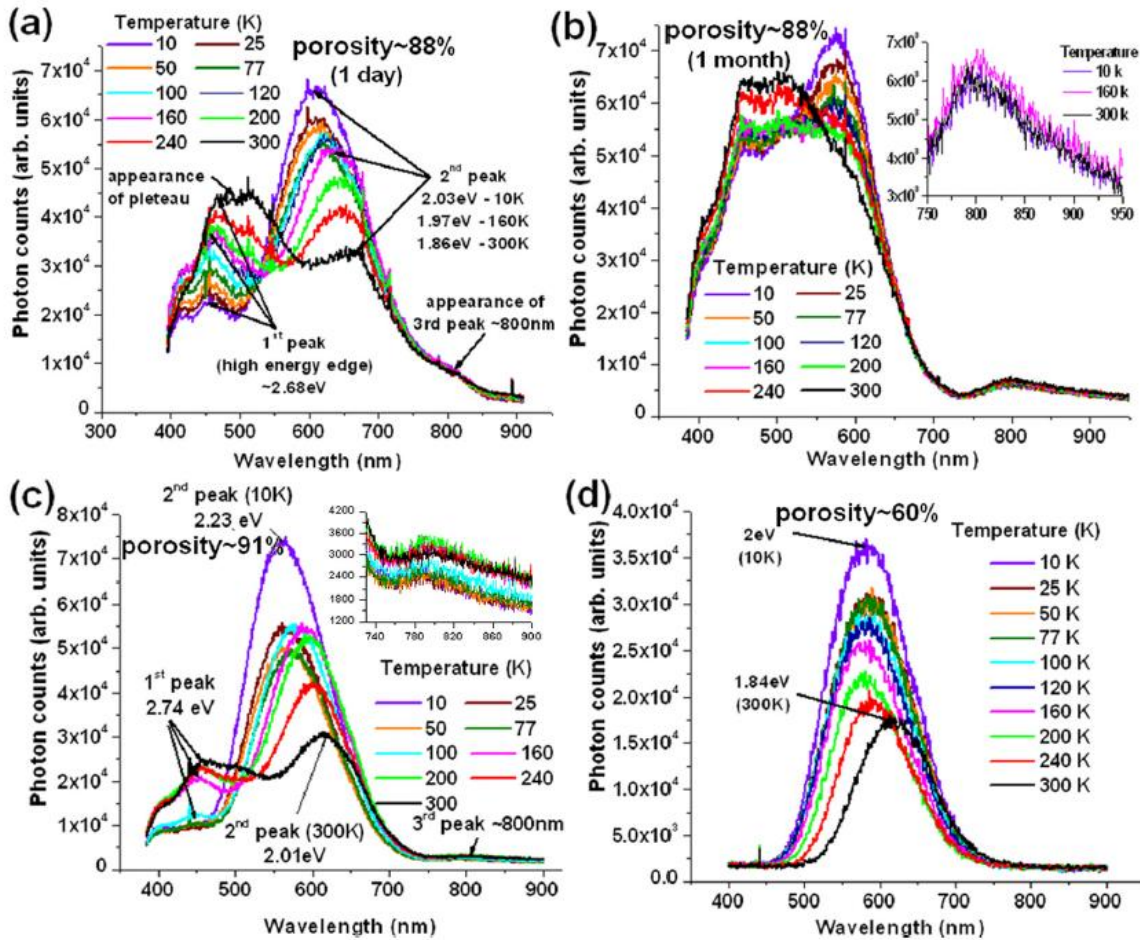


Figura 1.16. Dependencia de la temperatura de características de PL de muestras de PSi con diferentes porosidades con temperaturas que varían entre 10K y 300K. a) Muestra con 88% de porosidad y un día a la exposición al aire. b) Muestra con 88% de porosidad y 1 mes de almacenamiento. c) Muestra con 91% de porosidad con un día al aire libre. d) Muestra de 60% de porosidad y un mes de almacenamiento.

Es claro en la figura 1.16(a) que la posición del primer pico es casi invariante ante el cambio de temperatura y permanece casi fijo, mientras que el segundo pico exhibe un corrimiento al rojo con el incremento en la

temperatura. El tercer pico permanece constante. Además, al ancho de la curva para la energía más alta se ensancha con el incremento en la temperatura.

Para conocer los efectos del rol de la oxidación, la muestra se dejó envejecer por un mes. El espectro de esta muestra para diferentes temperaturas se presenta en la figura 1.16(b) donde se observan claramente 3 picos. El primer pico referido al primer pico de energía azul y es claramente discernible solo a temperaturas por debajo de 120K. Similar a la muestra de un día de almacenamiento, el 2° pico se corre al rojo con el incremento en la temperatura pero en este caso a temperaturas por encima de 120K.

Si se compara el espectro de PL de las dos muestras (de un día y un mes de almacenamiento) es evidente que el primer y segundo pico muestran un corrimiento al azul con el envejecimiento pero el tercero permanece fijo.

Con la figura 1.16(c) se puede inferir que se sigue una misma tendencia de variación de la posición de los picos y la intensidad observada.

Las mediciones a bajas temperaturas y con baja porosidad no muestran múltiples picos, como se observó en los 3 casos anteriores. Lo que si muestra es un corrimiento al rojo cuando incrementa la temperatura. Un ejemplo de ello es la figura 1.16(d) con un 60% de porosidad [Ray, 2011].

Cabe mencionar que cuando el oxígeno rodea completamente los poros de Si se obtiene un perfecto aislante [Canham, 1994]. Para obtener estructuras SOI (silicon-on-insulator), cerca de los años 1980's se propuso un nuevo método para obtener estructuras SOI llamada FIPOS (Full Insolation by Porous Oxidized Silicon). El método FIPOS es diferente de otros en el punto de la formación de capas aisladas. En el FIPOS las capas de Si aisladas son hechas a partir del Si en bulto, lo que se traduce en la alta calidad de la capa. En otros métodos, las capas de Si se hacen crecer sobre sustratos de aislante y los defectos o impurezas pueden degradar la calidad de la capa de Si.

En el proceso FIPOS, la implantación de protón para la formación del donante y la formación del espeso P<sub>Si</sub> oxidado son necesarios. Estas dos técnicas son las más importantes en FIPOS.

Realmente el método FIPOS es muy simple ya que los dos únicos pasos de proceso: implantación de protón y la formación del P<sub>Si</sub> por reacción anódica (solución de HF) son añadidos al método convencional de oxidación selectiva (figura 1.17).

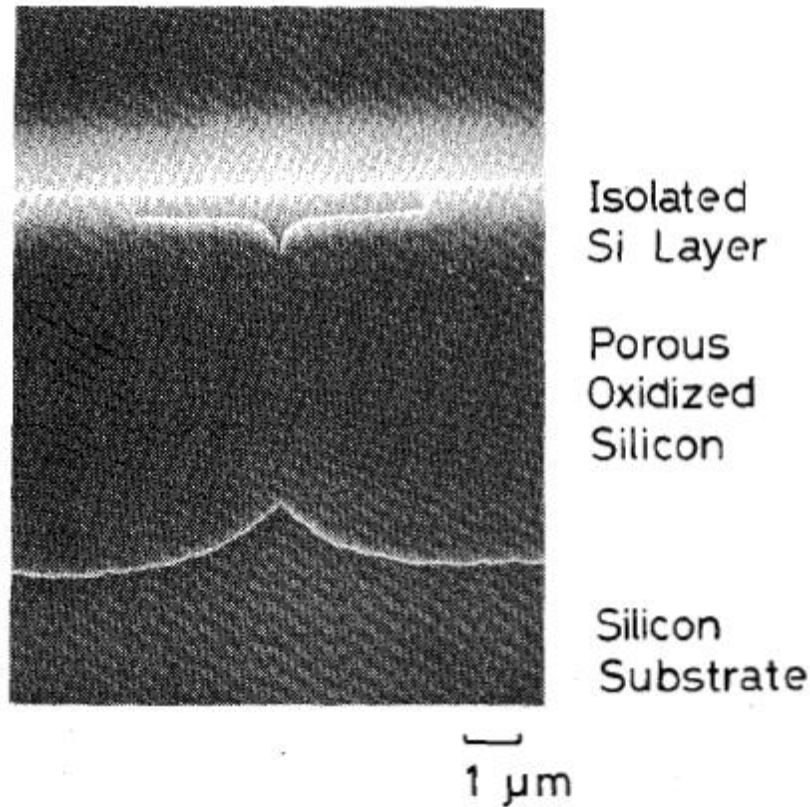


Figura 1.17. Imagen SEM de la sección transversal de la estructura FIPOS

Una capa aislada de Si de  $0.5 \mu\text{m}$  de espesor formada sobre PSi oxidado de  $7 \mu\text{m}$  de espesor y una superficie muy plana es obtenida. Como se muestra en la figura 1.17 existe una estructura de cuña en el centro del fondo de la superficie. El área de la cuña es más pequeña que otras partes de la capa aislada y no hay efecto en las características de la capa aislada. La penetración lateral de la región aislada es cerca de  $0.5 \mu\text{m}$  que es el mismo que el método convencional de oxidación selectiva. La penetración lateral es determinada por las condiciones de oxidación del PSi [Imai, 1983]

### 1.7 Germanio poroso (PGe)

A diferencia del PSi, las investigaciones del PGe comenzaron recientemente, cerca del año 2000 cuando se buscaron las condiciones para la producción de



poros en Ge [Föll, 2006] y todavía el trabajo es limitado por la falta de procedimientos adecuados para su fabricación [Jing, 2009] y a que los poros de buena calidad no han sido producidos hasta hace poco [Cruz, 2007]. Sin embargo, el interés en este material poroso está centrado en su potencial de uso ya que exhibe el efecto electrocapilaridad o electromojado que consiste en que su superficie puede ser modificada de hidrofóbica a hidrofílica por un cambio en el potencial aplicado durante su elaboración [Föll, 2006].

Existen pocos procedimientos para la síntesis del PGe [Stein, 2006] y éstos han sido cambiantes debido al enlace fuertemente covalente presente en el Ge y a la necesidad de altas temperaturas para promover su cristalización.

Entre los procesos de fabricación de películas delgadas de PGe se encuentran la anodización y grabado electroquímico, proceso spark e inducción de deposición de alta calidad bajo la presión de vapor químico de plasma de acoplamiento (ICPCVD) [Jing, 2009]. Las técnicas de grabado y vapor-deposición han sido utilizados para la formación de películas con estructuras porosas un tanto aleatorias [Stein, 2006].

La formación del PGe no ha sido investigada intensivamente como en el PSi. Choi y Buriak produjeron primero PGe cambiando el grabado anódico por catódico. El ácido clorhídrico (HCl) fue usado como electrolito con una concentración de 70% en peso y una densidad de corriente de grabado muy alta, excediendo los  $300 \text{ mA/cm}^2$  [Choi, 2000]. Flamand del IMEC en Bélgica estudió la formación del PGe por el proceso de lift-off o de despegue en el cual se usa HF como electrolito. Obtuvo macroporos y una película porosa la cual no era mecánicamente estable por lo cual lift-off no era posible bajo estas condiciones de grabado [Flamand, 2005]. Por otro lado, en la Universidad Christian-Albrechts de Kiel, Alemania investigaron la formación de poros en el germanio por grabado electroquímico enfocándose en la formación de macroporos y nanoalambres, como lo muestra la figura 1.18 [Langa, 2005].

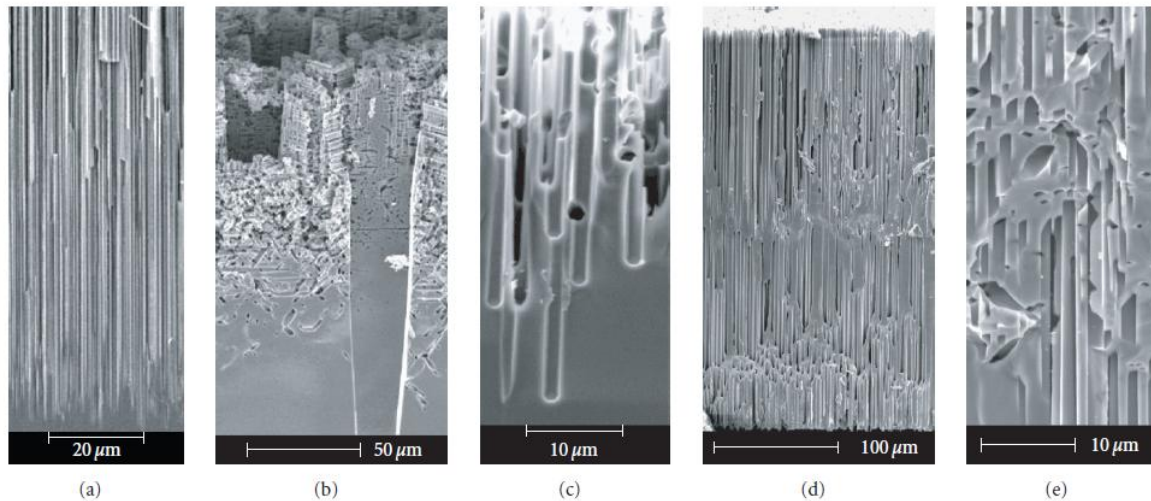


Figura 1.18. Poros en Ge. a)Macroporos, b)una mezcla de diferentes tipos de poros, c) Macroporos , d) Membrana de Ge, e) Parte superior de la membrana.

Recientemente se ha investigado la porosidad y el reordenamiento de las capas porosas bajo diferente tiempo de recocido y diferentes atmósferas. La reorganización depende fuertemente de la porosidad: las capas porosas con porosidad por debajo del 30% se compacta y muestra una superficie cerrada mientras que las que exhiben porosidades por encima del 50% colapsan.

La porosidad de una capa está definida como la proporción del volumen de todos los poros en el volumen de una capa sin poros. La porosidad es un parámetro clave, ya que determina la reorganización térmica de la capa porosa durante la etapa de recocido.

En el caso del germanio mesoporoso, la porosidad decrece al aumentar la resistividad específica del material y la concentración electrolítica y con la disminución de la densidad de corriente de grabado.

La figura 1.19 muestra la imagen SEM de una sección transversal de una capa de germanio mesoporoso el cual fue sometido al ácido fluorhídrico acuoso al 50% en peso como electrolito, la densidad de corriente fue de  $10 \text{ mA/cm}^2$  y una tiempo de grabado de 1 hora. La resistividad específica del sustrato es de  $22 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$

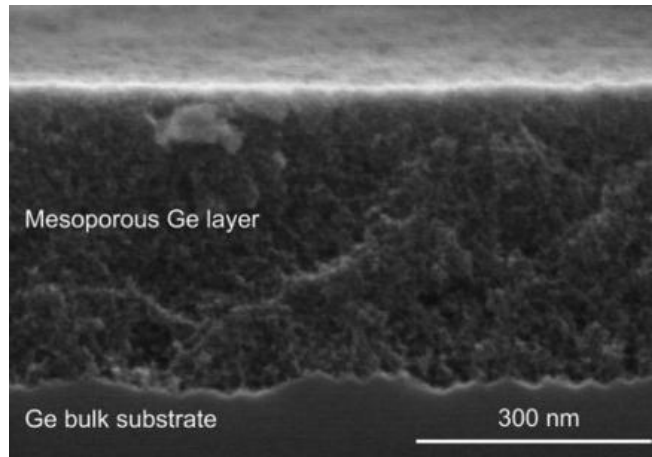


Figura 1.19. Imagen SEM de una muestra de germanio mesoporoso.

La muestra de la figura 1.19 tiene un ancho de  $390 \pm 15$  nm, el diámetro de los poros caen en un rango de 1-40 nm y el diámetro promedio de los poros es de 12.4 nm. La porosidad es de  $52 \pm 4\%$  y es homogénea en el volumen de la capa.

El grabado del germanio y la formación de los poros es lenta en comparación con el silicio, la razón aún no es clara pero es probable que esté relacionada con una formación de óxido intermedio requerido para la formación de mesoporos.

Una distribución homogénea de la porosidad a lo largo de la capa sólo es posible para tiempos cortos de anodización y capas porosas delgadas. Se ha observado que la porosidad no está distribuida homogéneamente en capas con mayor tiempo de grabado (cerca de 10 horas) o con un grosor de la capa que exceda los 900 nm. La porosidad incrementa con la profundidad de los poros y el tiempo de experimentación. Como una consecuencia, la capa porosa presenta un gradiente de porosidad con un pico en la parte inferior de la capa porosa, donde la concentración del electrolito es mínima. Este efecto también ha sido reportado en el silicio.

En el caso de un gran tiempo de grabado electroquímico (más de 10 horas) con una densidad de corriente de grabado electroquímico, el incremento de la porosidad forma cavidades, como lo muestra la figura 1.20.

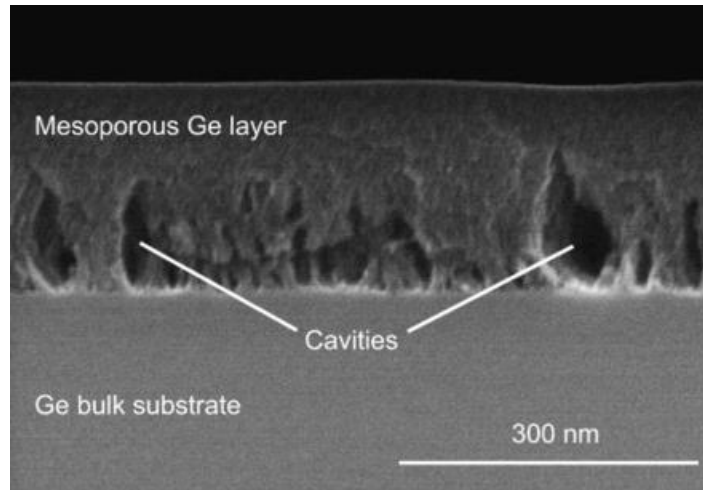


Figura 1.20. Imagen SEM del germanio mesoporoso grabado 22 horas en HF al 50% en peso con una densidad de corriente de grabado de  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ .

La parte inferior de la capa porosa presenta una porosidad incrementada causada por pequeñas concentraciones que conducen a la formación de grandes cavidades.

La mitad superior que se muestra en la figura 1.20, presenta la forma típica de una capa mesoporosa de germanio. La porosidad es de  $32 \pm 4\%$ . La concentración durante la formación del poro es de 50% en peso y la baja densidad de corriente de  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  causa el grabado lento de los poros. La concentración del HF dentro de los poros decrece y es consumida durante el grabado por lo que la porosidad aumenta drásticamente y se forman las cavidades. La porosidad promedio y la región que contiene a las cavidades excede el 70%

La figura 1.21 muestra la imagen SEM de la sección transversal de una capa reorganizada de PGe cuando variamos la porosidad a lo largo de la capa. La capa porosa fue grabada durante 15 horas en HF al 50% en peso con una densidad de corriente de  $1 \text{ mA/cm}^2$ . La resistividad del sustrato es de  $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . El recocido duro 30 min a  $575^\circ\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{H}_2$ . La mitad inferior de la capa de PGe automáticamente separa el sustrato debido al incremento en la porosidad y a la presencia de largas cavidades el inferior de la capa porosa.

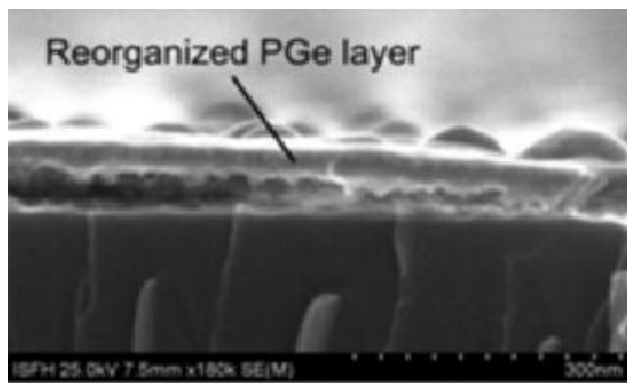


Figura 1.21 . Capa reorganizada de PGe variando la porosidad a lo largo de la capa.

El procedimiento de despegue del Ge es muy diferente al del silicio. El Ge requiere temperaturas de recocido de 400 a 600°C y tiempos de 1 a 15 min mientras que el Si requiere temperaturas que exceden los 1000°C y tiempos que van desde 30 a 60 min [Rojas, 2011]

### 1.7.1 PGe con presencia de óxido.

Casi todos los reportes que se tienen sobre el PGe es con presencia de óxido, ya que al elaborar las muestras de PGe para secar se introducen en un horno a cierta temperatura y durante diferente tiempo. Esta técnica es conocida como recocido térmico.

De forma general, el PGe con presencia de óxido muestra una fotoluminiscencia entre amarillo verdoso a temperatura ambiente con una excitación de 480 nm que disminuye cuando la temperatura aumenta, una fotoluminiscencia de alrededor de 2.2 eV y a altas temperaturas, se muestra una PL azul [Kanemitsu, 1996].

La figura 1.22 muestra las imágenes SEM de películas delgadas de PGe con diferentes tiempos de recocido. La figura 1.22(a) muestra una imagen SEM característica de una película delgada de PGe. La figura 1.22(b)-(d) ilustran la película delgada porosa cocida con 3, 5, 10 min de proceso de cocido, respectivamente. Claramente la estructura porosa inicial desaparece y agrega bultos a la estructura de tipo isla.

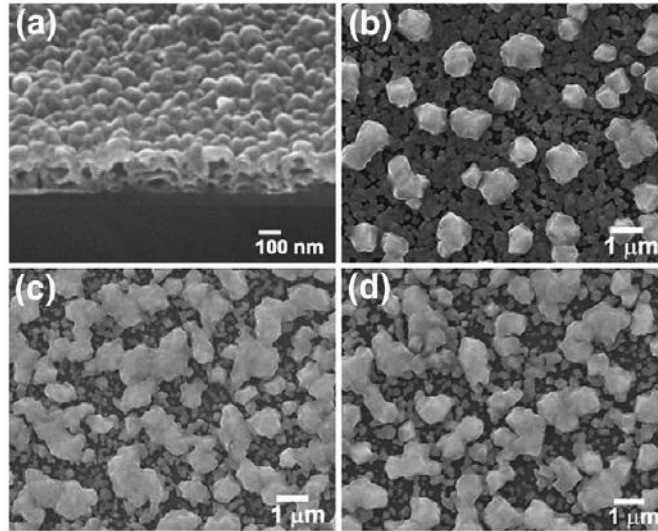


Figura 1.22. Imagen SEM de películas delgadas PGe con presencia de óxido con diferente tiempo de recocido (a)0 min. (b)3 min. (c)5 min. (d)10 min.

Los hechos muestran que no hay pico de difracción de  $\text{GeO}_2$  y esto indica que el óxido de germanio está caracterizado por una estructura amorfa. El óxido de germanio observado fue desarrollado después del crecimiento de la película delgada de PGe [Ko, 2008].

La figura 1.23 presenta la dependencia de la temperatura del espectro para el anodizado y térmicamente oxidado capas de PGe. La intensidad del pico luminiscente para el PGe anodizado es gradualmente incrementado por un factor de 20 como la temperatura decrece de 292 a 18 K, mientras que el pico de energía exhibe un corrimiento al azul de  $\sim 0.13$  eV, que es aproximadamente dos veces tan grande como el aumento de la banda prohibida en el Ge en bulto, como lo muestra la figura 1.23(a). Para la oxidación térmica del PGe la dependencia de la temperatura con la luminiscencia se convierte en débil. Como lo muestra la figura 1.23(b), el PGe oxidado a  $600^\circ\text{C}$  por 180 min muestra un corrimiento al azul de  $\sim 0.06$  eV en la energía del pico de PL y un incremento monótono por un factor de 1.8 en la intensidad del pico de PL cuando la temperatura decrece por debajo de 18K. La baja dependencia de la temperatura de la luminiscencia para el PGe oxidado térmicamente debe ser atribuido a la mejora en el confinamiento de los portadores de carga por la formación de  $\text{GeO}_2$  [Miyazaki, 1995].

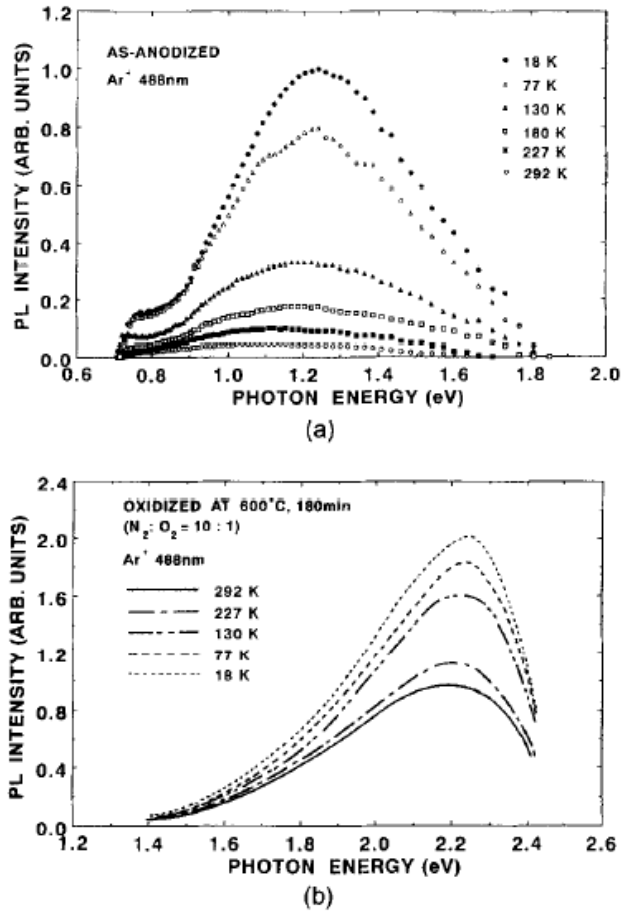


Fig. 1.23. Dependencia de la temperatura del espectro luminiscente para capas de PGe (a) anodizadas y (b) térmicamente oxidadas. El tiempo de oxidación es de 180 min.

La figura 1.24 presenta imagen SEM de películas de  $\text{GeO}_2$ : inicial (a, b) y cocido por 5 min (c, d) y cocido por 120 min (e, f) en una atmosfera de  $\text{H}_2$ . Las figuras 1.24(a) y 1.24(b) revelan que la deposición en fase líquida de la película de  $\text{GeO}_2$  es compacto y tiene una superficie áspera. El cocido por 5 min produce pequeños y numerosos poros (fig. 1.24(c)). La imagen trasversal de la película (ver figura 1.24(d)) revela que los poros fueron formados en la capa superficial y así la reducción del  $\text{GeO}_2$  comienza en la parte superior de la película. Una película con una estructura interconectada como de esponja y una ventana del tamaño de alrededor de 500 nm por 1  $\mu\text{m}$  en la parte superior de la superficie de la capa (cerca de 3  $\mu\text{m}$  de espesor) fue producida después de un cocido de 120 min (ver figuras 1.24(c) y (f)). La película tiene un espesor de 12  $\mu\text{m}$ . Su parte inferior es más gruesa (cerca de 9  $\mu\text{m}$ ) y es más

denso que lo alto de la superficie de la capa, resultando en una buena adhesión del sustrato.

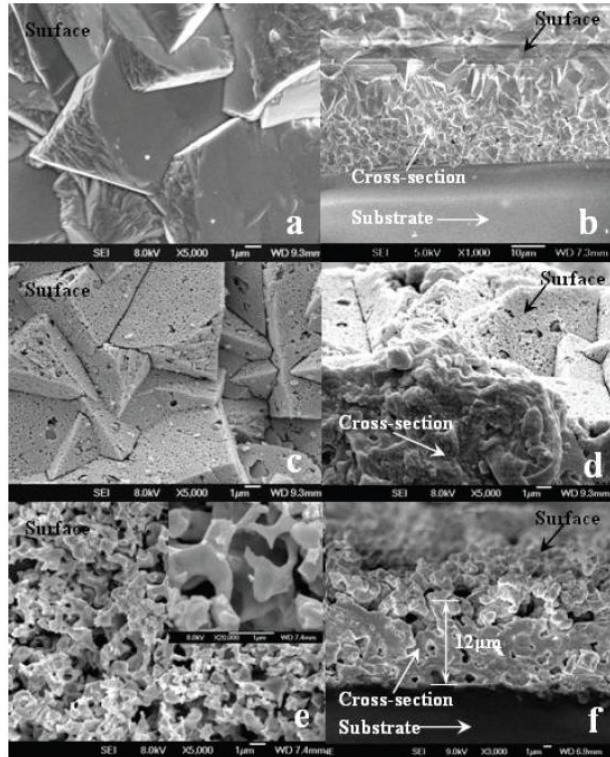


Fig. 1.24 Imágenes SEM de la deposición en fase líquida (LPD) de la película de  $\text{GeO}_2$  antes (a, b) y después del cocido por 5 (c, d) y 120 min (e, f) en una atmósfera de  $\text{H}_2$ .

La reducción de  $\text{GeO}_2$  progresó de lo alto a lo bajo de la película y el vapor de agua producido dentro continua penetrando la película. Probablemente, esto genera porosidad, especialmente en las capas superiores.

La figura 1.25 despliega la imagen típica HRTEM del margen de la red, así como las transformadas rápidas de Fourier, patrones de la parte baja (fig 1.25(a)) y lo alto de la superficie de la capa (fig 1.25(b)) de las películas de  $\text{GeO}_2$  cocidas por 120 min. Figuras 1.25 (a) y (b) revelan el grado de cristalinidad en la parte baja es más alta que en la parte alta de la película. Alguna pequeña región amorfa en la figura 1.25(a) implica que el fondo no cristaliza completamente. Figura 1.25(b) revela que una pequeña cristalización existe en lo alto de la superficie de la capa.



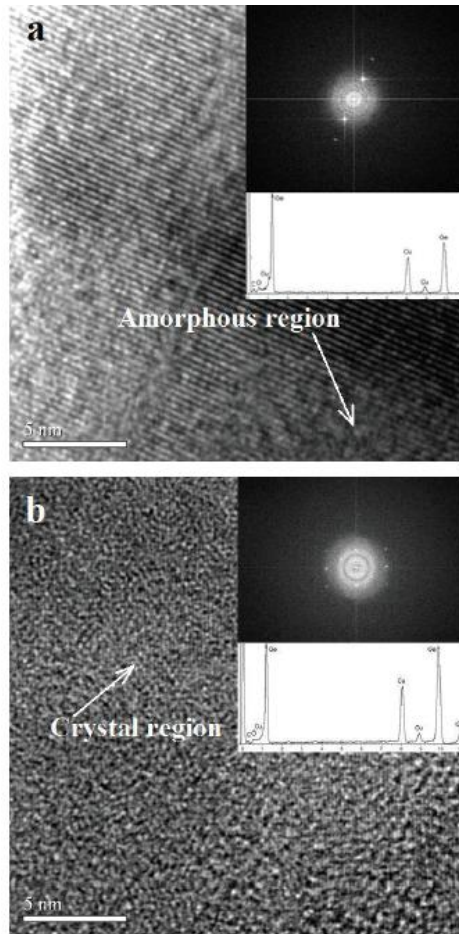


Fig. 1.25. Imágenes HRTEM del fondo (a) y de lo alto de la superficie de la capa (b) de una película de  $\text{GeO}_2$  cocida por 120 min. Dentro están los patrones FFT y el espectro de energía dispersiva de rayos X.

Para investigar las propiedades físicas se utilizan modelos cuánticos que serán estudiados en el siguiente capítulo.

# Capítulo II

## Modelos Cuánticos

### 2.1 Introducción

Una forma de investigar las propiedades físicas de los sistemas de muchas partículas, puede ser por medio de la descripción del comportamiento estacionario de estos sistemas, el cual se determina mediante la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, en donde la función de onda del sistema de  $N$  partículas dependerá de  $4N$  variables, tres espaciales y una de espín. El problema está en encontrar la solución analítica ya que es imposible cuando el número de partículas del sistema es de  $N > 2$ . Por tal razón, se recurre a aproximaciones de gran interés para los físicos y químicos como son los métodos *semi-empíricos* y los de *primeros principios*.

La ecuación de Schrödinger describe el movimiento de los electrones y los núcleos en un sistema molecular de *primeros principios*. Esta ecuación, si se considera independiente del tiempo, puede ser escrita como

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (2.1)$$

donde  $\Psi$  es la eigenfunción del operador Hamiltoniano ( $H$ ).

De acuerdo con esta descripción, el estado cuántico  $E_n$  (eigenvalor) para un conjunto discreto, corresponde a la eigenfunción  $\varphi_n$ . La ecuación de Schrödinger describe entonces la distribución de probabilidad espacial correspondiente a los estados de energía en un sistema cuántico estacionario [Schlick, 2010].

Hoy en día, no es posible calcular las propiedades físicas de un sólido real sin considerar aproximaciones, ya que éste contiene más de  $10^{23}$  moléculas, por lo que hay que acudir a aproximaciones que nos permitan

resolver los sistemas con la menor pérdida de información, como lo es la teoría del funcional de la densidad (DFT)

La DFT, aplicada a sistemas electrónicos es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Un antecedente a esta teoría es el formalismo planteado por Hartree-Fock, el cual se basa en una función de onda multielectrónica. Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma aproximada el comportamiento de sistemas pequeños, su capacidad de predicción se ve muy limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o analíticamente, por lo que la DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de ondas. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de onda de un sistema de  $N$  electrones depende de  $N$  variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de tres variables.

Originalmente la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born-Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo para calcular estados excitados [Fiolhais, 2003]. A continuación se dará una descripción de los formalismos utilizados en esta teoría.

## **2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer.**

Si suponemos que los núcleos y los electrones son masas puntuales y despreciamos las interacciones espín-orbita y otras interacciones relativistas, entonces el Hamiltoniano molecular es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  denotan los núcleos, e  $i$  y  $j$  denotan los electrones. El primer término de la ecuación (2.2) es el operador de energía cinética de los núcleos. El segundo término es el operador de energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, siendo  $r_{\alpha\beta}$  la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$ , cuyos números atómicos son  $Z_{\alpha}$  y  $Z_{\beta}$ . El cuarto término es la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos, siendo  $r_{i\alpha}$  la distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $\alpha$ . El último término es la energía potencial de las repulsiones entre los electrones, siendo  $r_{ij}$  la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ . El nivel cero de energía potencial en la ecuación (2.2) corresponde a situar todas las cargas (electrones y núcleos) infinitamente separadas unas de otras [Levine, 2001].

El Hamiltoniano de muchas partículas (2.2) no puede ser resuelto de forma directa, sino hay que hacer aproximaciones. La primera aproximación es separar a los electrones en dos grupos: los electrones de valencia y los electrones internos. Los electrones internos están en los orbitales llenos, por ejemplo, los electrones correspondientes a los niveles  $1s^2$ ,  $2s^2$  y  $2p^6$  para el caso del Si, están localizados principalmente alrededor del núcleo, por lo que pueden ser incluidos junto con él de manera que también son llamados ion interno. Los electrones de valencia están en capas a medio llenar y en el caso del Si incluye a los electrones de los niveles  $3s$  y  $3p$  [Yu, 2001].

Otra de las aproximaciones es la de Born-Oppenheimer, en la cual el movimiento de los electrones es separado de los núcleos [Schlick, 2010]. Ellos se basaron en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones:  $m_{\alpha} \gg m_e$ . Por tanto, los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos y, en buena aproximación, se puede considerar que los núcleos están fijos mientras los electrones llevan a cabo su movimiento.

De esta forma, si consideramos fijos a los núcleos, podemos omitir los términos de energía cinética nuclear de la ecuación (2.2) para obtener la ecuación de movimiento electrónico:

$$(H_{el} - V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el} \quad (2.3)$$

donde el Hamiltoniano puramente electrónico  $H_{el}$  es

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

El Hamiltoniano electrónico incluyendo la repulsión nuclear es  $H_{el} + V_{NN}$ . El término de repulsión nuclear viene dado por

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.5)$$

La energía  $U$  en la ecuación (2.3) es la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear. Las distancias internucleares  $r_{\alpha\beta}$  en la ecuación (2.5) no son variables, sino que se fija cada una de ellas a algún valor constante.

Desde luego, hay un número infinito de posibles configuraciones nucleares y para cada una de ellas podemos resolver la ecuación de Schrödinger electrónica (2.3), con el fin de obtener un conjunto de funciones de onda y sus correspondientes energías electrónicas; cada miembro de este conjunto corresponde a un estado electrónico diferente. De esta forma, las funciones de onda y las energías dependen paraméricamente de la configuración nuclear:

$$\Psi_{el} = \Psi_{el,n}(q_i; q_\alpha) \quad \text{y} \quad U = U_n(q_\alpha) \quad (2.6)$$

donde  $n$  simboliza los números cuánticos electrónicos.

Las variables en la ecuación de Schrödinger (2.3) son las coordenadas electrónicas. La cantidad  $V_{NN}$  es independiente de esas coordenadas y es una

constante para la configuración dada. Por tanto, si  $V_{NN}$  se omite en la ecuación (2.3) obtenemos

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (2.7)$$

donde la energía electrónica está dada por

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (2.8)$$

Por tanto, podemos omitir la repulsión internuclear de la ecuación electrónica de Schrödinger.

Suponiendo que hemos resuelto la ecuación de Schrödinger electrónica, vamos a considerar los movimientos nucleares. De acuerdo con nuestra descripción, los electrones se mueven más rápidamente que los núcleos. Cuando los núcleos cambian ligeramente su configuración (digamos de  $q'_\alpha$  a  $q''_\alpha$ ), los electrones se ajustan inmediatamente, pasando la función de onda electrónica de  $\Psi_{el}(q_i; q'_\alpha)$  a  $\Psi_{el}(q_i; q''_\alpha)$  y la energía electrónica de  $U = U(q'_\alpha)$  a  $U(q''_\alpha)$ . Así, conforme los núcleos se mueven, la energía electrónica varía suavemente según una función de los parámetros que definen la configuración nuclear y  $U(q_\alpha)$  llega a ser la energía potencial para el movimiento nuclear. Los electrones actúan como un muelle que conecta a los núcleos; conforme cambia la distancia nuclear, cambia la energía almacenada en el muelle. Por tanto la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear es

$$H_N\Psi_N = E\Psi_N \quad (2.9)$$

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (2.10)$$

Las variables en la ecuación de Schrödinger nuclear son las coordenadas nucleares, simbolizadas por  $q_\alpha$ . El valor propio de la energía  $E$  en la ecuación (2.9) es la energía total de la molécula, ya que el Hamiltoniano (2.10) incluye los operadores para ambas energías: nuclear y electrónica.  $E$  es una cantidad y no depende de ninguna coordenada. Hay que notar que para cada estado electrónico debemos resolver una ecuación de Schrödinger nuclear diferente, ya que  $U$  es distinta para cada estado.

El tratamiento matemático de Born y Oppenheimer indica que la verdadera función de onda molecular se aproxima adecuadamente mediante

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \Psi_{el}(q_i; q_\alpha) \Psi_N(q_\alpha) \quad \text{Si } \sqrt{m_e/m_\alpha} \ll 1 \quad (2.11)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer introduce poco error para el estado electrónico fundamental de las moléculas diatómicas [Levine, 2001].

### 2.3 Aproximación de Hartree-Fock

Para átomos con números atómicos más elevados, el mejor procedimiento para obtener una buena función de onda consiste en determinar en primer lugar, una función de onda aproximada empleando el método de Hartree-Fock. El método de Hartree-Fock es el punto de partida para utilizar orbitales atómicos en sistemas polieletrónicos.

El operador Hamiltoniano para un átomo con  $n$  electrones es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.12)$$

donde hemos hecho uso de la aproximación de Born- Oppenheimer. La primera suma en la ecuación (2.12) contiene los operadores de energía cinética

para los  $n$  electrones. La segunda suma es la energía potencial para las atracciones entre los electrones y el núcleo de carga  $Ze'$  (para un átomo neutro  $Z=n$ ). La última suma es la energía potencial para las repulsiones interelectrónicas con la restricción  $j>i$  que evita contar dos veces la misma repulsión interelectrónica, y excluye los términos del tipo  $e^2/r_{ii}$  [Levine, 2001].

Supongamos ahora que la función de onda  $\Psi$  es aproximada como un producto antisimétrico de  $N$  orbitales ortonormales  $\psi_i(x)$ , cada uno de ellos es un producto de un orbital espacial  $\phi_k(r)$  y una función de espín  $\sigma(s)=\alpha(s)$  o  $\beta(s)$ , el determinante de Slater:

$$\Psi_{HF} = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_n(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_n) & \psi_2(x_n) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

La aproximación de Hartree-Fock es el método por el cual se encuentran los orbitales ortonormales  $\psi_i$  que minimizan a  $E[\Psi]$

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.14)$$

La integral de normalización  $\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle$  es igual a 1 y el valor de expectación de la energía es encontrado por la formula

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.15)$$

donde



$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (2.16)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.17)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.18)$$

Estas integrales son todas reales y  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ . Las integrales  $J_{ij}$  son llamadas integrales de Coulomb y las  $K_{ij}$  son llamadas integrales de intercambio. Cabe destacar que

$$J_{ii} = K_{ii} \quad (2.19)$$

ésta es la razón de que la doble suma en (2.15) pueda incluir los términos  $i=j$ .

La minimización de (2.15) está sujeta a las condiciones de ortonormalidad

$$\int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (2.20)$$

Ahora las ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock

$$F\psi_i(x) = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \psi_j(x) \quad (2.21)$$

donde  $F$  es el operador de Fock y es el Hamiltoniano de Hartree-Fock efectivo. El valor propio  $\varepsilon_{ij}$  es la energía de espín-orbital  $i$ .  $F$  está dado por

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v + g \quad (2.22)$$

en el cual el operador de Coulomb-intercambio  $g(x_1)$  está dado por

$$g = j - k \quad (2.23)$$

siendo

$$j(x_1)f(x_1) = \sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(x_2)\psi_k(x_2) \frac{1}{r_{12}} f(x_1) dx_2 \quad (2.24)$$

y

$$k(x_1)f(x_1) = \sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(x_2)f(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(x_1) dx_2 \quad (2.25)$$

con  $f(x_1)$  una función arbitraria. La matriz  $\varepsilon_{ij}$  en la ecuación (2.21) consiste en los multiplicadores de Lagrange del proceso de minimización.

Multiplicando (2.21) por  $\psi_i^*$  e integrando se obtiene la fórmula para las energías de los orbitales

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ii} = \langle \psi_i | F | \psi_i \rangle = H_i + \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.26)$$

sumando sobre  $i$  y comparando con (2.15) encontramos que

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - V_{ee} \quad (2.27)$$

donde el símbolo  $V_{ee}$  representa la energía total de repulsión electrón-electrón

$$V_{ee} = \int \Psi_{HF}^*(x^n) \left( \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_{HF}(x^n) dx^n = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.28)$$

Este método es conocido como método no estricto de Hartree-Fock de centro abierto. A las partes espaciales de los orbitales de espín con  $\alpha$ -spin se les permite ser diferentes a las partes espaciales de los orbitales de espín con  $\beta$ -spin, incluso dentro de un solo par de electrones. Hay que notar que la ortogonalidad entre todos los orbitales con  $\alpha$ -spin y todos los orbitales con  $\beta$ -spin es aun preservada [Parr, 1989].

## 2.4 Principio Variacional.

Comencemos ahora el estudio de los métodos aproximados necesarios para tratar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de sistemas que contienen partículas que interaccionan entre sí. En esta sección estudiamos el método de variaciones, que nos permite tener una aproximación a la energía del estado fundamental del sistema sin resolver la ecuación de Schrödinger. El método de variaciones está basado en el siguiente teorema:

*“Dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano  $H$  es independiente del tiempo y cuyo valor propio de la energía más bajo es  $E_1$ , si  $\Psi$  es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, entonces  $\int \Psi^* H \Psi dr \geq E_1$  (2.29) si  $\Psi$  está normalizada”*

El teorema de variaciones nos permite calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema [Levine, 2001]. Una minimización

completa del funcional  $E[\Psi]$  con respecto a las funciones de onda de  $n$ -electrones permitidas dará el estado base  $\Psi_0$  y la energía  $E[\Psi_0] = E_0$  esto es

$$E_0 = \min E[\Psi] \quad (2.30)$$

Para demostrar el teorema desarrollamos  $\Psi$  en términos del conjunto de funciones propias ortonormales y completo de  $H$ , es decir, las funciones propias estacionarias  $\psi_k$ :

$$\Psi = \sum_k a_k \psi_k \quad (2.31)$$

donde

$$H\psi_k = E_k \psi_k \quad (2.32)$$

Se observa que en el desarrollo (2.31) requiere que  $\Psi$  cumpla las mismas condiciones límite que las funciones  $\psi_k$ . Sustituyendo la ecuación (2.31) en (2.29) obtenemos:

$$\int \Psi^* H \Psi dr = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* H \sum_j a_j \psi_j dr = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j H \psi_j dr \quad (2.33)$$

Usando la ecuación de valores propios (2.32) y suponiendo que es válido el intercambio entre la integral y las sumas infinitas nos queda:

$$\int \Psi^* H \Psi dr = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j E_j \psi_j dr = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \int \psi_k^* \psi_j dr = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \delta_{kj} \quad (2.34)$$

donde se ha usado la condición de ortonormalidad de las funciones propias  $\psi_k$ . Realizamos la suma sobre  $j$  y la delta de Kronecker anula todos los términos salvo aquel para el que  $j=k$  dando

$$\int \Psi^* H \Psi dr = \sum_k a_k^* a_k E_k = \sum_k |a_k|^2 E_k \quad (2.35)$$

Como  $E_1$  es el valor propio de la energía más bajo de  $H$ , tenemos  $E_k \geq E_1$ . Además  $|a_k|^2$  siempre es no negativo, así que podemos multiplicar la desigualdad por  $|a_k|^2$  sin que cambie el signo desigual, obteniendo  $|a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_1$ . Por tanto  $\sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1$  y utilizando la ecuación (2.35) obtenemos

$$\int \Psi^* H \Psi dr = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1 = E_1 \sum_k |a_k|^2 \quad (2.36)$$

Puesto que  $\Psi$  está normalizada, tenemos que  $\int \Psi^* \Psi dr = 1$ . Sustituyendo 2.31 en la condición de normalización, nos queda

$$\begin{aligned} 1 = \int \Psi^* \Psi dr &= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \psi_j dr = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \int \psi_k^* \psi_j dr = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \delta_{kj} \\ &= \sum_k |a_k|^2 \end{aligned} \quad (2.37)$$

El uso de  $\sum_k |a_k|^2 = 1$  en la ecuación (2.36) nos da

$$\int \Psi^* H \Psi dr \geq E_1 \quad \text{si } \Psi \text{ está normalizada} \quad (2.38)$$

que es el teorema de variaciones.

Supongamos que tenemos una función  $\Psi$  que no está normalizada. Para aplicar el teorema de variaciones, multiplicaremos a  $\Psi$  por una constante de normalización  $A$ , de tal modo que  $A\Psi$  esté normalizada. Reemplazando  $\Psi$  por  $A\Psi$  en la ecuación (2.38) obtenemos:

$$|A|^2 \int \Psi^* H \Psi dr \geq E_1 \quad (2.39)$$

La constante  $A$  se determina por medio de  $\int (A\Psi)^* A\Psi dr = |A|^2 \int \Psi^* \Psi dr = 1$ . Nos queda así que  $|A|^2 = 1 / \int \Psi^* \Psi dr$  y la ecuación (2.39) se transforma en

$$\frac{\int \Psi^* H \Psi dr}{\int \Psi^* \Psi dr} \geq E_1 \quad (2.40)$$

donde  $\Psi$  es cualquier función (no necesariamente normalizada) que se comporte bien y que satisfaga las condiciones límite del problema. La función  $\Psi$  se llama función variacional de prueba y la integral (2.29) [o el cociente de integrales en la ecuación (2.40)] se denomina integral variacional. Para obtener una buena aproximación a la energía del estado fundamental  $E_1$  utilizamos diferentes funciones variacionales de prueba y buscamos aquella que proporcione el valor más bajo de la integral variacional. De acuerdo con la ecuación (2.29) cuanto más bajo sea el valor de la integral variacional, mejor será la aproximación que obtengamos para  $E_1$  [Levine, 2001].

En resumen: para un sistema de  $N$  electrones y un potencial nuclear dado  $v(r)$ , la ecuación (2.39) define un procedimiento para ir de  $N$  y  $v(r)$  a la función de onda del estado base  $\Psi$  a través de los valores de expectación para la energía del estado base  $E[N, v]$  y otras propiedades de interés. Decimos que  $E$  es un funcional de  $N$  y  $v(r)$  [Parr, 1989].

## 2.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

Sabemos que a raíz de la búsqueda de nuevos métodos que mejoren los cálculos de la estructura electrónica (es decir, el problema central es encontrar eigenfunciones de la ecuación de Schrödinger dentro de una celda unitaria) surge en la década de los 60's la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) en su aproximación LDA (Local Density Approximation) desarrollada por Walter Kohn et al. Como una buena aproximación para el cálculo de la estructura electrónica en una forma *ab-initio*.

En dicha teoría original de 1964-1965 de Hohenberg-Kohn-Sham se considera electrones encerrados en una caja que se mueven bajo la influencia de un potencial externo  $v(r)$  y bajo la repulsión de Coulomb, entonces el Hamiltoniano en el estado base no-magnético y no-degenerado toma la forma:

$$H = T + V + U \quad (2.41)$$

donde  $T = -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2$ ,  $V = v(r)$  que son la energía cinética y potencial externo debido al núcleo del material y  $U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$  que es la interacción electrónica.

El punto central de dicha teoría DFT radica en el primer teorema de Hohenberg-Kohn (HK) [Anota, 2005]:

*" El potencial externo  $v(r)$  es, salvo una constante, un funcional único de  $n(r)$  y por lo tanto, como a su vez  $v(r)$  fija a  $H$ , vemos que todas las partículas del estado fundamental es un único funcional de  $n(r)$ ."*

donde  $n(r)$  es la densidad electrónica y es la cantidad fundamental de la DFT. Está definida como:

$$n(r) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.42)$$

$n(r)$  representa la probabilidad de encontrar cualquiera de los  $N$  electrones dentro del volumen elemental  $dr$ .

La prueba del teorema es por reducción al absurdo. Asumimos que existe otro potencia  $v'(r)$  con un estado base  $\Psi'$  que da lugar a la misma densidad  $n(r)$ . Es claro que  $\Psi'$  no puede ser igual a  $\Psi$  ya que satisfacen diferentes ecuaciones de Schrödinger (a menos que  $v'(r) - v(r) = \text{constante}$ ). Si denotamos el Hamiltoniano y la energía del estado base asociados con  $\Psi$  y  $\Psi'$  por  $H$ ,  $H'$  y  $E$ ,  $E'$  respectivamente, tenemos por la propiedad del estado base

$$E' = (\Psi'^* H' \Psi') < (\Psi^* H \Psi) = (\Psi'^* (H + v' - v) \Psi) \quad (2.43)$$

entonces

$$E' < E + \int [v'(r) - v(r)] n(r) dr \quad (2.44)$$

Intercambiando las cantidades primadas y sin primar tenemos exactamente la misma forma

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)] n(r) dr \quad (2.45)$$

sumando las ecuaciones (2.44) y (2.45) llegamos a una inconsistencia

$$E + E' < E + E' \quad (2.46)$$



Entonces,  $v(r)$  es (salvo una constante) un único funcional de  $n(r)$  ya que, a su vez,  $v(r)$  fija a  $H$  y podemos observar que el estado base de muchas partículas es un único funcional de  $n(r)$  [Hohenberg, 1964].

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn, que en sí es un principio variacional, se puede enunciar diciendo que fijado el potencial externo  $v(r)$ , variamos  $n(r)$ , para el cual  $E[n(r)]$  tomará un valor mínimo,  $E_{\min}$ , para una determinada función  $n_{\min}(r)$ .

Entonces definimos

$$F[n(r)] = (\Psi^*(T+U)\Psi) \quad (2.47)$$

donde  $F[n(r)]$  es un funcional universal válido para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo.

Para un potencial dado  $v(r)$ , el funcional de energía

$$E_v[n] = \int v(r)n(r)dr + F[n] \quad (2.48)$$

para la  $n(r)$  correcta,  $E_v[n]$  es igual a la energía del estado base  $E$ .

Ahora debemos mostrar que  $E_v[n]$  asume su valor mínimo para la  $n(r)$  correcta, si las funciones admisibles están restringidas por la condición

$$N[n] = \int n(r)dr = N \quad (2.49)$$

Es bien conocido que para un sistema de  $N$  partículas, el funcional de energía de  $\Psi'$

$$E_v[\Psi^*] = (\Psi^* V \Psi') + (\Psi^* (T + U) \Psi') \quad (2.50)$$

tiene un mínimo en el estado base  $\Psi$  correcto, relativo a variaciones de  $\Psi'$  en la cual el número de partículas es mantenido constante. En particular, sea  $\Psi'$  el estado base asociado con un diferente potencial externo  $v'(r)$ , entonces por la ecuación (2.50) y (2.47) se obtiene

$$E_v[\Psi'] = \int v(r)n'(r)dr + F[n'] > E_v[\Psi] = \int v(r)n(r)dr + F[n] \quad (2.51)$$

y la propiedad mínima de la ecuación (2.48) es establecida relativa a todas las funciones de densidades  $n'(r)$  asociadas con algún otro potencial externo  $v'(r)$ .

Si  $F[n]$  fuera un funcional conocido y simple de  $n(r)$ , el problema de determinar la energía del estado base y la densidad en un potencial externo dado serían bastante fácil ya que requiere solamente la minimización de un funcional de densidad en tres dimensiones. La mayor parte de la complejidad de los problemas de muchos electrones está asociada con la determinación del funcional universal  $F[n]$  [Hohenberg, 1964].

Una ventaja de esta representación es que si se realizan aproximaciones sencillas se puede obtener la aproximación Thomas-Fermi de la energía. Entonces la funcional  $F[n(r)]$  puede ser escrita como

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] \quad (2.52)$$

donde  $T_s[n(r)]$  es la energía del estado base (índice s) de un sistema que no interactúa con densidad  $n(r)$ , el segundo término representa la interacción entre densidades electrónicas y el último término es la energía de intercambio-correlación, la cual representa una parte central en dicha teoría [Anota, 2005]. Si no se toma en cuenta el término  $E_{xc}$  se obtiene la aproximación de Hartree.

La DFT era muy popular para cálculos en física del estado sólido desde los años 1970. Sin embargo, se consideraba que no era lo bastante precisa para la química cuántica hasta los años 1990, cuando se refinaron en gran medida las aproximaciones usadas en la teoría. Ahora la DFT es un método fundamental para los cálculos de estructura electrónica en ambos campos.

## 2.6 Ecuaciones de Kohn-Sham (KS)

Para tratar el funcional universal  $F[n(r)]$  se propone una primera aproximación la cual permite un esquema análogo al de Hartree pero contiene la mayor parte de los efectos de intercambio y correlación.

Reescribimos la ecuación (2.52) como

$$F[n(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} dr dr' + G[n] \quad (2.53)$$

donde

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (2.54)$$

Para una  $n(r)$  arbitraria no se puede dar una expresión exacta y sencilla de  $E_{xc}[n]$ . Sin embargo, si  $n(r)$  está variando suficientemente lento, se puede mostrar que

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (2.55)$$

donde  $\varepsilon_{xc}(n)$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones uniforme de densidad  $n$ . La única aproximación consiste en asumir que (2.55) constituye una representación adecuada de los efectos de intercambio y correlación en el sistema bajo esta consideración. La energía  $\varepsilon_{xc}$  es conocida de teorías del gas de electrones homogéneo.

De la propiedad estacionaria de la ecuación (2.51) y sujeta a la siguiente condición

$$\int \delta n(r) dr = 0 \quad (2.56)$$

obtenemos la ecuación

$$\int \delta n(r) \left( \varphi(r) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \mu_{xc}(n(r)) \right) dr = 0 \quad (2.57)$$

aquí

$$\varphi(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (2.58)$$

y

$$\mu_{xc}(n) = \frac{d(n\varepsilon_{xc}(n))}{dn} \quad (2.59)$$

siendo  $\mu_{xc}(n)$  la contribución de intercambio y correlación del potencial químico de un gas uniforme de densidad  $n$ .

Las ecuaciones (2.56) y (2.57) son precisamente las mismas que las que se obtienen cuando se aplica a un sistema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial del tipo  $\varphi(r) + \mu_{xc}(n(r))$ . Por lo tanto, para  $\varphi$  y  $\mu$

dado, se obtiene la densidad  $n(r)$  la cual satisface estas ecuaciones resolviendo la ecuación de Schrödinger de una partícula

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(r) + \mu_{xc}(n(r))] \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.60)$$

y ajustando

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.61)$$

donde  $N$  es el número de electrones.

Las ecuaciones de la (2.58) a la (2.61) tienen que ser autoconsistentes: comienza con una supuesta  $n(r)$ , construye  $\varphi(r)$  de la ecuación (2.58) y  $\mu_{xc}$  de la ecuación (2.59) y busca una nueva  $n(r)$  de (2.60) y (2.61). La energía está dada por

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r) [\varepsilon_{xc}(n(r)) - \mu_{xc}(n(r))] dr \quad (2.62)$$

Es posible, formalmente, reemplazar el problema de muchos cuerpos por un conjunto exactamente equivalente de ecuaciones autoconsistente de un electrón. Esto se logra sencillamente usando la expresión (2.54) [sin la aproximación (2.55)] en el principio variacional de la energía. Esto permite un conjunto de ecuaciones, análogo a las ecuaciones (2.56)-(2.61), pero reemplazando  $\mu_{xc}(n)$  por un potencial efectivo de una partícula  $[v_{xc}(r)]$ , definido formalmente como

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2.63)$$

Desde luego, una forma explícita de  $v_{xc}$  puede ser obtenida solamente si el funcional  $E_{xc}[n]$ , el cual incluye todo los efectos de muchos cuerpos, es conocido. Este potencial efectivo reproducirá la densidad y la energía total está dada por [Kohn, 1965]

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(r)n(r)dr \quad (2.64)$$

La aproximación usual para el funcional de intercambio-correlación se tiene por medio de la aproximación LDA

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] = \int \varepsilon_{xc}(n(r))n(r)dr \quad (2.65)$$

donde  $\varepsilon_{xc}(n)$  es la energía de intercambio-correlación por partícula (electrón) de un gas de electrones uniforme interactuando cuya densidad local es  $n(r)$  del sistema de electrones inhomogeneo. Dicha funcional de energía se considera una buena aproximación si la densidad es una función de la posición que varía suavemente [Anota, 2005]. El primer paso lógico para ir más allá de la LDA es el uso no sólo de la información acerca de la densidad  $n(r)$  en un punto  $r$ , sino que también consideramos la densidad con información del gradiente de densidad de carga  $\nabla n(r)$  con el fin de dar cuenta de la falta de homogeneidad de la verdadera densidad de carga electrónica. Podemos escribir la energía de cambio y correlación siguiendo el formalismo denominado Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA).

$$E_{XC}^{GGA}[n_\alpha n_\beta] = \int f(n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta)dr \quad (2.66)$$

Otras aproximaciones que mejoran los cálculos de la estructura electrónica son “Gradient-Expansion Approximation” (GEA), Meta GGA

(dependencia tanto de la densidad como de su gradiente además de la densidad de energía cinética KS), “Average-Density Approximation” (ADA), etc. [Anota, 2005]

## 2.7 Pseudopotenciales (PP)

Como se mencionó anteriormente, los electrones de un sólido pueden ser divididos en dos grupos: electrones internos y electrones de valencia. Por ejemplo, en el Si, los orbitales  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$  están completamente ocupados y forman la capa interna. Las otras capas  $3s$  y  $3p$  están parcialmente llenas. Los electrones en estas capas son llamados los electrones de valencia ya que ellos están involucrados en los enlaces con los átomos de Si vecinos y que al estar en las capas más exteriores del átomo de Si se pueden decir que están cercanamente libres. Estos electrones no son afectados por la carga nuclear como un resultado de la proyección del núcleo a las capas internas llenas [Yu, 2001].

La aproximación en el uso de pseudopotenciales consiste en reemplazar los electrones internos por una carga nuclear efectiva. Al eliminar electrones en el cálculo a *primeros principios* los cálculos computacionales son más rápidos. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [Phillips, 1959].

La carga nuclear efectiva crea una “repulsión efectiva” para los electrones de valencia. Entonces podemos aproximar el potencial fuerte real por un “potencial efectivo” más débil o pseudopotencial para los electrones de valencia. La figura 2.1 muestra cualitativamente como el pseudopotencial en el Si varía con la distancia  $r$  del núcleo.

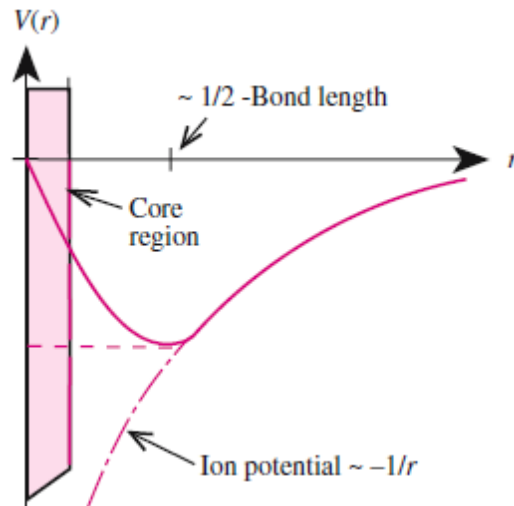


Figura 2.1 Pseudopotencial para el silicio

La aproximación del pseudopotencial se fundamenta en suponer que los orbitales internos permanecen invariables al modificar el potencial externo, siendo sólo los orbitales de valencia los que se adaptan al entorno.

Primero hay que agrupar los electrones internos y el núcleo en una sola entidad de forma que se elimina el tratamiento explícito de estos electrones y solo hay que considerar la interacción del “núcleo” con los electrones de valencia.

Al reemplazar el potencial por un pseudopotencial, las funciones de onda de los electrones de valencia u orbitales de valencia se sustituyen por unas pseudofunciones que se comportan igual que ellos a partir de una cierta distancia del núcleo denominada radio de “núcleo”  $r_c$ , lo que permite reproducir el enlace, y en el interior ( $r < r_c$ ) se comportan de manera suave, sin oscilaciones.

El pseudopotencial debe describir de forma precisa los electrones de valencia y reproducir la densidad electrónica de valencia con exactitud a partir de  $r_c$  [Yu, 2001].

El pseudopotencial de conservación de norma dice que la carga encerrada en  $r_c$  sea la misma para todos los orbitales llenos que para las pseudofunciones de onda [Accelrys Inc, 2011].



Las pseudofunciones de onda deben ser poco oscilantes o suaves para que sean rápidamente convergentes. Para esto se requiere que las funciones que genere el *PP* no presente nodos, es decir, puntos en que el radio sea cero [Yu, 2001].

## 2.8 Modelo de Superceldas

La aproximación de superceldas consiste en que la celda unidad básica se repite periódicamente en la dirección cristalina [100] [Miranda, 2007] y es en esta aproximación donde todos los estudios de sistemas periódicos deben de llevarse a cabo, incluso cuando la periodicidad es superficial.

La principal ventaja de la imposición de condiciones de frontera periódicas está relacionada con el teorema de Bloch, en el cual los estados en un sistema periódico cada función de onda electrónica puede ser escrita como un producto de función periódica y una onda plana:

$$\psi_i(r) = e^{ikR} \psi_i(r) \quad (2.67)$$

La parte periódica,  $\psi$ , puede ser expandida usando una base que consiste en un conjunto discreto de ondas planas cuyos vectores de onda son los vectores de la red recíproca del cristal:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i,G} e^{iGR} \quad (2.68)$$

Por lo tanto, cada función electrónica puede ser escrita como una suma de ondas planas,  $e^{[i(k+G)\cdot R]}$ .

Una de las ventajas es la simplificación de las ecuaciones de KS:

$$\sum \left[ |k+G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G-G') + V_H(G-G') + V_{xc}(G-G') \right] C_{i,k+G'} = \varepsilon_i C_{i,k+G} \quad (2.69)$$

En esta forma, la energía cinética es diagonal y los diferentes potenciales (electrón-ión, Hartree, intercambio-correlación) son descritos en términos de las transformadas de Fourier.

Otra ventaja del conjunto de ondas planas es la facilidad del cálculo de las derivadas del total de la energía con respecto al desplazamiento atómico por lo que la eficiencia del esquema de la optimización de la energía y la dinámica molecular pueden ser implementadas. También es sencillo estudiar y mejorar la convergencia del cálculo del conjunto de ondas planas [Payne, 1992] y enfatiza el efecto de confinamiento cuántico y la deformación de la superficie de la estructura [Huang, 2012]

## 2.9 Ventajas y Desventajas de la DFT.

La principal ventaja de la Teoría del Funcional de la Densidad es que las ecuaciones de esta son mucho más simples de resolver que las ecuaciones de muchos cuerpos de mecánica cuántica u otras aproximaciones, por lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular más propiedades. Por lo general es posible llegar a hacer simulaciones con unos pocos miles de átomos.

El principal problema es que sólo se puede aplicar de forma aproximada, lo que hace que sus resultados sean menos precisos que otros métodos. Además, diferentes aproximaciones a la energía de intercambio y correlación pueden dar resultados diferentes. Aun así, para muchos métodos más sofisticados se utiliza como punto de partida los resultados de DFT.

Los que trabajan con el DFT indican que sus resultados son muy satisfactorios, y que, por su bajo costo computacional, es la única forma de abordar sistemas más allá de cierta complejidad. Sus detractores apuntan a que es un método semiempírico más, y que no es tan fiable como los métodos *ab initio* «clásicos».

En este sentido, existe una controversia sobre si la Teoría del Funcional de la Densidad puede ser considerada o no un método *ab initio*. En general en física se le considera así, debido a que no se requiere ningún tipo de parámetro adicional ni ajuste obtenido de resultados experimentales. En química por el contrario, suele guardarse el término *ab initio* para métodos derivados de la teoría cuántica de muchos cuerpos que por lo general son más precisos, más costosos computacionalmente y cuyo nivel de aproximación puede ser ajustado [Sholl, 2009].

## 2.10 CASTEP

El código CASTEP, desarrollado en la Universidad de Cambridge, dentro de la DFT, es usado para realizar la optimización de la geometría de la supercelda, los cálculos de la estructura de bandas electrónicas y propiedades ópticas [Cruz, 2007] ya que los hace desde *primeros principios* y puede simular un gran rango de propiedades de los materiales como son energéticas, estructura a nivel atómico, propiedades vibracionales, respuesta electrónica, entre otros [Accelrys Inc, 2011].

El primer paso para hacer los cálculos es la optimización de la geometría y después el cálculo de la estructura de bandas electrónicas, la densidad de estados y las propiedades ópticas.

### 2.10.1 Optimización de la geometría.

La optimización de la geometría permite refinar la geometría de un sistema periódico en 3D para obtener una estructura estable o polimorfa. Esto se logra realizando un proceso iterativo en el cual las coordenadas de los átomos y los posibles parámetros de red son ajustados de tal forma que la energía total de la estructura es minimizada [Milman, 2000].

En el código CASTEP, la optimización está basada en reducir la magnitud de las fuerzas y tensiones calculadas hasta que se hacen más pequeñas que la tolerancia de convergencia [Accelrys Inc, 2011].

La principal ventaja de la minimización es la habilidad de realizar la optimización de la celda, incluyendo la optimización de fuerzas externas [Pfrommer, 1997]. El código CASTEP nos permite optimizar tanto los parámetros de red como las coordenadas atómicas [Accelrys Inc, 2011]

### 2.10.2 Propiedades.

El código CASTEP permite calcular propiedades electrónicas, estructurales y vibracionales después de la terminación de la optimización de la geometría en un sistema periódico en 3D.

Las propiedades que pueden ser generadas por CASTEP son:

- Estructuras de bandas.
- Niveles de espectroscopía.
- Densidad de estados.
- Diferencia de densidad de electrones.
- Función de localización de los electrones.
- Propiedades ópticas.
- Orbitales.
- Fonones.
- Espectro Raman.
- Análisis de la población.
- Tensiones.

La estructura de bandas y la densidad de estados son calculadas a partir de los eigenvalores electrónicos calculados de forma no autoconsistente por la banda de valencia y la banda de conducción usando la densidad de carga electrónica y los potenciales generados durante la simulación.

Las propiedades ópticas son calculadas a partir del cálculo de la matriz de transiciones electrónicas entre bandas.

En general, la diferencia en la propagación de una onda electromagnética a través del vacío y en algunos otros materiales puede ser descrita por un índice de refracción complejo:

$$N = n + ik \quad (2.70)$$

En el vacío,  $N$  es real e igual a la unidad. Para materiales transparentes es puramente real, la parte imaginaria comienza a ser significativa para el coeficiente de absorción:

$$\eta = \frac{2k\omega}{c} \quad (2.71)$$

El coeficiente de absorción indica la fracción de la energía perdida por la onda cuando pasa a través del material, esto implica que la intensidad a la distancia  $x$  de la superficie es

$$I(x) = I(0)e^{-2\pi\eta x} \quad (2.72)$$

donde  $I(0)$  es la intensidad de la luz incidente.

El coeficiente de reflexión puede ser obtenido por el caso simple de la incidencia normal sobre un plano de la superficie por la interacción del campo eléctrico y magnético con la superficie:

$$R = \frac{|1 - N^2|}{|1 + N^2|} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.73)$$

Sin embargo, cuando realizamos los cálculos de las propiedades ópticas es común evaluar la constante dieléctrica y expresar otras propiedades en términos de ésta. La constante dieléctrica,  $\varepsilon(\omega)$ , está dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 \quad (2.74)$$

y la relación entre la parte imaginaria y real del índice refractivo y la constante dieléctrica es:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (2.75)$$

CASTEP calcula la parte imaginaria de la constante dieléctrica la cual está dada por:

$$\text{Im}[\varepsilon(\omega)] = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \langle \Psi_k^c | u \cdot r | \Psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad (2.76)$$

donde  $u$  es el vector que define la polarización del campo de la onda incidente.

Las propiedades ópticas son sensibles a 2 valores principalmente:

- Número de las bandas de conducción: Este parámetro define el rango de energía cubierta en el cálculo, y también determina la precisión de la transformada de Kramers-Kroning.  $\varepsilon_2(\omega)$  converge rápidamente con el número de bandas de conducción incluidas.
- Energía de corte: El valor de la energía de corte que fue usado originalmente en el cálculo SFC del estado base de la densidad de electrones es un importante factor que determina la precisión de las propiedades ópticas calculadas. Un conjunto base mayor proporciona

una mayor precisión a la densidad de carga autoconsistente y más libertad variacional cuando buscamos las funciones de onda de los estados no ocupados.

La relativa posición de la banda de conducción a la banda de valencia es errónea cuando se usan los eigenvalores de Kohn-Sham. En un primer intento por solucionar este problema, inherente en la DFT, se permite un cambio rígido de la banda de conducción a la banda de valencia. Este procedimiento de incrementar artificialmente la brecha de energía prohibida es conocido como operador scissor y es importante para el cálculo de las propiedades ópticas.

### 2.10.3 Limitaciones del método.

- Efectos de campo local: El nivel de aproximación usado no toma en cuenta los efectos de campo local producidos de que el campo eléctrico experimentado en un sitio particular en el sistema es proyectado por la polarizabilidad del sistema mismo.
- Cuasipartículas y la banda prohibida DFT: Para el cálculo de las propiedades espectrales es necesario identificar los eigenvalores con energías de las cuasipartículas. Aunque esta no es una conexión formal entre los dos, la similitud entre la ecuación de tipo Schrödinger para las cuasipartículas y las ecuaciones de Kohn-Sham permite que las dos sean identificadas. Para semiconductores, esto ha sido mostrado computacionalmente (por comparación de la estructura de bandas de GW y DFT) ya que la mayoría de la diferencia entre los eigenvalores de Kohn-Sham y las verdaderas energías de excitación puede explicarse por un cambio de la banda de conducción hacia arriba respecto a la banda de valencia. Esto es atribuido a la discontinuidad en el potencial de intercambio-correlación, como el sistema va desde  $N$ -electrones hasta  $(N+1)$ -electrones durante el proceso de excitación. En algunos sistemas, puede ser considerada la dispersión de este cambio a través de la zona de Brillouin y el operador scissor usado será insuficiente.

- Efectos excitónicos. En conexión con la falta de los efectos de campo local, los efectos excitónicos no son tratados en el presente formalismo. Esto es particularmente importante para cristales iónicos (por ejemplo, NaCl) donde dichos efectos son bien conocidos.
- La naturaleza no local del funcional de intercambio-correlación GGA no es tomada en cuenta cuando se evalúan los elementos de la matriz pero se espera que esto tenga efectos pequeños sobre los espectros calculados.
- Los fonones y sus efectos ópticos son despreciados.
- Finalmente, hay un error intrínseco en los elementos de la matriz para las transiciones ópticas debido al hecho de que se usan las pseudofunciones (esto es, se desvían del valor de función de onda verdadero en la región de capa cerrada). Sin embargo, las reglas de selección no se cambian cuando vamos de la pseudofunción de onda a la función de onda total.

Como nuestros sistemas son porosos, necesitamos emplear el método de superceldas, en el que repetimos la celda unidad en la dirección cristalina [100] y [010]. Se rompen enlaces Si-Si (o Ge-Ge según sea el caso) y se retiran átomos para crear poros del tamaño a estudiar. Como primera aproximación, los enlaces rotos de la superficie se saturan con hidrógeno.

Como segunda aproximación se admite que no existe interacción hidrógeno-hidrógeno. La saturación de la superficie con átomos de hidrógeno tiene como objetivo limpiar los estados dentro de la brecha de energía [Miranda, 2007].

Poco a poco se va saturando el borde del poro con impurezas de oxígeno hasta que se logra oxidar por completo. En el capítulo III se presentan diferentes celdas de Si y Ge, así como sus propiedades físicas.



# Capítulo III

## Resultados

El Silicio y el Germanio son dos importantes semiconductores del grupo IV-A de la tabla periódica de los elementos, ellos tienen propiedades similares. Aunque el más utilizado hoy en día es el *Si*, ha resurgido un gran interés por el *Ge* debido a su mayor movilidad electrónica y radio de Bohr en comparación con los del *Si* y se supone que se pueden encontrar efectos cuánticos a mayor escala que la necesaria para el *Si*. En este trabajo se analizan los efectos de pasivación con hidrogeno y oxígeno en las propiedades electrónicas de los nanoalambres de Si y Ge, así como en las nanoestructuras porosas de Si y Ge.

### 3.1 Nanoalambres de Si y Ge.

En la figura 3.1 se presenta el índice de refracción de nanoalambres de silicio pasivados con hidrógeno para a) Cuatro átomos de silicio pasivado con seis átomos de hidrogeno (4Si-6H), b) 6Si-10H, c) 9Si-12H, d) 12Si-14H, e) 16Si-16H y f) 20Si-18H. Cabe señalar que estos resultados se obtuvieron utilizando métodos de *primeros principios* como son la teoría Funcional de la densidad (DFT), que se encuentra en el software Castep de Materials Studio. Como puede observarse la altura del índice de refracción se incrementa y se hace más visible el ancho como los nanoalambres de Si-H crecen.

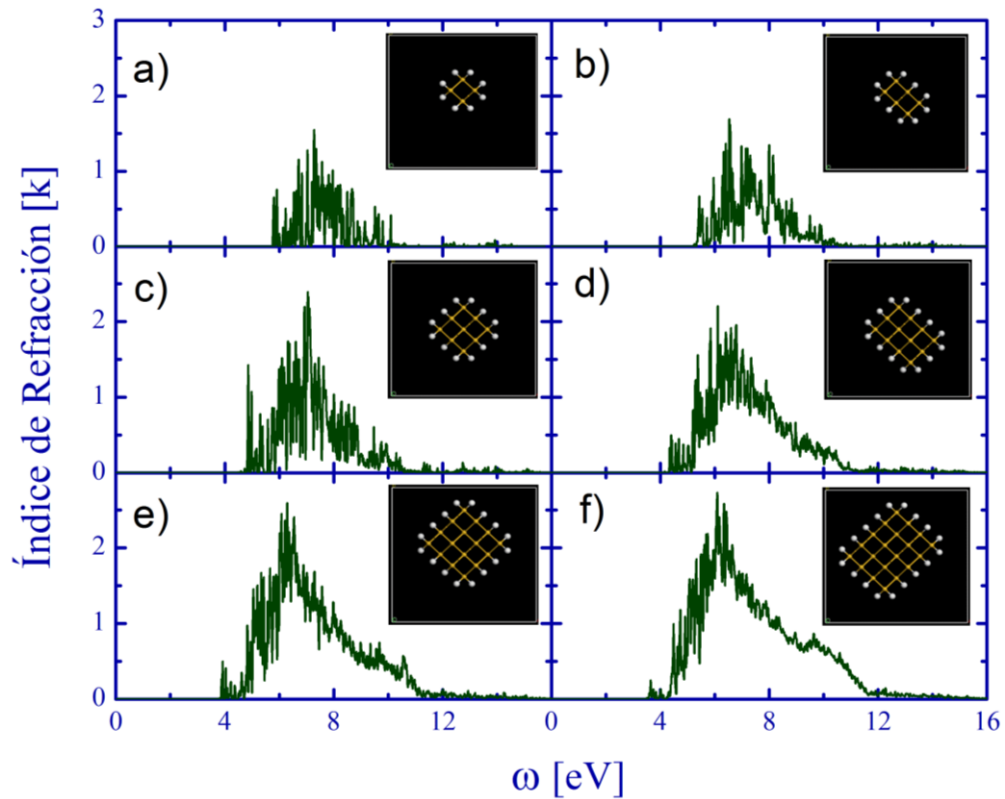


Figura 3.1 Índice de refracción de nanoalambres de silicio pasivados con hidrógeno para a) 4Si-6H, b) 6Si-10H, c) 9Si-12H, d) 12Si-14H, e) 16Si-16H y f) 20Si-18H. Los resultados se obtuvieron utilizando DFT dentro del software Castep de Materials Studio.

De estos mismos sistemas en la figura 3.2 presentamos su densidad de estados para a) 4Si-6H, b) 6Si-10H, c) 9Si-12H, d) 12Si-14H, e) 16Si-16H y f) 20Si-18H. Nótese como el ancho de la energía del gap va disminuyendo con forme crece los nanoalambres de Si-H.

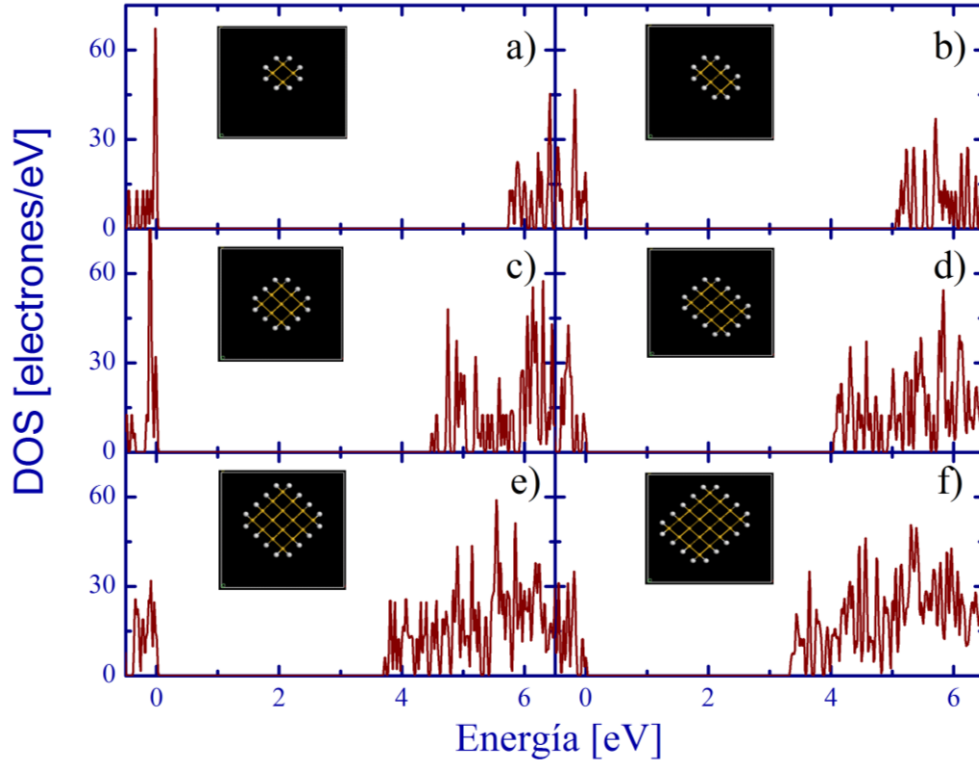


Figura 3.2 Densidad de estados en función de la energía para nanoalambres de silicio pasivados con hidrógeno. a) 4Si-6H, b) 6Si-10H, c) 9Si-12H, d) 12Si-14H, e) 16Si-16H y f) 20Si-18H.

La disminución en el ancho de la energía del gap en las figuras 3.1 y 3.2 conforme crece el diámetro del alambre concuerda con el esquema del confinamiento cuántico, porque entre mayor es el diámetro de la estructura se encuentra menos confinada y por tanto se acerca en mayor medida al caso cristalino.

En la figura 3.3 y 3.4 presentamos el índice de refracción de los nanoalambres de Ge pasivados con hidrógeno en función de la frecuencia y la densidad de estados versus la energía, respectivamente. Teniendo el mismo número de átomos de germanio y de hidrógenos comparados con los de la figura 3.1 que son de silicio.

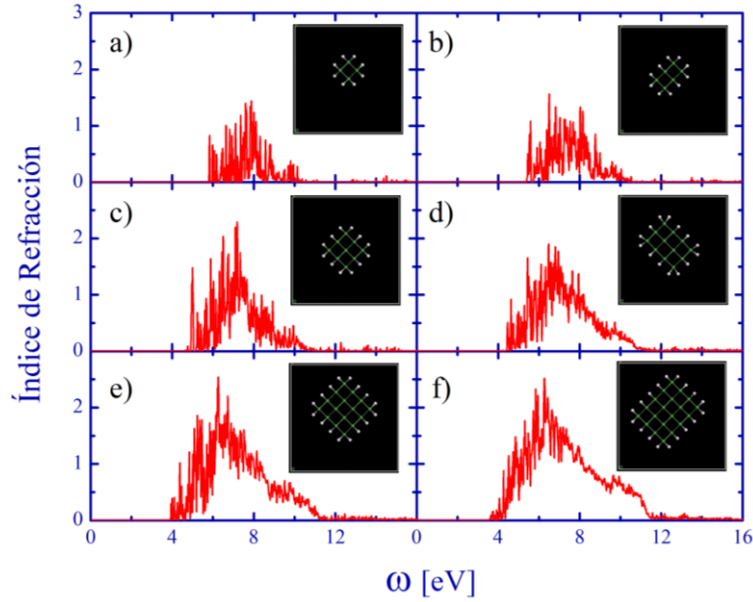


Figura 3.3 Índice de refracción de nanoalambres de germanio pasivados con hidrógeno para a) 4Ge-6H, b) 6Ge-10H, c) 9Ge-12H, d) 12Ge-14H, e) 16Ge-16H y f) 20Ge-18H. Los resultados se obtuvieron utilizando DFT dentro del software Castep de Materials Studio.

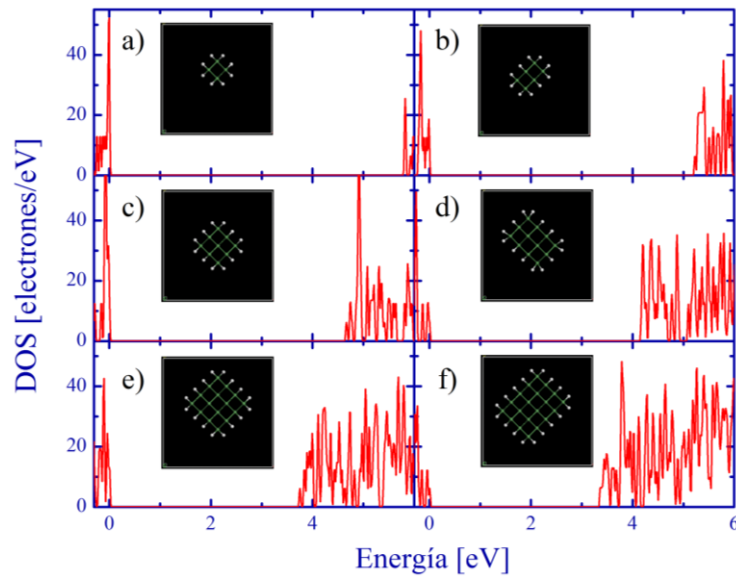


Figura 3.4 Densidad de estados en función de la energía para nanoalambres de germanio pasivados con hidrógeno. a) 4Ge-6H, b) 6Ge-10H, c) 9Ge-12H, d) 12Ge-14H, e) 16Ge-16H y f) 20Ge-18H.

Como puede observar solo hay pequeñas diferencias en los anchos de la energía del gap en los nanoalambres de germanio en comparación con los del silicio.

Ahora pasivamos nanolambres de silicio con cuatro átomos de oxígeno y sus correspondientes hidrógenos para no tener enlaces sueltos. En la figura 3.5 presentamos el índice de refracción para nanoalambres de silicio pasivados con los átomos anteriormente mencionados versus la frecuencia para a) 4Si-4H-4O, b) 8Si-6H-4O, c) 12Si-8H-4O, d) 16Si-10H-4O, e) 21Si-12H-4O y f) 31Si-16H-4O. Observe como el ancho de la energía del gap disminuye más cuando las nanoalambres de Si crecen en comparación con los nanoalambres que están pasivados solo con hidrogeno.

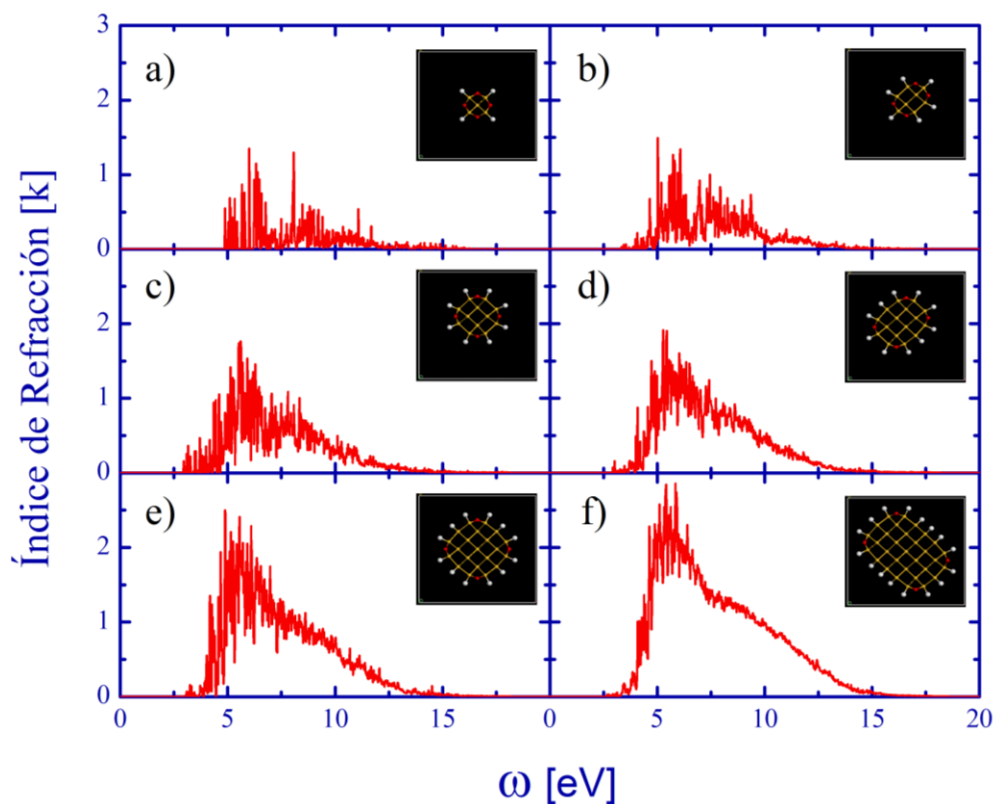


Figura 3.5 Índice de refracción para nanoalambres de silicio pasivados con hidrogeno y 4 átomos de oxígeno en función de la frecuencia para a) 5Si-4H-4O, b) 8Si-6H-4O, c) 12Si-8H-4O, d) 16Si-10H-4O, e) 21Si-12H-4O y f) 31Si-16H-4O.

También, presentamos en la figura 3.6 su densidad de estados versus la energía para los mismos sistemas que la figura 3.5. En esta figura podemos observar que los anchos de la energía del gap son más reducidos en comparación con la figura 3.2 cuando crece el sistema.

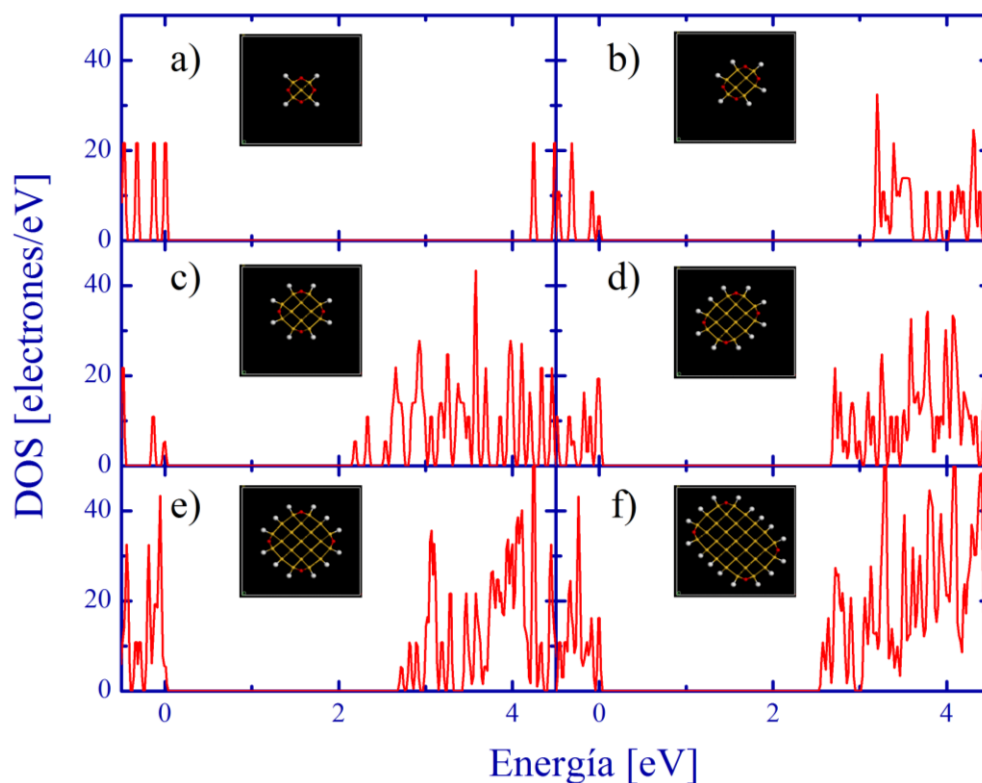


Figura 3.6 Densidad de estados para nanoalambres de silicio pasivados con hidrogeno y 4 átomos de oxígeno en función de la energía para a) 5Si-4H-4O, b) 8Si-6H-4O, c) 12Si-8H-4O, d) 16Si-10H-4O, e) 21Si-12H-4O y f) 31Si-16H-4O.

Este mismo estudio se hizo para cuatro nanoalambres de germanio pasivado con hidrogeno y oxígeno. En la figura 3.7 se muestra el índice de refracción para nanoalambres de germanio versus la frecuencia para a) 5Ge-4H-4O, b) 12Ge-8H-4O, c) 16Ge-10H-4O y d) 21Ge-12H-4O. Obsérvese como el ancho de la energía del gap difiere muy poco de las correspondientes estructuras de silicio de la figura 3.5.

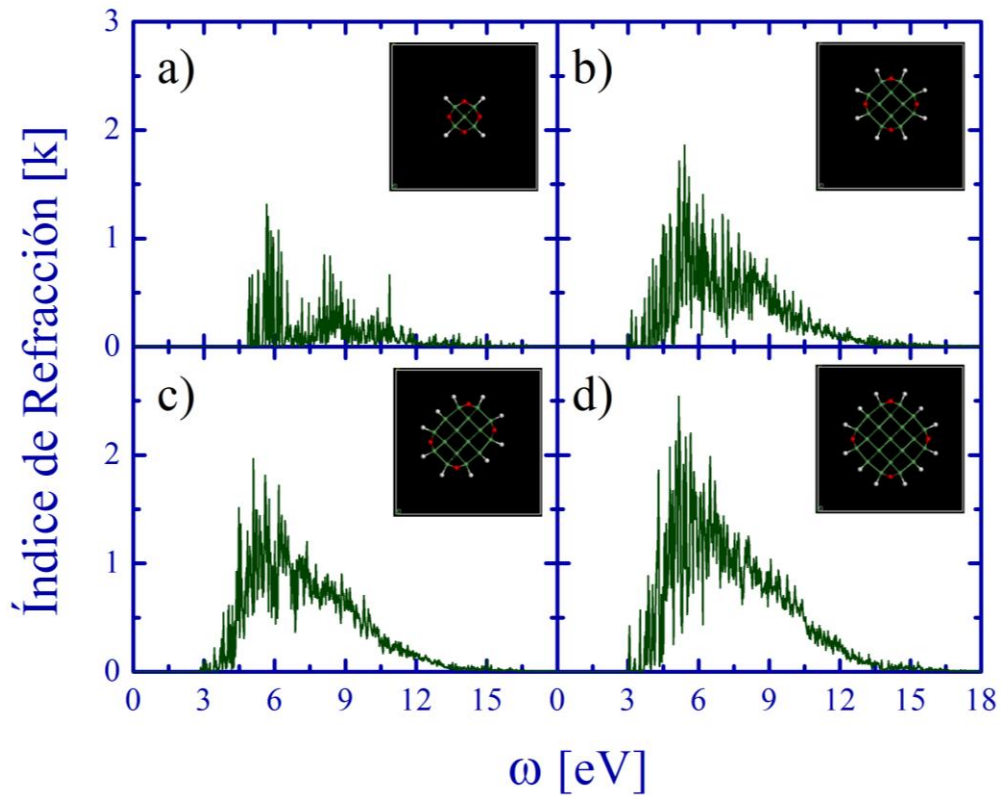


Figura 3.7 Índice de refracción para nanoalambres de germanio en función de la frecuencia para a) 5Ge-4H-4O, b) 12Ge-8H-4O, c) 16Ge-10H-4O y d) 21Ge-12H-4O.

También, en la figura 3.8 presentamos la densidad de estados total para las mismas estructuras que la figura 3.7.

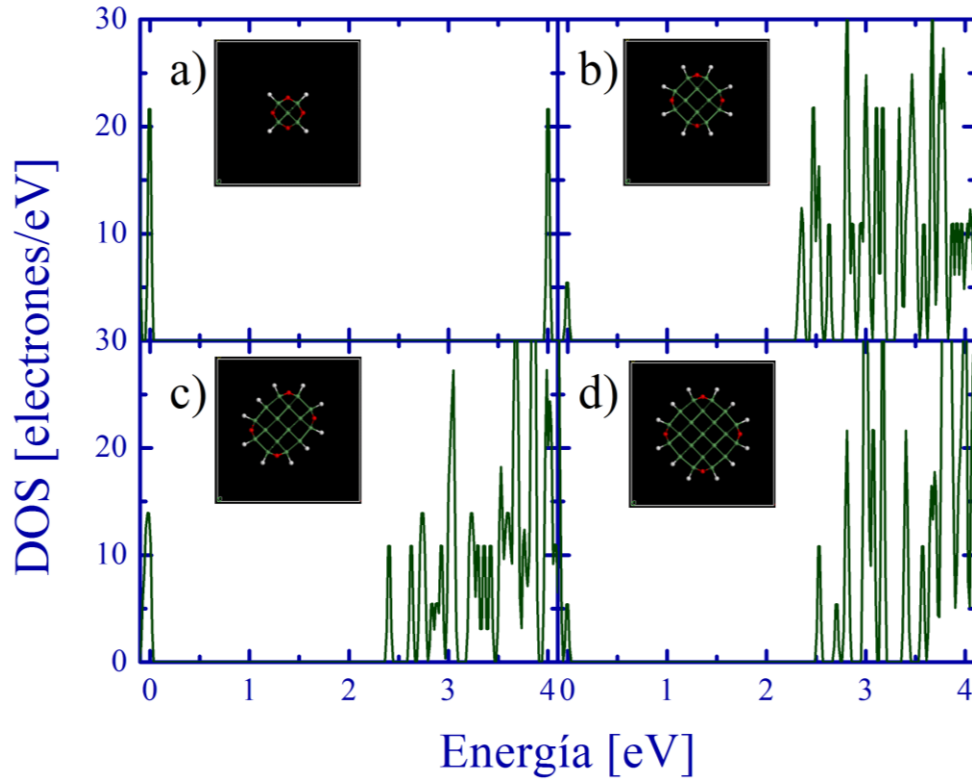


Figura 3.8 Densidad de estados para nanoalambres de germanio versus la energía para a) 5Ge-4H-4O, b) 12Ge-8H-4O, c) 16Ge-10H-4O y d) 21Ge-12H-4O.

Medimos de forma cuantitativa el ancho de la energía del gap para todos los sistemas presentados en las figuras 3.2, 3.4, 3.6 y 3.8. Los resultados de esta medición se encuentran en las figuras 3.9 y 3.10, estas corresponden a nanoalambres de silicio y germanio respectivamente. Donde las bolas color rojo son los sistemas pasivados solo con hidrógeno y las bolas color violeta son las pasivadas con hidrógeno y cuatro átomos de oxígeno.



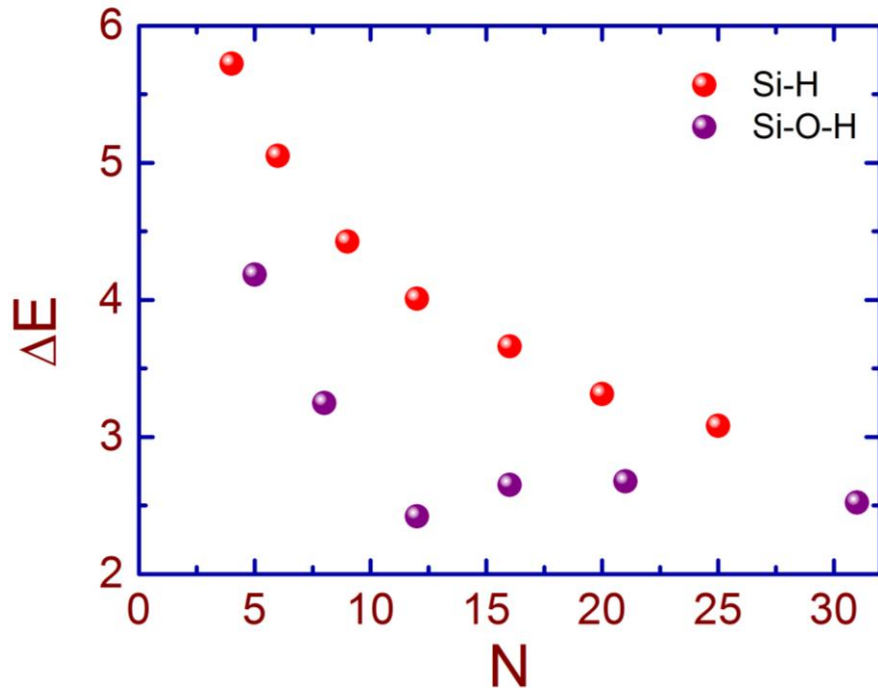


Figura 3.9 Ancho de la energía del gap versus el número de átomos de silicio. Para nanoalambres (círculos rojos) pasivados con hidrógenos y (círculos violetas) pasivados con hidrogeno y átomos de oxígeno.

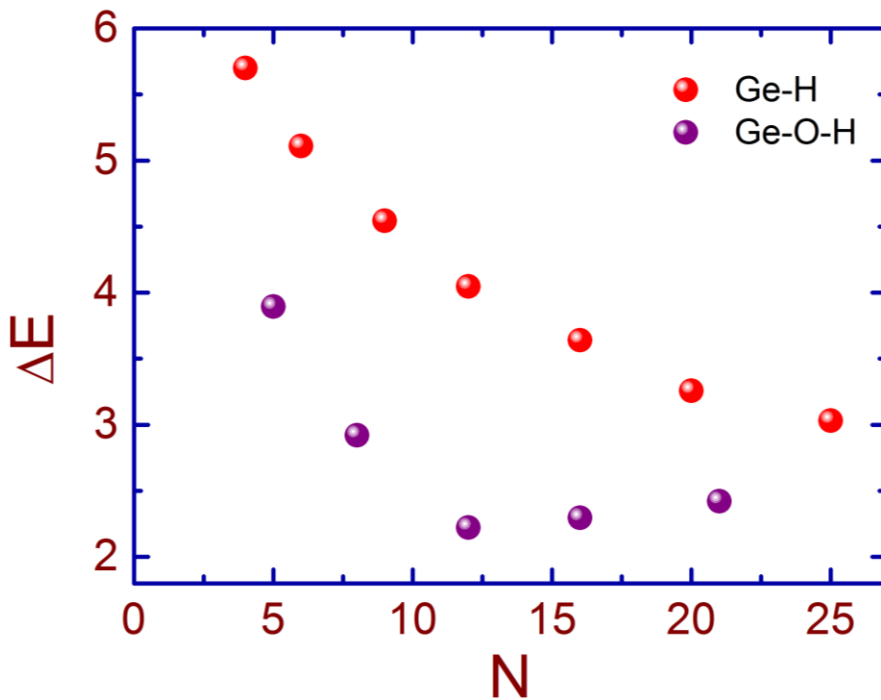


Figura 3.10 Ancho de la energía del gap en función del número de átomos del germanio. Para nanoalambres (círculos rojos) pasivados con hidrogeno y (círculos violetas) pasivados con hidrogeno y con átomos de oxígeno.

Como podemos observar su comportamiento es muy similar entre los sistemas pasivados con hidrogeno, en cambio cuando se les incluye oxígeno el ancho del gap se reduce significativamente en comparación con las solo pasivadas con hidrogeno.

### **3.2 Nanoestructuras porosas de Si y Ge.**

El proceso de creación de los poros consiste en modelar columnas vacías en la dirección [001] al retirar átomos de un cristal de Si o Ge en el correspondiente caso.

La figura 3.11 muestra la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) versus el vector de onda y la energía respectivamente, para las estructuras a) 30 átomos de Si y 6 de H, b) 27 átomos de Si y 12 de H, c) 19 átomos de Si y 20 de H, en la cual se puede observar el cambio en los estados ocupados y el cambio en el tipo de brecha. El c) ya es un semiconductor de brecha directa.

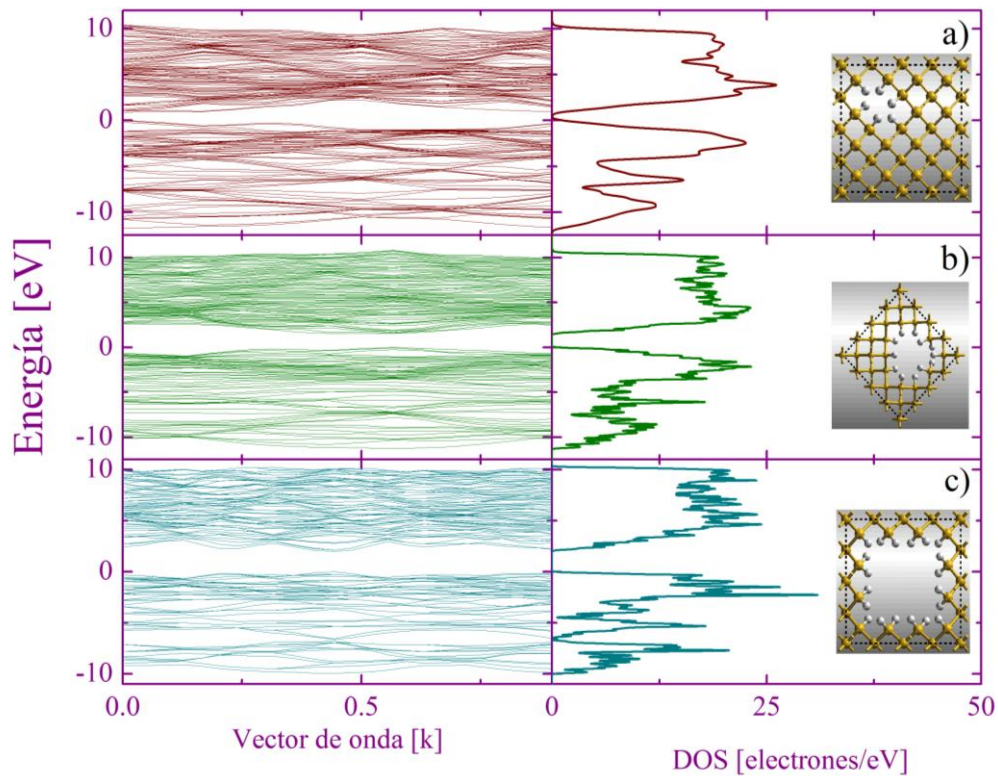


Figura 3.11 Estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) en función del vector de onda y la energía respectivamente para las estructuras de silicio con diferentes poros: a) 30 átomos de Si y 6 de H, b) 27 átomos de Si y 12 de H, c) 19 átomos de Si y 20 de H.

La población de las bandas aumenta con forme el poro se hace más grande y la  $E_G$  aumenta teniendo valores de a) 0.5 eV, b) 1.4 eV y c) 2 eV.

La DOS cambia drásticamente de una estructura a otra. En a) se observa que los estados ocupados para el inicio de la BC son más que para el final de la BV y que con forme disminuye el valor de la energía en la BV los estados ocupados son menos. En b) ocurre algo diferente ya que en el inicio de la BC y el final de la BV tienen el mismo número de estados ocupados. En la BV hay una energía particularmente ocupada que es 6.1 eV. En c) el cambio ya es muy notorio, la  $E_G$  ya es muy grande y los estados ocupados en la BV son mayores que en la BC, de hecho hay más estados ocupado en la BV que en las dos estructuras anteriores.

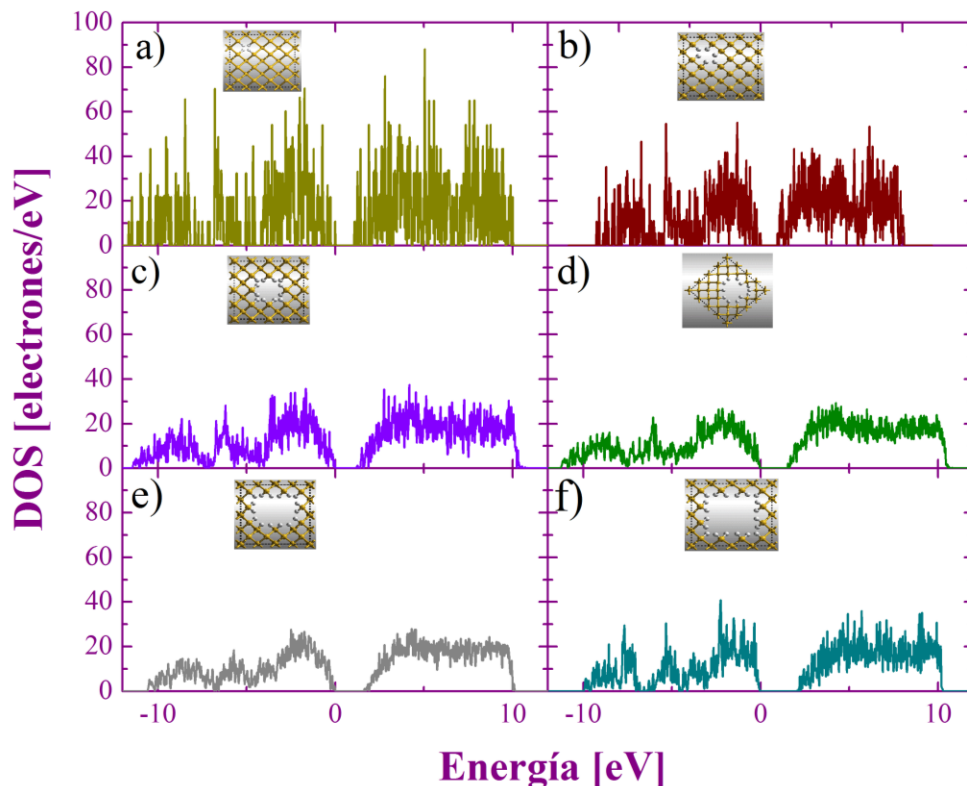


Figura 3.12 Densidad de estados (DOS) en función de la energía para estructuras porosas de silicio pasivadas con hidrogeno. a) 31 átomos de Si y 4 de H, b) 30 átomos de Si y 6 de H, c) 27 átomos de Si y 12 átomos de H, d) 25 átomos de Si y 12 de H, e) 22 átomos de Si y 16 de H y f) 19 átomos de Si y 20 de H.

En la figura 3.12 se muestra la densidad de estados (DOS) versus la energía para estructuras de Silicio poroso con a) 31 átomos de Si y 4 de H, b) 30 átomos de Si y 6 de H, c) 27 átomos de Si y 12 átomos de H, d) 25 átomos de Si y 12 de H, e) 22 átomos de Si y 16 de H y f) 19 átomos de Si y 20 de H. Se tomó una celda base de 32 átomos y los parámetros para la optimización de la geometría se tomó la energía de corte de 720 eV, la fuerza máxima de  $0.01 \text{ eV}/\text{Å}^\circ$ , el estrés máximo de 0.25 GPa, el desplazamiento máximo de  $5.0 \times 10^{-4} \text{ Å}^\circ$ , la separación de los puntos k de  $0.021/\text{Å}^\circ$ , el operador scissor de 0.06 eV y el operador de smearing de 0.05 eV. El número de bandas cambia con la porosidad de tal forma que se necesitaron a) 82 bandas, b) 81 bandas, c) 78 bandas, d) 74 bandas, e) 70 bandas y f) 66 bandas.

Hay que notar que la  $E_G$  varía notablemente entre una estructura y otra y no necesariamente tiene una secuencia. Cualitativamente se observa que de la estructura a) a la estructura b) la  $E_G$  sufre una reducción, es decir, que el ancho

del gap en a) es mayor que en b), pero a su vez la estructura en b) tiene un gap menor que la que tiene la mostrada en c) y ésta es muy parecida a la  $E_G$  de la estructura en a). También observamos que el gap más ancho está en la última estructura, la del inciso f) que es la que tiene la mayor porosidad y esto se ve reflejado en la estructura de bandas mostrada en la figura 3.11 para las estructuras mostradas en b), d) y f) respectivamente. Cuantitativamente se obtuvo que los valores para la  $E_G$  son a) 0.8 eV, b) 0.5 eV, c) 0.7, d) 1.4 eV, e) 1.5 eV y f) 2 eV. Cabe señalar que la DOS de la estructura mostrada en f) no solo presenta el mínimo correspondiente a la  $E_G$  también presenta un mínimo de -6.8 a -6.4 eV.

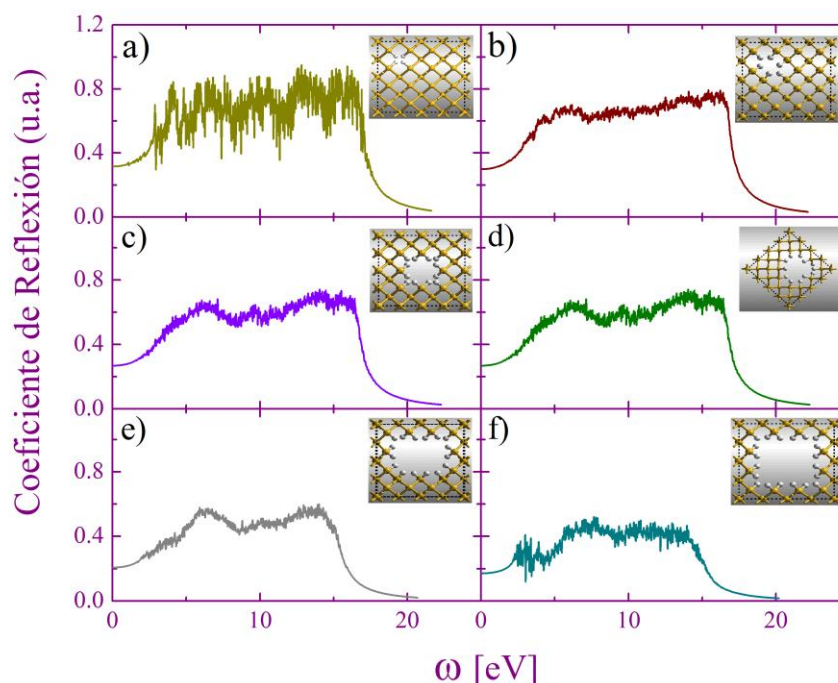


Figura 3.13 Reflexión versus frecuencia para estructuras porosas de silicio pasivadas con hidrogeno. a) 31 átomos de Si y 4 de H, b) 30 átomos de Si y 6 de H, c) 27 átomos de Si y 12 átomos de H, d) 25 átomos de Si y 12 de H, e) 22 átomos de Si y 16 de H y f) 19 átomos de Si y 20 de H.

En la figura 3.13 se presenta la reflexión la cual está asociada a la parte real de la función dieléctrica para las estructuras antes mencionadas. Cualitativamente se observa que la reflexión disminuye con el aumento de la porosidad. Haciendo una comparación directa de la figura en a) con la figura

en f) se observa que mientras la figura a) tiene máximos muy cercanos a 0.8 u.a. la figura f) tiene máximos cercanos a 0.45 u.a. es decir, la reflexión disminuyó casi a la mitad de su valor cuando el poro fue máximo.

Cuando la frecuencia llega a un determinado valor, la reflexión cae abruptamente. Cuantitativamente, los valores de la frecuencia para los que la reflexión cae son a) 17.5 eV, b) 16.5 eV, c) 16.5 eV, d) 16 eV, e) 15 eV y f) 12 eV, con lo que podemos asegurar que existe una gran diferencia (de 5.5 eV) entre los valores de la frecuencia para la estructura a) y la f) que es cuando pasa de un poro pequeño a uno muy grande.

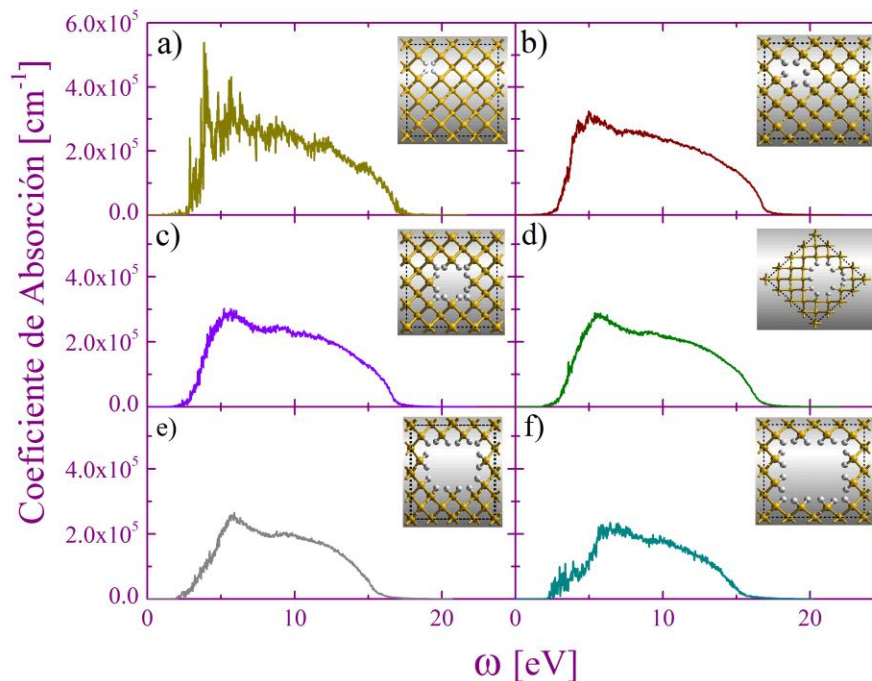


Figura 3.14 Absorción en función de la frecuencia para estructuras porosas de silicio pasivadas con hidrogeno. a) 31 átomos de Si y 4 de H, b) 30 átomos de Si y 6 de H, c) 27 átomos de Si y 12 átomos de H, d) 25 átomos de Si y 12 de H, e) 22 átomos de Si y 16 de H y f) 19 átomos de Si y 20 de H.

En la figura 3.14 se muestra la absorción, la cual está asociada a la parte imaginaria de la función dieléctrica, para las diferentes estructuras antes mencionadas. Al igual que con la reflexión, la absorción disminuye cuando aumentamos el tamaño del poro, así la figura a) alcanza su máximo cerca de

0.82  $\text{cm}^{-1}$  y la figura f) alcanza su máximo cerca de 0.45  $\text{cm}^{-1}$ , es decir, disminuyó casi a la mitad de su valor. al igual que en el caso de la reflexión, las gráficas a), b) y f) presentan un comportamiento suave y las gráficas c), d) y e) presentan oscilaciones. También se observa que a diferencia de la reflexión, la absorción decae en una forma más pronunciada.

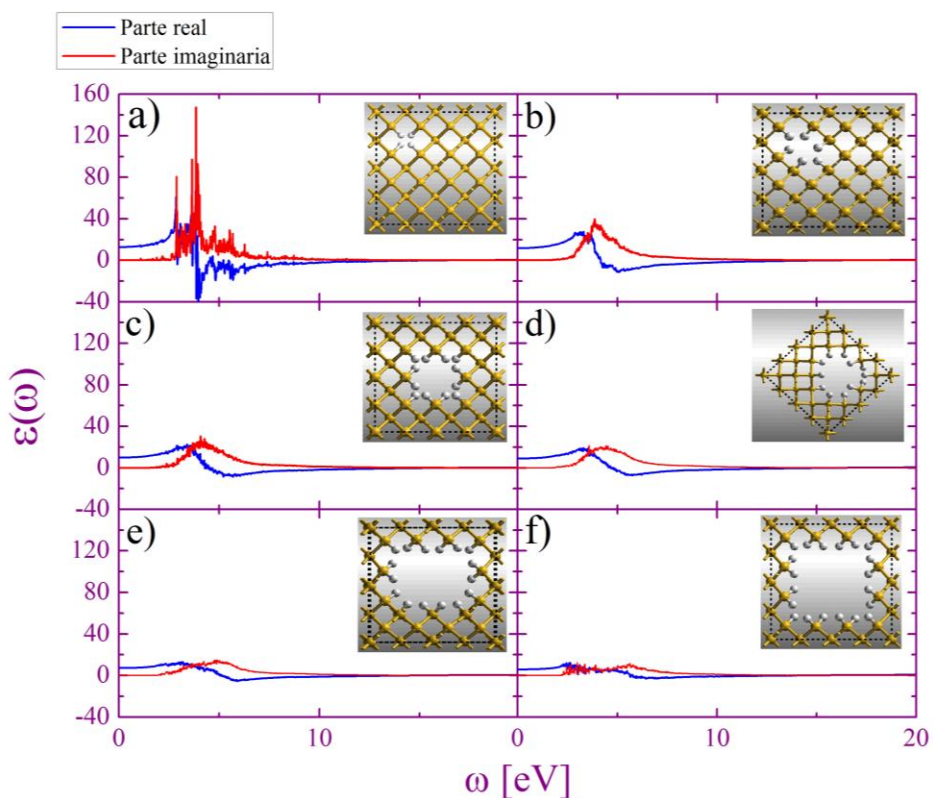


Figura 3.15 Función dieléctrica versus la frecuencia para estructuras porosas de silicio pasivadas con hidrogeno. a) 31 átomos de Si y 4 de H, b) 30 átomos de Si y 6 de H, c) 27 átomos de Si y 12 átomos de H, d) 25 átomos de Si y 12 de H, e) 22 átomos de Si y 16 de H y f) 19 átomos de Si y 20 de H.

La función dieléctrica está mostrada en la figura 3.15 en la que podemos observar que tanto la parte real como la parte imaginaria decaen conforme el poro es más grande.

Ahora para la estructuras de germanio se realizó el mismo análisis. Al igual que para el Silicio, se tomó una celda base de 32 átomos y se optimizó la geometría con la energía de corte de 720 eV, la fuerza máxima de 0.01  $eV/\text{Å}^\circ$ , el estrés máximo de 0.25 GPa, el desplazamiento máximo de  $5.0 \times 10^{-4} \text{Å}^\circ$ , la

separación de los puntos  $k$  de  $0.021/\text{\AA}^\circ$ , el operador scissor de  $0.06 \text{ eV}$  y el operador de smearing de  $0.01 \text{ eV}$ . El número de bandas cambió con la porosidad. En la figura 3.16 se muestra la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) para diferentes estructuras de germanio: a) 30 átomos de Ge y 6 de H, b) 25 átomos de Ge y 12 de H, c) 23 átomos de Ge y 20 de H. El número de bandas que se necesitó fue a) 81 bandas, b) 74 bandas y c) 72 bandas. Los primeros cambios observables con la presencia de poros es en la población de los estados, por ejemplo en la fig. 3.16 c) se puede observar el cambio en los estados ocupados y en la población de las bandas.

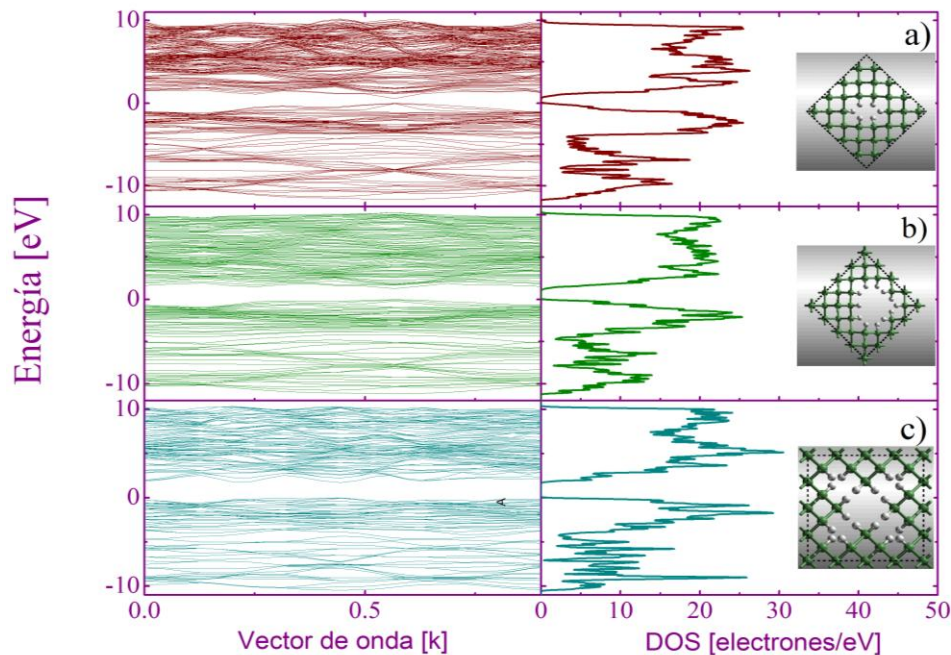


Figura 3.16 Estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) versus la energía para diferentes estructuras de germanio: a) 30 átomos de Ge y 6 de H, b) 25 átomos de Ge y 12 de H, c) 23 átomos de Ge y 20 de H.

Para observar mejor los cambios que presenta la DOS, en la figura 3.17 se muestra la DOS en función de la energía para diferentes estructuras de Germanio poroso con a) 30 átomos de Ge y 6 de H, b) 27 átomos de Ge y 12 de H, c) 25 átomos de Ge y 12 y d) 23 átomos de Ge y 20 de H. Para llevar acabo los cálculos el número de bandas que se necesitó fue de a) 81 bandas, b) 78 bandas, c) 74 bandas y d) 72 bandas. En este caso, el gap se va ensanchando teniendo valores a)  $0.52104 \text{ eV}$ , b)  $0.70010 \text{ eV}$ , c)  $1.08031 \text{ eV}$  y



d) 1.61138 eV y los estados que delimitan el gap van aumentando en población con forme la porosidad crece. Esto también afecta a las propiedades ópticas, como lo muestra la figura 3.18.

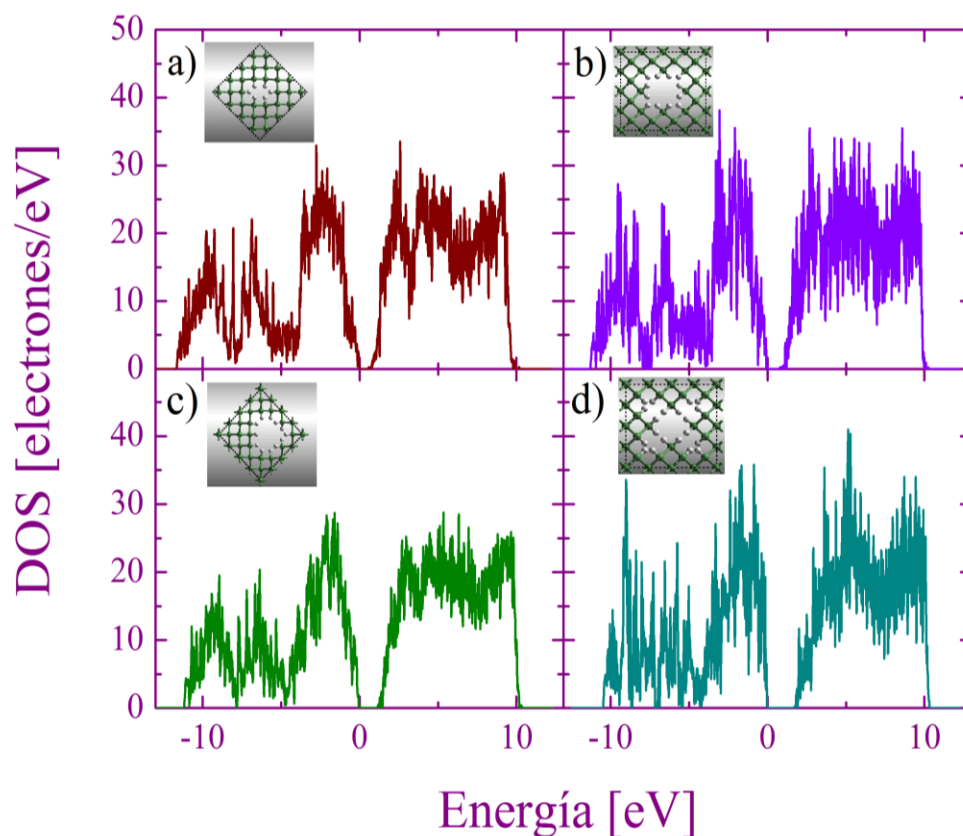


Figura 3.17 DOS en función de la energía para diferentes estructuras de Germanio poroso con a) 30 átomos de Ge y 6 de H, b) 27 átomos de Ge y 12 de H, c) 25 átomos de Ge y 12 y d) 23 átomos de Ge y 20 de H.

En la figura 3.18 podemos observar como la reflexión se ve afectada por la presencia de poros para las mismas estructuras de la figura 3.17. En el inciso a) se observa un comportamiento suave y llega al valor más alto de 0.72012 u.a. que en los incisos b), c) y d). Particularmente, en el inciso d), que es cuando se llega a la máxima porosidad sin romper la celda, se observa un comportamiento más ruidoso y su valor es más pequeño, de 0.55320 u.a.

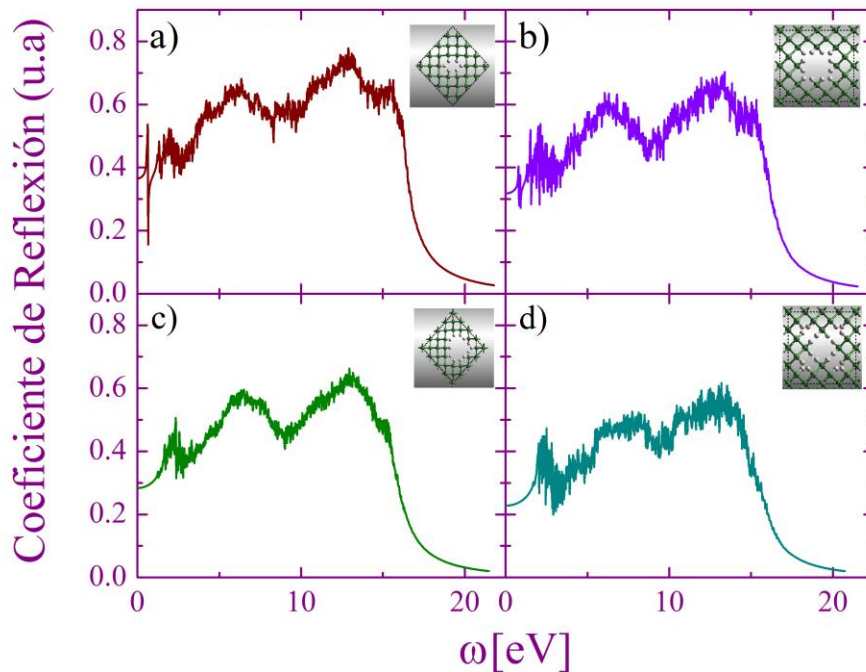


Figura 3.18 Reflexión versus la frecuencia para diferentes estructuras de Germanio poroso con a) 30 átomos de Ge y 6 de H, b) 27 átomos de Ge y 12 de H, c) 25 átomos de Ge y 12 y d) 23 átomos de Ge y 20 de H.

Otra propiedad que se ve afectada con la presencia de poros dentro de la estructura es la absorción, como lo muestra la figura 3.19.

En la figura 3.19 se puede observar que los valores de absorción no difieren mucho. Las estructuras y la porosidad son las mismas que las mencionadas en la gráfica 3.17

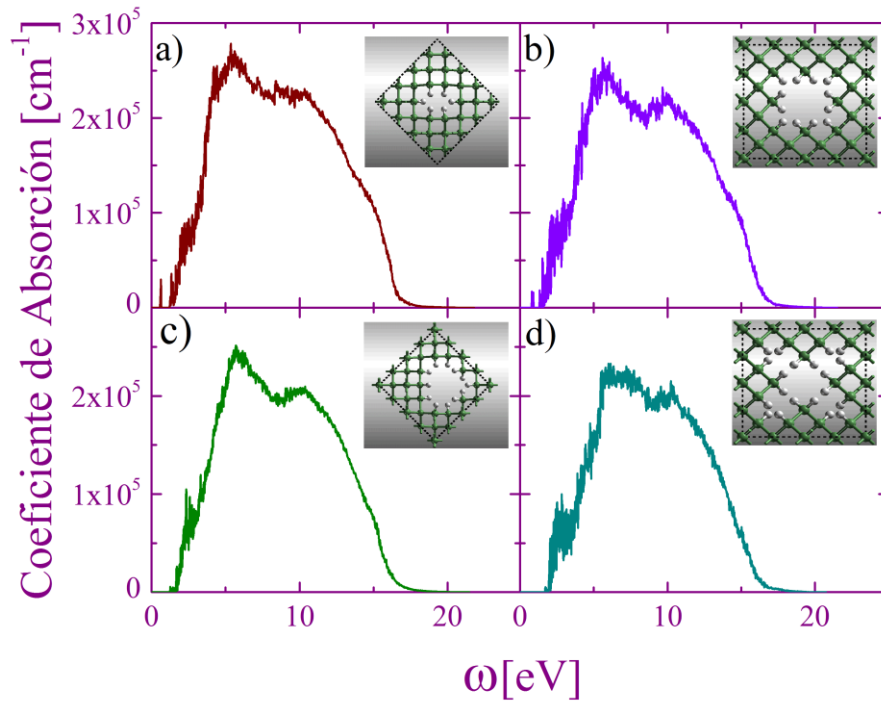


Figura 3.19 Absorción en función de la frecuencia para diferentes estructuras de Germanio poroso con a) 30 átomos de Ge y 6 de H, b) 27 átomos de Ge y 12 de H, c) 25 átomos de Ge y 12 y d) 23 átomos de Ge y 20 de H.

La reflexión y la absorción están relacionadas con la parte real e imaginaria de la función dieléctrica mostrada en la figura 3.20.

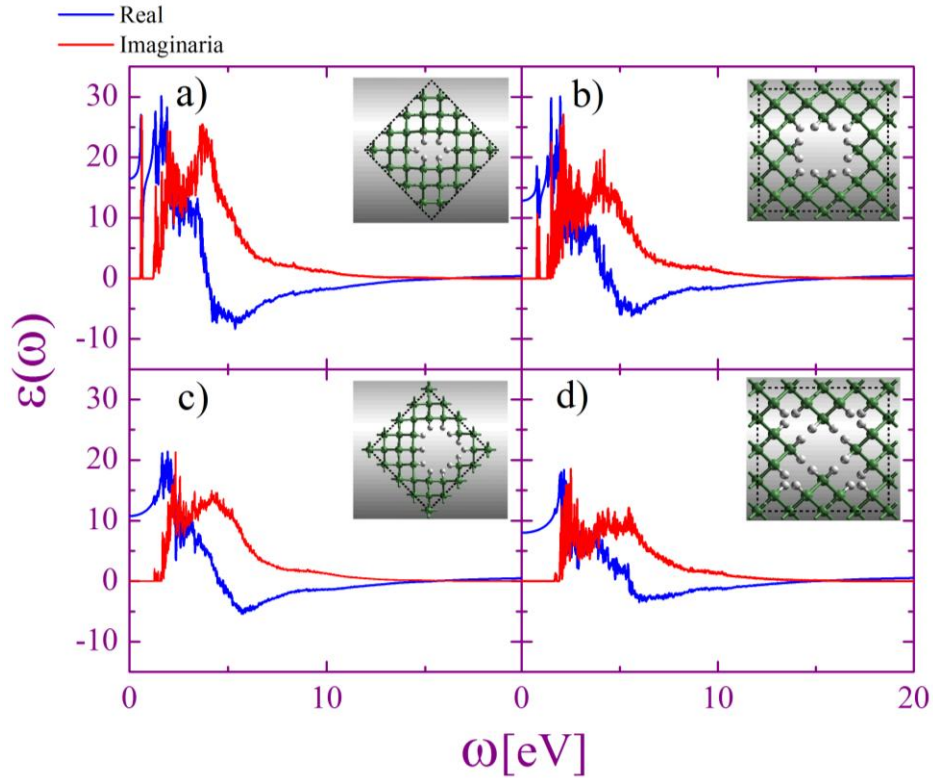


Figura 3.20 Función dieléctrica versus la frecuencia para diferentes estructuras de Germanio poroso con a) 30 átomos de Ge y 6 de H, b) 27 átomos de Ge y 12 de H, c) 25 átomos de Ge y 12 y d) 23 átomos de Ge y 20 de H.

Como se puede notar, la función dieléctrica para las 4 estructuras antes mencionadas, se comporta de una forma muy oscilante, no hay curvas suaves. La parte real, representada en azul, se va decreciendo con forme aumenta la porosidad, es decir, los valores máximos y mínimos que presenta van tomando valores cada vez más cercanos al cero. La parte imaginaria, al igual que la parte real, se va haciendo más pequeña con forme la porosidad aumenta.

El estudio anterior se realizó solo con estructuras porosas pasivadas con hidrogeno. La realización de las estructuras con poros de forma experimental no solo tienen átomos de hidrogeno en la superficie de los poros, sino que al secarse se oxidan y de forma teórica lo podemos modelar agregándole átomos de oxígeno en los poros de las nanoestructuras de silicio y germanio.

En la figura 3.21 tenemos la estructura de bandas y la DOS versus el vector de onda y la energía para diferentes estructuras de Silicio poroso con presencia de oxígeno: a) 30 átomos de Si, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Si, 2 de H y 2 de O y c) 36 átomos de Si y 4 de O. Se tomó una

celda base de 32 átomos y se optimizó la geometría con la energía de corte de 720 eV, la fuerza máxima de  $0.01 \text{ eV}/\text{Å}^\circ$ , el estrés máximo de 0.25 GPa, el desplazamiento máximo de  $5.0 \times 10^{-4} \text{ Å}^\circ$ , la separación de los puntos k de  $0.02 \text{ 1/Å}^\circ$ , el operador scissor de 0.06 eV y el operador de smearing de 0.01 eV. El número de bandas fue de a) 83 bandas, b) 83 bandas y c) 84 bandas.

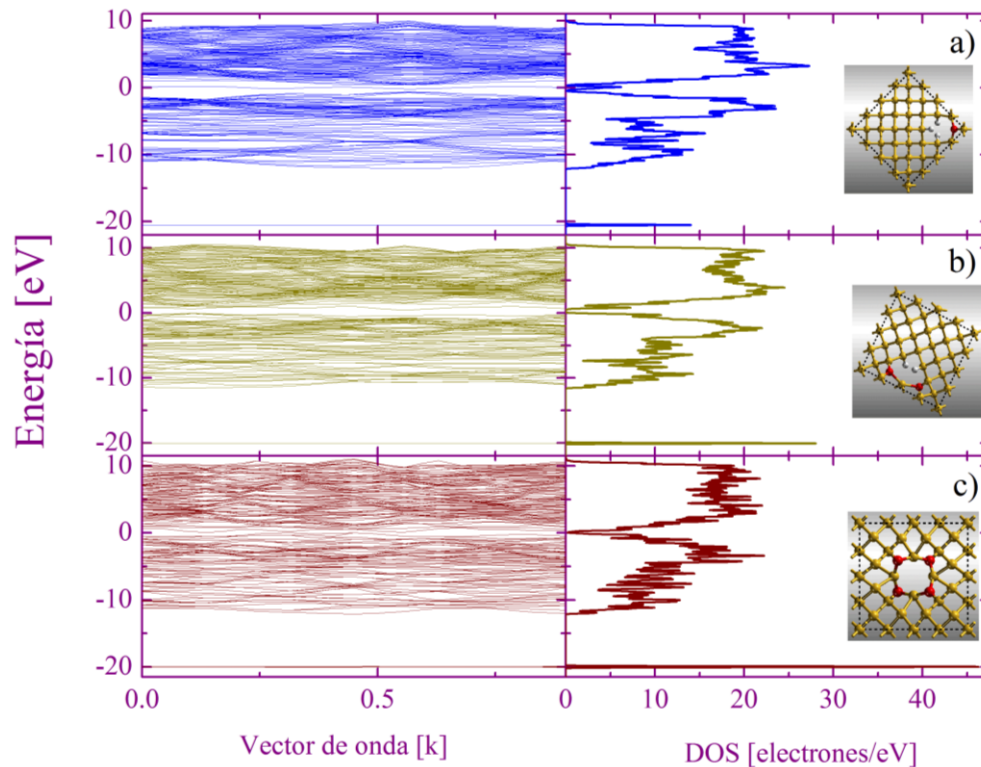


Figura 3.21 Estructura de bandas y la DOS versus el vector de onda y la energía para diferentes estructuras de Silicio poroso con presencia de oxígeno: a) 30 átomos de Si, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Si, 2 de H y 2 de O y c) 36 átomos de Si y 4 de O.

Lo primero que hay que notar es que la que era banda prohibida en el silicio poroso, con presencia de oxígeno se comienza a poblar y se forma otra brecha de energía prohibida más ancha pero a menores energías, es decir, lo que se identificaba como banda de conducción y banda de valencia se comienzan a traslapar para formar una sola y a menor energía aparece otra banda con mayor población, esto se ve más marcado con forme aumenta la porosidad y el número de oxígenos presentes en el borde del poro. Este efecto se muestra en la figura 3.22. Donde está representada la estructura de bandas y la DOS para las siguientes estructuras de silicio con hidrogeno y oxígeno: a)

25 átomos de Si, 8 átomos de H y 2 de O, b) 22 átomos de Si, 3 de H y 5 de O y c) 19 de átomos de Si y 8 de O, las bandas necesarias para el cálculo fueron a) 78 bandas, b) 78 bandas y c) 80 bandas.

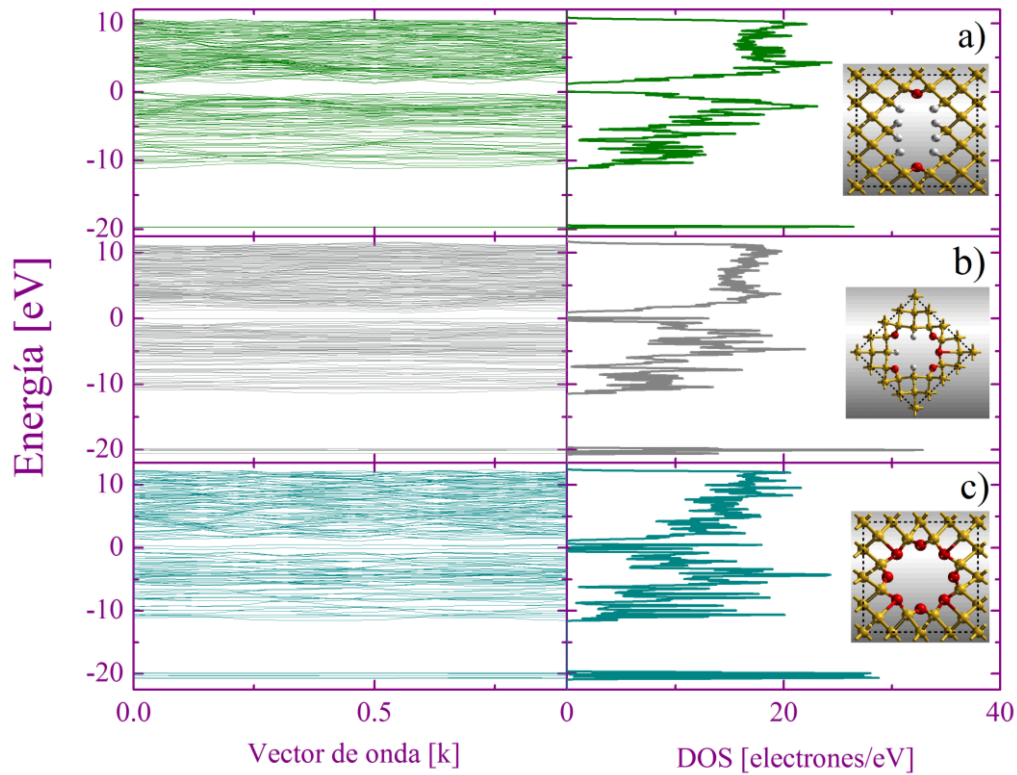


Figura 3.22 Estructura de bandas y la DOS versus el vector de onda y la energía para diferentes estructuras de Silicio poroso con presencia de oxígeno: a) 25 átomos de Si, 8 átomos de H y 2 de O, b) 22 átomos de Si, 3 de H y 5 de O y c) 19 de átomos de Si y 8 de O

Cualitativamente se observa que con el aumento de oxígenos en las estructuras, la nueva banda tiene presencia de más electrones. Esto se analiza mejor en la figura 3.23.

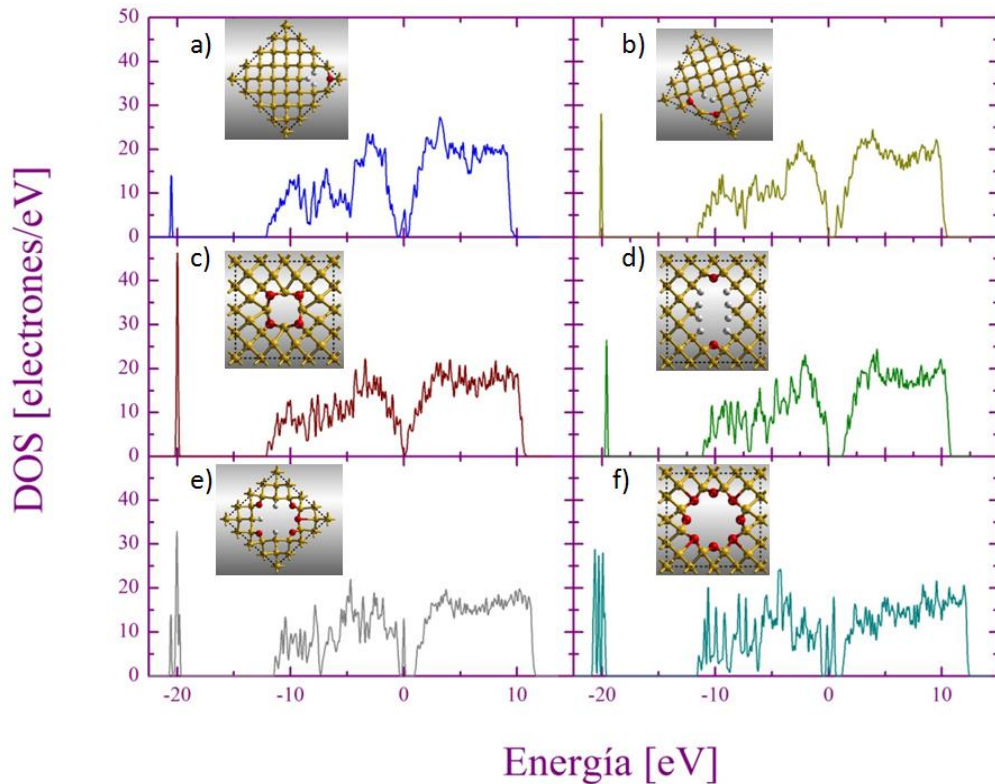


Figura 3.23 DOS versus la energía para diferentes estructuras de silicio con hidrogeno y oxígeno: a) 30 átomos de Si, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Si, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Si y 4 de O, d) 25 átomos de Si, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Si, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Si y 8 de O.

En la figura 3.23 se muestra la DOS en función de la energía para diferentes nanoestructuras de silicio con hidrogeno y oxígeno: a) 30 átomos de Si, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Si, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Si y 4 de O, d) 25 átomos de Si, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Si, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Si y 8 de O. Se puede observar que en las dos estructuras que están totalmente oxidadas en la superficie, que son los incisos c) y f), la nueva banda aumenta en población mucho más que en las que se empiezan a oxidar, como en los incisos a) y d) o que están medianamente oxidadas, como en los incisos b) y e).

Hay que notar que la estructura del inciso f) es la que tiene el mayor grado de porosidad posible sin romper la estructura y está totalmente oxidada en los bordes del poro y es en la que es más notorio que el gap presente en el silicio poroso pasivado con hidrogeno ya no está presente cuando se oxidan

las estructuras. Sin embargo, se presenta una banda a menor energía que está bastante poblada y en primera impresión, da la imagen de ser un aislante.

Como hubo un cambio en la estructura de bandas y en la DOS, las propiedades ópticas también cambiaron, como la reflexión que es mostrada en la figura 3.24.

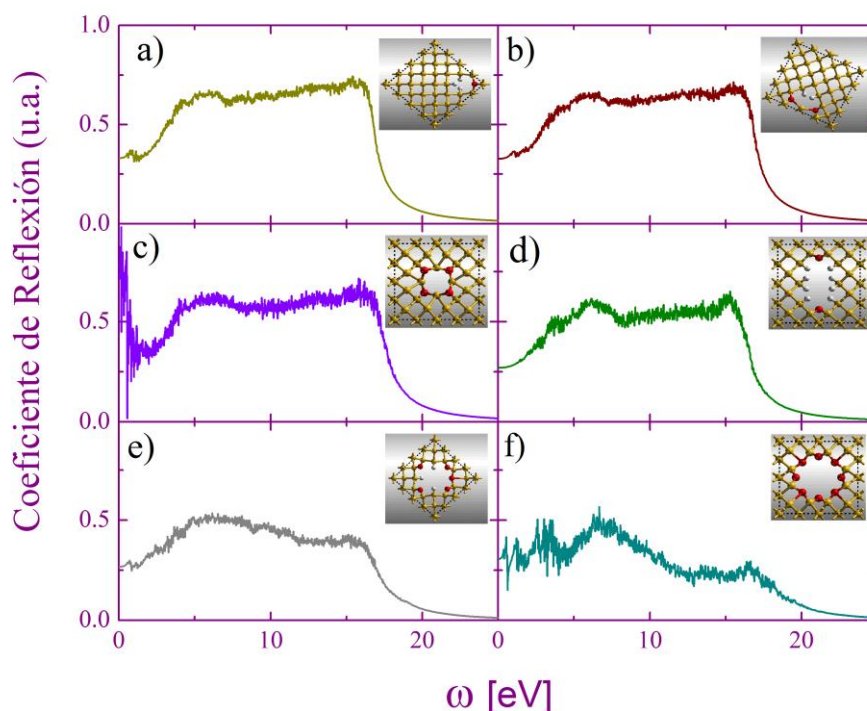


Figura 3.24 Reflexión en función de la frecuencia para diferentes estructuras de silicio con hidrogeno y oxígeno: a) 30 átomos de Si, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Si, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Si y 4 de O, d) 25 átomos de Si, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Si, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Si y 8 de O.

Las curvas de reflexión mostradas en la figura 3.24 pertenecen a las estructuras mencionadas en la figura 3.23 y podemos observar que solo las figuras a), b) y d) presentan un espectro de reflexión muy similar, incluso los valores entre estas tres curvas casi no difieren. En cambio cuando tiene más oxígenos el espectro es más ruidoso. Además, cuando aumentamos la porosidad se va alterando el comportamiento y disminuye de valor los puntos máximos de la curva, como sucede en el inciso f) que la curva ya es



totalmente diferente a las mostradas en a), b), c) y d) y su valor es mucho menor.

Otra propiedad relacionada es la absorción, ésta se muestra en la figura 3.25.

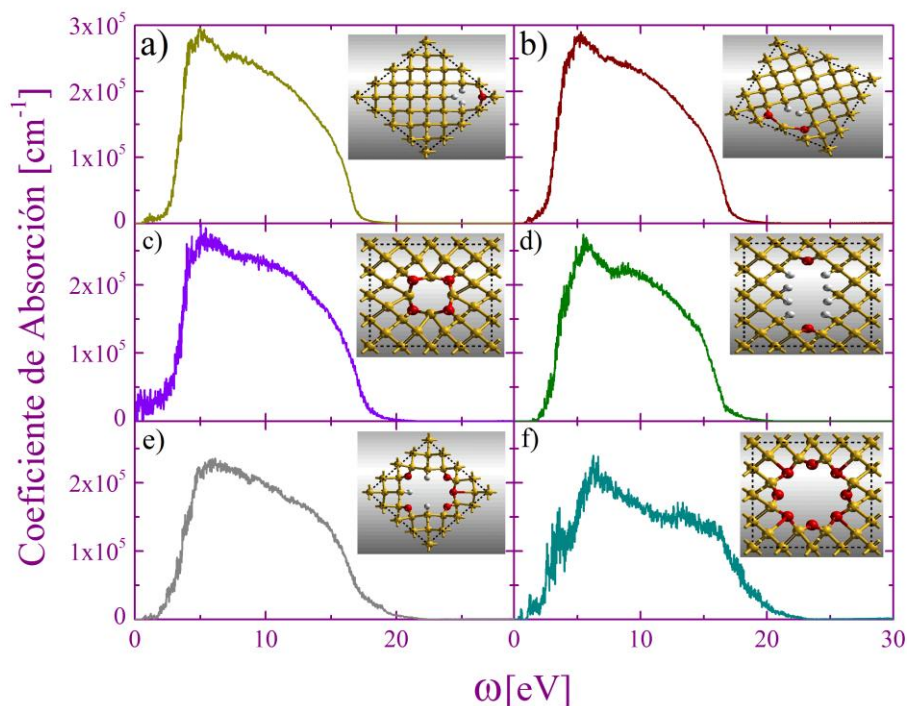


Figura 3.25 Absorción versus la frecuencia para diferentes estructuras de silicio con hidrogeno y oxígeno: a) 30 átomos de Si, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Si, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Si y 4 de O, d) 25 átomos de Si, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Si, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Si y 8 de O.

Hay que notar que la curva no cambia de forma, sigue el mismo comportamiento. En el caso de los incisos a), b), c), d) y e) las curvas tienen un poco de ruido y la anchura de curva es de aproximadamente 20 eV, incluso se puede decir que conservan valores similares para frecuencias similares, pero el inciso f) no es así, aunque si conserva la forma de la curva, esta es más delgada, menos de 15 eV y sus valores son más pequeños.

Estas dos propiedades, como se mencionó anteriormente, están relacionadas con la función dieléctrica, mostrada en la figura 3.26.

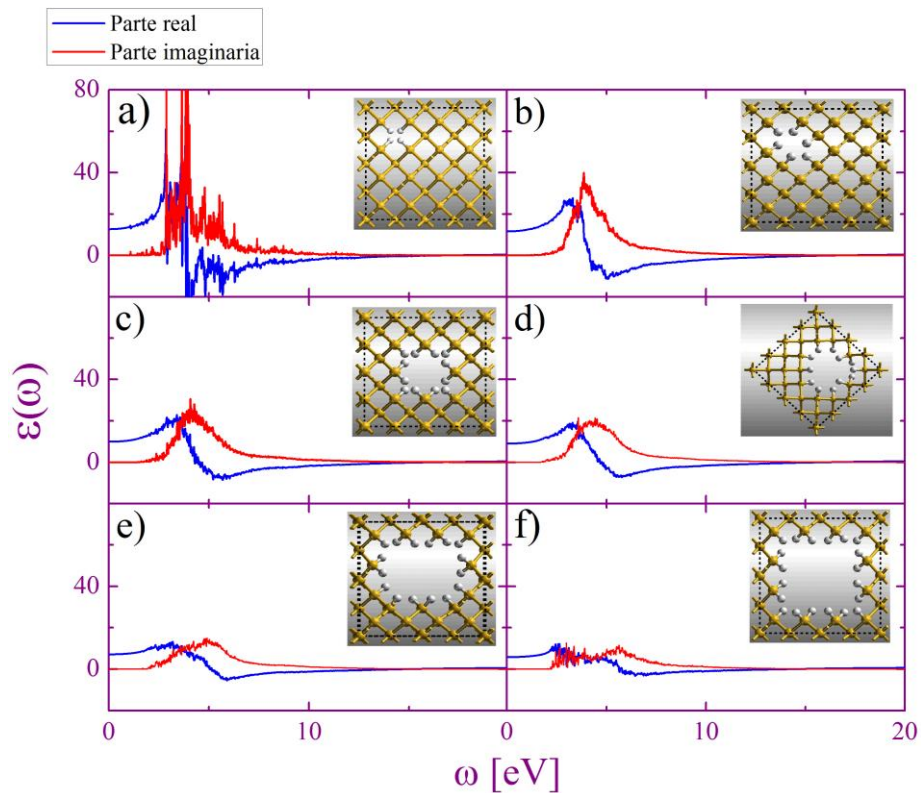


Figura 3.26 Función dieléctrica versus la frecuencia para diferentes estructuras de silicio con hidrogeno y oxígeno: a) 30 átomos de Si, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Si, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Si y 4 de O, d) 25 átomos de Si, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Si, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Si y 8 de O.

En la figura 3.26 se observa la función dieléctrica para las estructuras mencionadas en la figura 3.23. Lo que sobresale es que conforme aumenta la porosidad y el número de oxígenos presentes los valores son más cercanos a cero. Por ejemplo, el inciso c) muestra una curva más pequeña que las de los incisos a) y b) debido a que aumentó la oxidación, de igual forma, la curva mostrada en el inciso f) es menor que las mostradas en los incisos d) y e) por la misma razón del aumento de la oxidación. Comparando c) y f) se observa que la curva en f) es menor que en c), debido a que la porosidad aumentó.

El análisis anterior realizado también se llevó a cabo en el germanio poroso pasivado con hidrógeno y oxígeno.

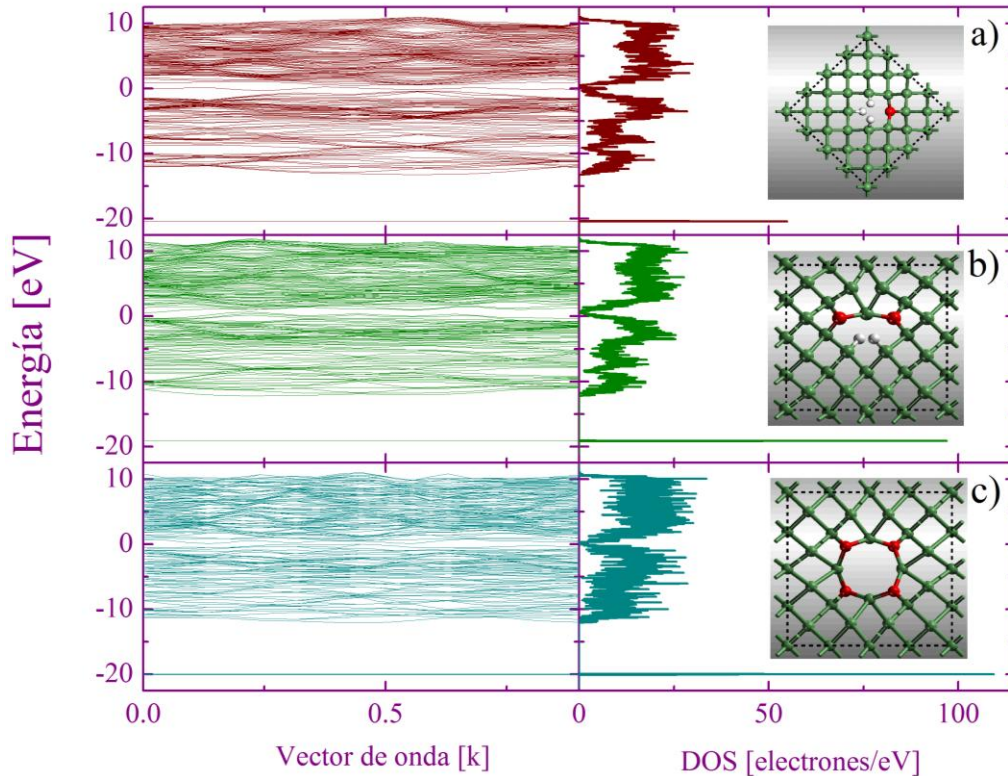


Figura 3.27 Estructura de bandas y la DOS versus el vector de onda y la energía para diferentes estructuras de germanio poroso con presencia de oxígeno: a) 30 átomos de Ge, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Ge, 2 de H y 2 de O y c) 36 átomos de Ge y 4 de O.

En la figura 3.27 tenemos la estructura de bandas y la DOS para diferentes estructuras de Germanio poroso con presencia de oxígeno: a) 30 átomos de Ge, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Ge, 2 de H y 2 de O y c) 36 átomos de Ge y 4 de O. Se tomó una celda base de 32 átomos. El número de bandas fue de a) 83 bandas, b) 83 bandas y c) 84 bandas.

Lo primero que hay que notar es que la banda prohibida en el poroso, con presencia de oxígeno se comienza hacer más chica y se forma otra brecha de energía prohibida más ancha pero a menor energía, es decir, lo que se identificaba como banda de conducción y banda de valencia se comienzan a juntar para formar una sola y a menor energía aparece otra banda con mayor población, esto se ve más marcado con forme aumenta la porosidad y el número de oxígenos presentes en el borde del poro, como lo muestra la figura 3.28.

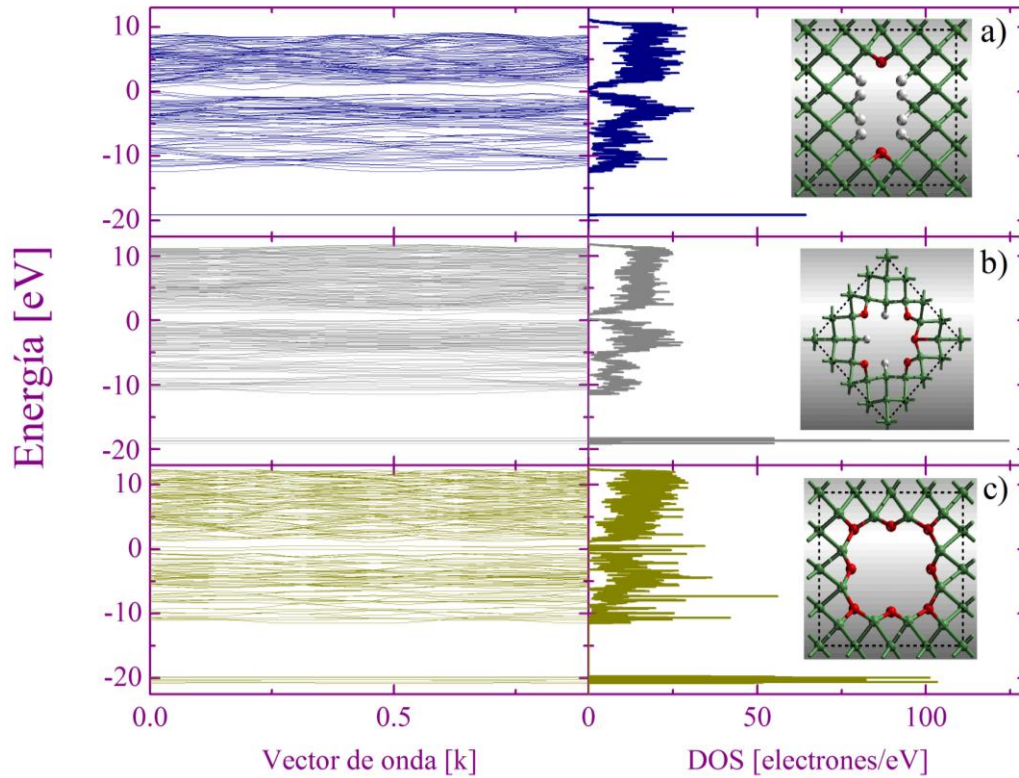


Figura 3.28 Estructura de bandas y la DOS versus el vector de onda y la energía para diferentes estructuras de germanio poroso con presencia de oxígeno: a) 25 átomos de Ge, 8 átomos de H y 2 de O, b) 22 átomos de Ge, 3 de H y 5 de O y c) 19 de átomos de Ge y 8 de O

En la figura 3.28 las estructuras son a) 25 átomos de Ge, 8 átomos de H y 2 de O, b) 22 átomos de Ge, 3 de H y 5 de O y c) 19 de átomos de Ge y 8 de O, las bandas necesarias para el cálculo fueron a) 78 bandas, b) 78 bandas y c) 80 bandas. Cualitativamente se observa que con el aumento de oxígenos en las estructuras, la nueva banda tiene presencia de más electrones. Esto se analiza mejor en la figura 3.29.

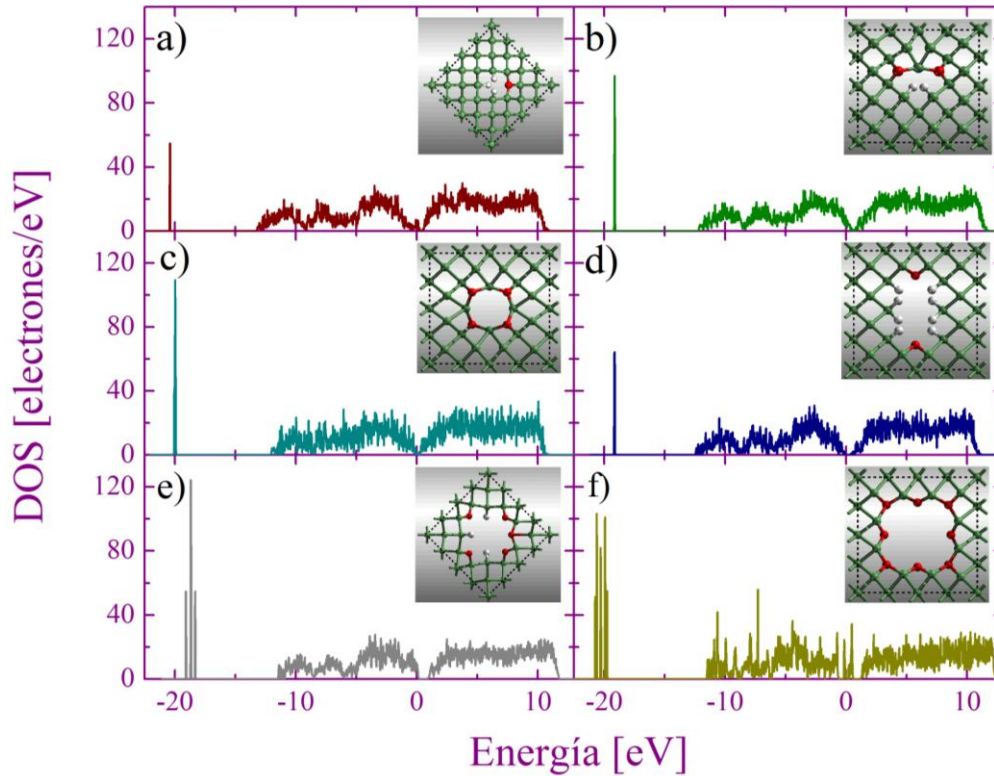


Figura 3.29 DOS versus la energía para diferentes estructuras de germanio con hidrogeno y oxígeno: a) 30 átomos de Ge, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Ge, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Ge y 4 de O, d) 25 átomos de Ge, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Ge, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Ge y 8 de O.

En la figura 3.29 se muestra la DOS para a) 30 átomos de Ge, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Ge, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Ge y 4 de O, d) 25 átomos de Ge, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Ge, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Ge y 8 de O. Se puede observar que en las dos estructuras que están totalmente oxidadas en la superficie, que son los incisos c) y f), la nueva banda aumenta en población mucho más que en las que se empiezan a oxidar, como en los incisos a) y d) o que están medianamente oxidadas, como en los incisos b) y e).

Al cambiar la estructura de bandas y en la DOS, las propiedades ópticas también cambiaron, como la reflexión que es mostrada en la figura 3.30.

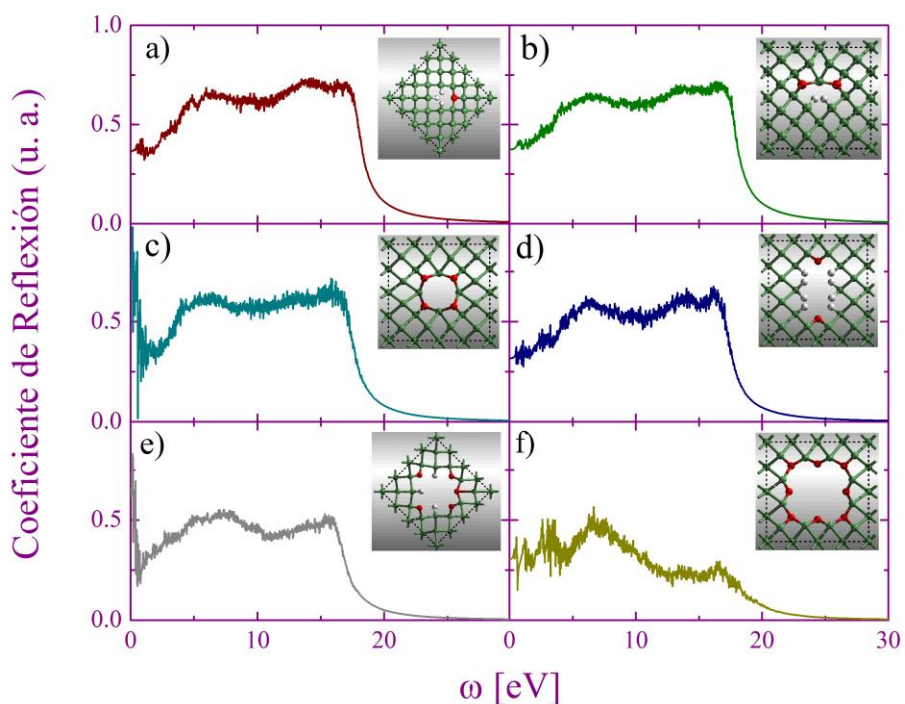


Figura 3.30 Reflexión en función de la frecuencia para diferentes estructuras de germanio con hidrogeno y oxígeno: a) 30 átomos de Ge, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Ge, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Ge y 4 de O, d) 25 átomos de Ge, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Ge, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Ge y 8 de O.

Las curvas de reflexión mostradas pertenecen a las mismas estructuras mencionadas en la figura 3.29. Cuando aumentamos la porosidad se va alterando el comportamiento y disminuye de valor los puntos máximos de la curva, como sucede en el inciso f) que la curva ya es totalmente diferente a las mostradas en a), b), c) y d) y su valor es mucho menor. Este comportamiento también se ve reflejado en los espectros de absorción, ver figura 3.31.

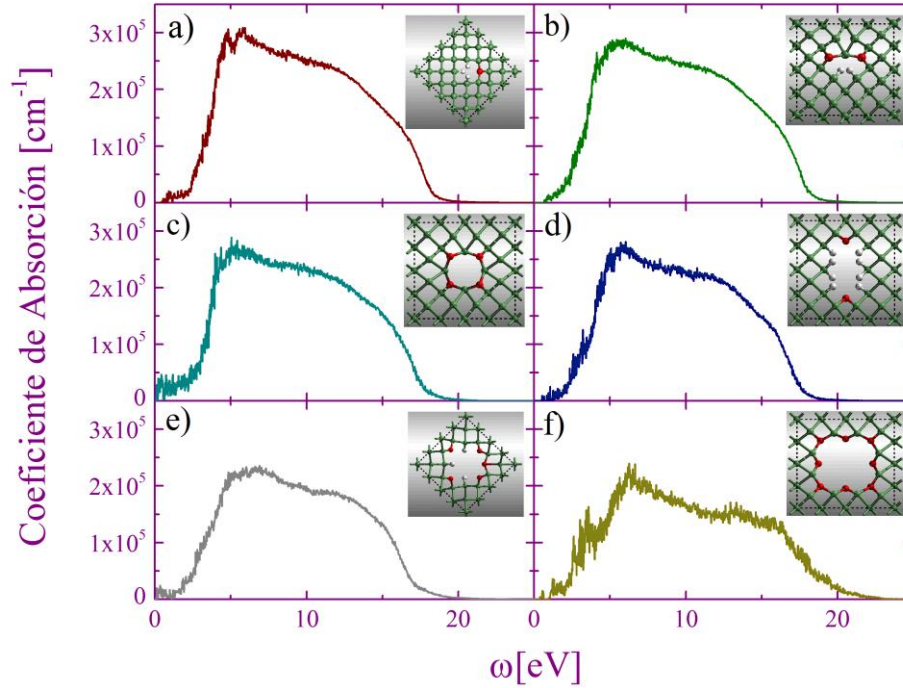


Figura 3.31 Absorción versus la frecuencia para diferentes estructuras de germanio con hidrogeno y oxígeno: a) 30 átomos de Ge, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Ge, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Ge y 4 de O, d) 25 átomos de Ge, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Ge, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Ge y 8 de O.

Las estructuras mostradas en la figura 3.31 son las mismas que se mencionaron en la figura 3.29. Hay que notar que la curva no cambia de forma, sigue el mismo comportamiento del espectro con tendencia a decrecer mientras más grande es el poro y tiene más oxígenos.

Estas dos propiedades, como se mencionó anteriormente, están relacionadas con la función dieléctrica, mostrada en la figura 3.32.

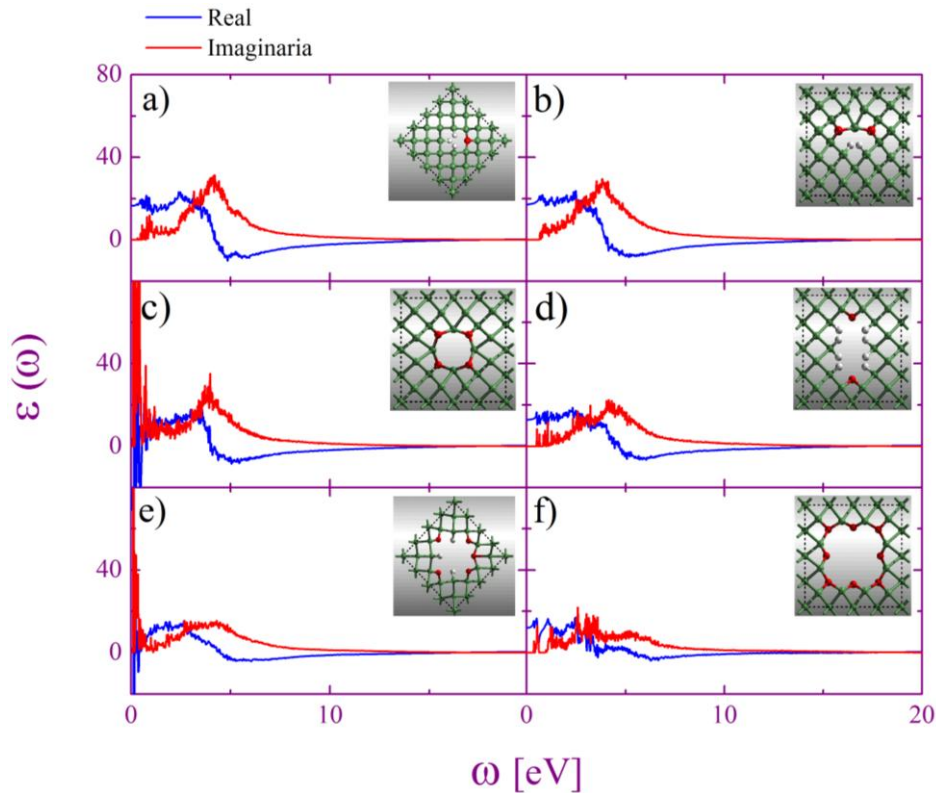


Figura 3.32 Función dieléctrica versus la frecuencia para diferentes estructuras de germanio con hidrogeno y oxígeno: a) 30 átomos de Ge, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Ge, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Ge y 4 de O, d) 25 átomos de Ge, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Ge, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Ge y 8 de O.

En la figura 3.32 se observa la función dieléctrica para las estructuras mencionadas en la figura 3.29. Observemos que conforme aumenta la porosidad y el número de oxígenos presentes los valores son más cercanos a cero. Por ejemplo, el inciso c) muestra una curva más pequeña que las de los incisos a) y b) debido a que aumentó la oxidación, de igual forma, la curva mostrada en el inciso f) es menor que las mostradas en los incisos d) y e) por la misma razón del aumento de la oxidación. Comparando c) y f) se observa que la curva en f) es menor que en c), debido a que la porosidad aumentó.

El efecto en las propiedades eléctricas y ópticas de la presencia del oxígeno en el silicio y germanio poroso es el cambio de la posición del gap y la disminución en los espectros de las propiedades físicas. Para analizar más a detalle el ancho del gap se realizó una amplificación de estas zonas en el espectro de densidad de estados. A continuación se presentan estas amplificaciones:



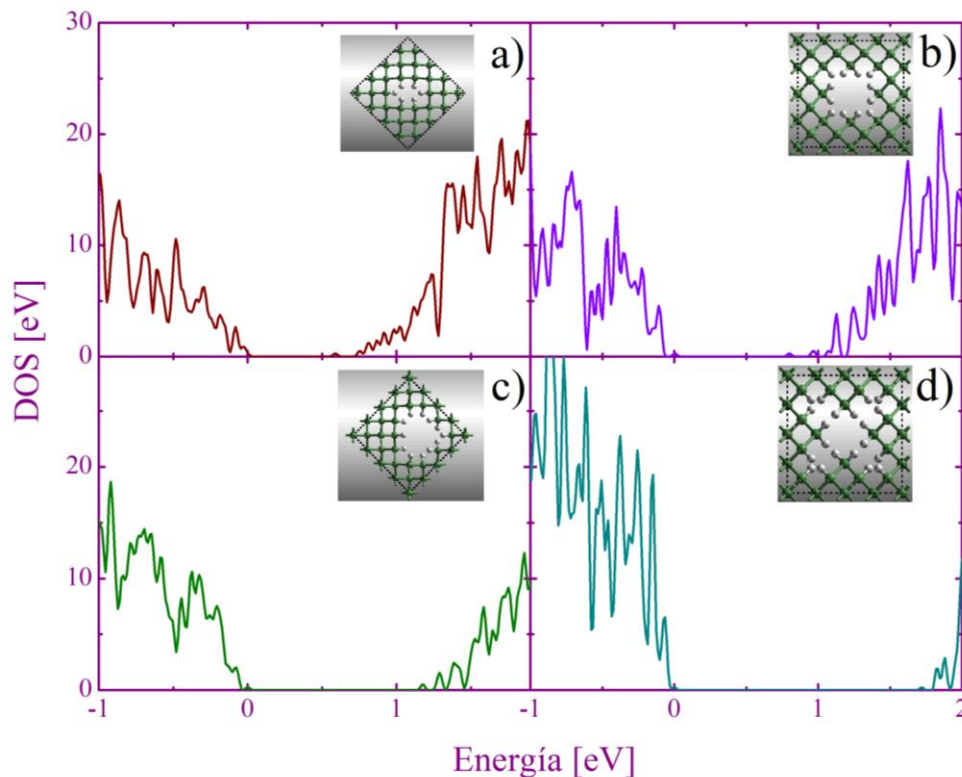


Figura 3.33 Amplificación de DOS versus la energía para las estructuras de germanio poroso con a) 30 átomos de Ge y 6 de H, b) 27 átomos de Ge y 12 de H, c) 25 átomos de Ge y 12 y d) 23 átomos de Ge y 20 de H.

En este caso, se muestra una amplificación de DOS versus la energía para observar el ancho del gap para diferentes estructuras de germanio poroso con a) 30 átomos de Ge y 6 de H, b) 27 átomos de Ge y 12 de H, c) 25 átomos de Ge y 12 y d) 23 átomos de Ge y 20 de H. Hay que notar que el gap va creciendo con forme aumenta la porosidad arrojando valores a) 0.52104 eV, b) 0.70010 eV, c) 1.08031 eV y d) 1.61138 eV. La tendencia es casi lineal.

La amplificación para medir el gap ( $E_G$ ) en el silicio poroso pasivado con hidrogeno se presenta en la figura 3.34.

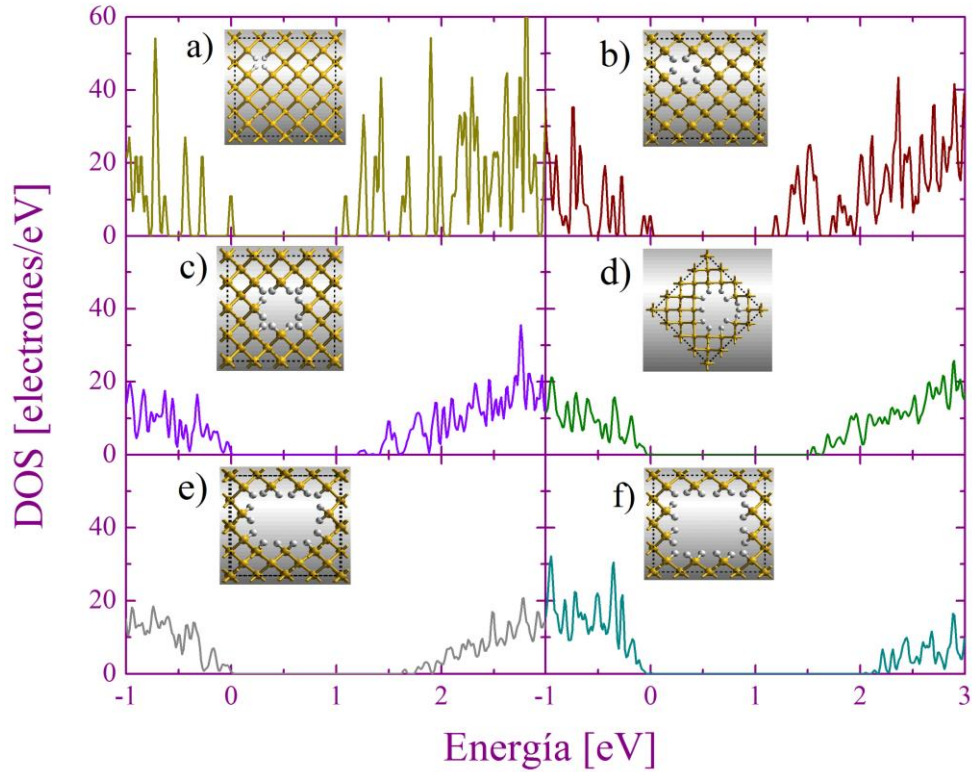


Figura 3.34 Amplificación de DOS versus la energía para las estructuras de silicio poroso con a) 31 átomos de Si y 4 de H, b) 30 átomos de Si y 6 de H, c) 27 átomos de Si y 12 átomos de H, d) 25 átomos de Si y 12 de H, e) 22 átomos de Si y 16 de H y f) 19 átomos de Si y 20 de H.

Las diferentes estructuras analizadas son a) 31 átomos de Si y 4 de H, b) 30 átomos de Si y 6 de H, c) 27 átomos de Si y 12 átomos de H, d) 25 átomos de Si y 12 de H, e) 22 átomos de Si y 16 de H y f) 19 átomos de Si y 20 de H. Al igual que con el germanio poroso, la  $E_G$  sigue una tendencia creciente cuando se incrementa la porosidad, dando valores de a) 0.98411 eV, b) 1.09086 eV, c) 1.12132 eV, d) 1.42997 eV, e) 1.52814 eV y f) 1.94183 eV.

Cuando hay presencia de oxígeno, la DOS cambia mucho, el gap se hace menor que en las estructuras que sólo están pasivadas con hidrógeno y en algunos casos cambia de posición, como lo muestra la figura 3.35

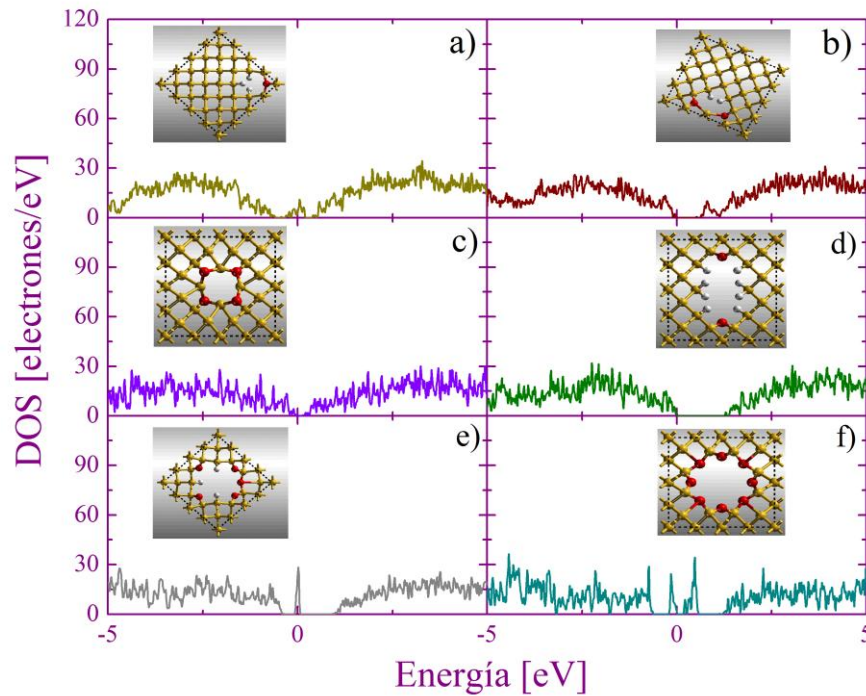


Figura 3.35 Amplificación de DOS versus la energía para las estructuras de silicio poroso con a) 30 átomos de Si, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Si, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Si y 4 de O, d) 25 átomos de Si, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Si, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Si y 8 de O.

Las estructuras mostradas en la figura 3.35 son a) 30 átomos de Si, 3 átomos de H y 1 de O, b) 38 átomos de Si, 2 de H y 2 de O, c) 36 átomos de Si y 4 de O, d) 25 átomos de Si, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Si, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Si y 8 de O. Como se mencionó antes, con el aumento de la porosidad y de la presencia de oxígeno se ve afectada la DOS reduciendo el ancho de ésta. El límite inferior de la banda de conducción se comienza a poblar a menores energías dando como resultado brechas de energía prohibida menores a las que se presentaron pasivadas con hidrógeno. El ancho del gap es: a) 0.10186 eV, b) 0.39588 eV, c) 0.02258 eV, d) 1.13217 eV, e) 0.75377 eV y f) 0.45979 eV. La posición del gap se encuentra en a) [0.24197 eV, 0.34383 eV], b) [0.06542 eV, 0.46131 eV], c) [0.05619 eV, 0.07877 eV], d) [0.06757 eV, 1.19974 eV], e) [0.10463 eV, 0.85840 eV] y f) [0.60866 eV, 1.06845 eV].

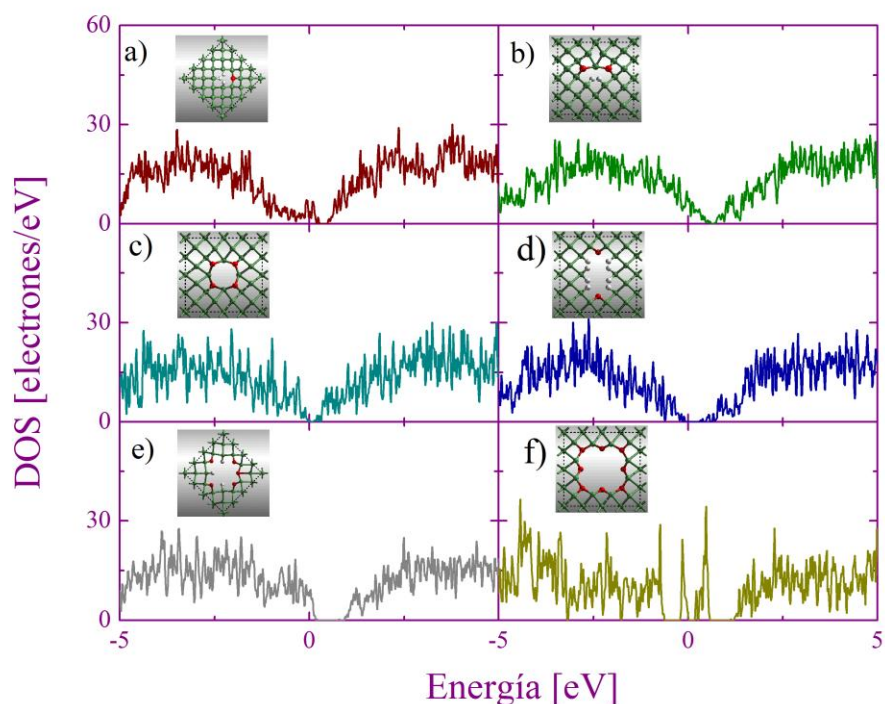


Figura 3.36 Amplificación de DOS versus la energía para las estructuras de germanio poroso con a) 30 átomos de Ge, 3 átomos de H y 1 de O, b) 29 átomos de Ge, 2 de H y 2 de O, c) 27 átomos de Ge y 4 de O, d) 25 átomos de Ge, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Ge, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Ge y 8 de O.

Las estructuras mostradas en la figura 3.36 son a) 30 átomos de Ge, 3 átomos de H y 1 de O, b) 29 átomos de Ge, 2 de H y 2 de O, c) 27 átomos de Ge y 4 de O, d) 25 átomos de Ge, 8 átomos de H y 2 de O, e) 22 átomos de Ge, 3 de H y 5 de O y f) 19 de átomos de Ge y 8 de O. El aumento en la porosidad y la presencia de oxígeno hacen que haya población en lo que era el gap del germanio pasivado con hidrógeno y que el ancho de ésta disminuya. Los valores del ancho de gap son a) 0.14661 eV, b) 0.03388 eV, c) 0.2258 eV, d) 0.20388 eV, e) 0.046332 eV y f) 0.07850 eV. También hay que notar que la posición del gap sufre un corrimiento a la derecha con respecto al gap mostrado con las estructuras pasivadas con hidrógeno.

En las figuras 3.37 y 3.38 se muestran una comparación del ancho del gap contra el número de átomos del silicio y del germanio respectivamente.

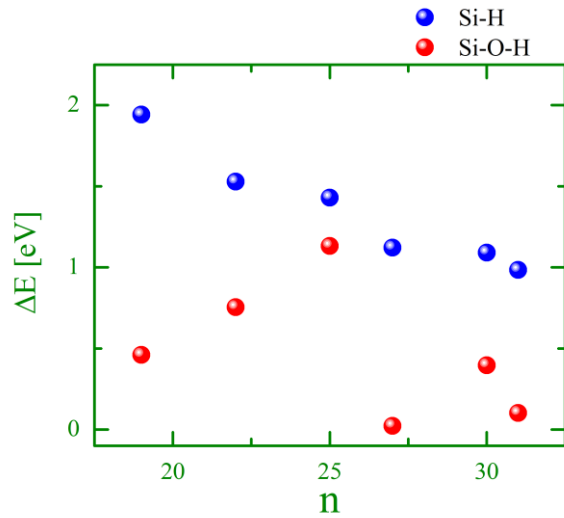


Figura 3.37 Ancho del gap versus el número de átomos del silicio poroso con hidrógenos (bolas azules) y con hidrógenos más oxígenos (bolas rojas).

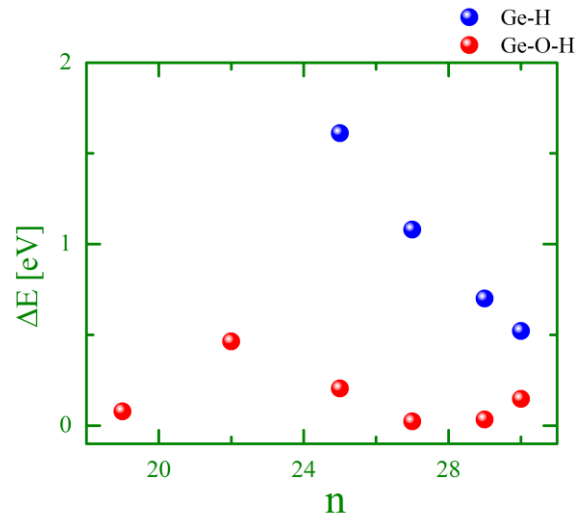


Figura 3.38 Ancho del gap versus el número de átomos del germanio poroso con hidrógenos (bolas azules) y con hidrógenos más oxígenos (bolas rojas).

Cabe señalar que el gap está localizado después de energía igual a cero para todas las estructuras. Cuando en las estructuras hay presencia de oxígeno, el gap se recorre a la derecha respecto a la posición del gap de las estructuras pasivadas con hidrógeno y este se transforma en un gap de menor ancho.

También se puede observar que cuando las estructuras de silicio y germanio son pasivadas con hidrogeno las dos decrecen de forma similar.

# Conclusiones

En esta tesis se realizó el análisis de las propiedades electrónicas y ópticas de nanoalambres y estructuras con poros de silicio y germanio pasivados con hidrogeno y/u oxígeno utilizando métodos de primeros principios, como son la teoría funcional de la densidad que se encuentra dentro del software Castep.

Los principales resultados los podemos resumir como:

- El ancho de la brecha de energía prohibida aumenta cuando los nanoalambres de Si y Ge disminuyen de tamaño, lo cual se puede atribuir al efecto de confinamiento cuántico.
- El tamaño de la brecha se modifica cuando son introducidos diferentes átomos, en nuestro caso los de oxígeno.
- Cuando las estructuras son porosas se puede observar en la estructura de bandas un corrimiento del punto mínimo de la banda de conducción, tendiendo a un semiconductor de brecha directa en los dos casos y así dejando de ser un semiconductor de brecha indirecta. Esto es por lo que tomo gran relevancia los sistemas porosos ya que pueden ser utilizados para aplicaciones optoelectrónicas, como sensores de gas y biológicos.
- Se modificó la localización de la brecha en las nanoestructuras porosas recorriéndose a la derecha cuando se introduce oxígeno y son pasivadas con átomos de hidrogeno.
- El ancho de la brecha es mayor en las nanoestructuras de silicio que en las de germanio.
- Cuando las nanoestructuras porosas de silicio o germanio son pasivadas solo con átomos de hidrogeno el ancho de la energía del gap se encuentra similar al de los nanoalambres y no cambia de posición, además decrece conforme aumenta el número de átomos de las nanoestructuras.
- Los espectros de absorción y reflexión decrecen más en nanoestructuras porosas de germanio cuando tienen más oxígenos en comparación con las de silicio. En cambio cuando solo son pasivadas con hidrogenos los espectros de estas dos cantidades decrecen más en silicio que en germanio.

El análisis en este trabajo puede ser extendido a celdas con mayor número de átomos para poder ser comparado con resultados experimentales.



# Bibliografía

- [Accelrys Inc, 2011] Accelrys Inc., CASTEP Users guide (2011)
- [Anota, 2005] E. C. Anota, J. F. R. Silva, Revista Colombiana de Física, Vol. 37, No. 2, 405-417 (2005).
- [Arias, 2005] A. I. O. Arias, Ingeniería 9-3 (2005) 39-46
- [Beckmann, 1965] K. H. Beckman, Surface Science, Vol. 3 (1965) 324-332.
- [Berger, 1994] M. G. Berger, C. Dieker, M. Thönissen, L. Vescan, H. Lüth, H. Münder, J. Phys. D 27 (1994) 1333.
- [Bisi, 2000] O. Bisi, S. Ossicini y L. Pavesi. Surf. Sci. Rep. 38, 1-126 (2000).
- [Buda, 1992] F. Buda, J. Kohanoff, Parrinello. Phys. Rev. Lett. Vol. 69, No. 8 (1962) 1272-7275.
- [Callister, 2007] William D. Callister,. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Vol 2. Ed. Reverté. Barcelona, España (2007).
- [Canham, 1994] L.T. Canham, A. G. Cullis, C. Pickering, O. D. Dosser, T. I. Cox, T. P. Lynch, Nature Vol. 368 No. 133 (1994).
- [Choi, 2000] H. C. Choi, J. Buriak. Chem. Commun. (Cambridge), 1669 (2000).
- [Cruz,2007] M. Cruz, L. A. Pérez, C. Wang. Revista Mexicana de Física S 53 (7) 225-228 (2007).
- [Cullis, 1997] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, J. Appl. Phys. 82, 909 (1997); doi: 10.1063/1.366536.
- [Fiolhais, 2003] C. Fiolhais, F. Noguera, M. Marques. A Primer In Density Funcional Theory. Lecture Notes in Physics. Ed. Springer. 2003.
- [Flamand, 2005] G. Flamand, J. Poortmans, K. Dessen. Phys. Status Solidi C, 2, 3243 (2005).

[Föll, 2005] H. Föll, J. Carstensen, S. Frey. MRS Proceedings, 876, R12.1 (2005) doi:10.1557/PROC-876-R12.1.

[Grahn, 2001] Holger T. Grahn, Introduction to semiconductor physics. World Scientific. London, (2001).

[Gómez, 2000] P. Gómez. Fundamentos físicos de la informática. Universidad Politécnica de Madrid (2000).

[Hong-Liang, 2009] L. Hong-Liang, Z. Yingchun, X. Dongsheng, Y. Wan, L. J. Xia., Appl. Phys. 105, 114307 (2009); doi: 10.1063/1.3133209.

[Hohenberg, 1964] P. Hohenber, W. Kohn. Phys. Rev. B 136, 3B, 864 (1964).

[Huang, 2012] W. Huang, Z. Huang, H. Cheng, X. Miao. App. Phys. Lett. 101. 171601-1 (2012).

[Imai, 1983] K. Imai, H. Takaoka. Journal of Crystal Growth, Volume 63, Issue 3, p. 547-553 (1983). doi: 10.1016/0022-0248(83)90166-5.

[Jing, 2009] C. Jing, C. Zhang, X. Zang, W. Zhou, W. Bai, T. Lin, J. Chu Sci. Technol. Adv. Mater. 10 (2009) 065001 (6pp).

[Kanemitsu, 1996] Y. Kanemitsu. Thin Solid Films 276 (1996) 44-46.

[Kittel, 2005] Kittel, Charles. Introduction to Solid State Physics. 8a Ed. Estados Unidos (2005).

[Kohn, 1965] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. Vol. 140, Numero 4A pag. 1133-1138 (1965).

[Ko, 2008] T.S. Ko, J. Shieh, M.C. Yang, T.C. Lu, H.C. Kuo, S.C. Wang, Thin Solid Films 516 (2008) 2934-2938.

[Kokerand, 2000] L.Kokerand K.W. Kolasinski. Photoelectrochemical etching of Si and porous Si in aqueous HF. Physical Chemistry Chemical Physics, 2:277-281(2000).

[Koropecski, 2004] R.R. Koropecski, R.D. Arce y J.A. Schmidt, Phys. Rev. B 69, 205317 (2004)

[Langa, 2005] S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, K. Steen, S. Frey, I. M. Tiginyanu, H. Föll, J. Electrochem. Soc., 152, C525 (2005).

- [Lehmann, 1991] V. Lehmann and U. Gösele Appl. Phys. Lett. 58, 856 (1991); doi: 10.1063/1.104512
- [Levine, 2001] I. N. Levine. Quantum Chemistry. Prentice Hall. New York (2001).
- [Milman, 2000] V. Milman, B. Winkler, J. White, C. Pickard, M. Payne, E. Akhmatkaya, R. Nobes. Int. J. Quantum Chem., 77, 895-910 (2000).
- [Miyazaki, 1995] S. Miyazaki, K. Sakamoto, K. Shiba, M. Hirose. Thin Solid Films 255 (1995) 99- 102.
- [Miranda, 2007] A. Miranda, D. Guzmán, L. Niño de R., R. Vazquez, M. Cruz-Irisson, Revista Mexicana de Física. S 53 (5) 78-82 (2007).
- [Mody 2010] V. Mody, R. Siwale, A. Singh, H. Mody, Introduction to metallic nanoparticles. Vol. 2, p 282-289 (2010).
- [Murphy 2008] C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. C. Goldsmith, S. C. Baxter. Acc. Chem. Res. 41 (12), 1721-1730 (2008).
- [Pool, 2003] Charles P. Pool, Frank J. Owens. Introducción a la Nanaotecnología. USA (2003)
- [Phillips, 1959] J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- [Pfrommer, 1997] B. Pfrommer, M. Cote, S. Louie, M. Cohen, J. Comput. Phys., 131, 133-140 (1997).
- [Parr, 1989] R. G. Parr, W. Yang. Density-Functional Theory of atoms and Molecules. Oxford Science Publications (1989).
- [Portis, 1974] A. M. Portis, H. D. Young. Berkeley physics laboratory: Semiconductor Electronic;, Editorial Reverté, España (1974).
- [Rasero, 2009] D. A. Rasero, T. S. Suárez, R. A. Jiménez, J. A. Rodríguez, Revista Colombiana de Física, vol. 41, No. 3, (2009).
- [Ray, 2011] M. Ray, N. R. Bandyopadhyay, U. Ghanta, R. F. Klie, A. K. Pramanick et al. J. Appl. Phys. 110, 094309 (2011); doi: 10.1063/1.3657771.
- [Rivera, 2002] W. Rivera, A. L. Aponzá, A. E. Pisso. Revista Colombiana de Física, Vol. 34, No. 1 (2002).

- [Rojas, 1996] A. G. Rojas. Aplicaciones de películas delgadas dopadas con erbio. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Puebla (1996).
- [Rojas, 2011] E. G. Rojas, J. Hensen, J. Carstensen, H. Föll, R. Brendel. Journal of The Electrochemical Society. Vol. 158, issue 6, D408-D411 (2011) doi: 10.1149/1.3583645J.
- [Shih, 1992] S. Shih, K. H. Jung, T. Y. Hsieh, J. Sarathy, J. C. Campbell, D. L. Kwong. Appl. Phys. Lett. 60, 1863 (1992).
- [Schlick, 2010] T. Schlick. Molecular modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide. Springer. New York (2010).
- [Sholl, 2009] D. S. Sholl. Density Functional Theory. A practical introduction. Georgia (2009).
- [Stein, 2006] A. Stein. Nature. 441, 1055-1056 (2006) doi:10.1038/4411055a.
- [Sutton, 2004] Adrián P. Sutton. Electronic Structure of Materials. Oxford Science Publications, (2004).
- [Van Zant, 2000] P. Van Zant. Microchip Fabrication a Practical Guide to Semiconductor Processing. Mc Graw Hill ( 2000).
- [Vasiliev, 2002] I. Vasiliev, J. R. Chelikowsky, R. M. Martin. Phys. Rev. B, Vol. 65, 121302 (2002) DOI: 10.1103/PhysRevB.65.121302.
- [Vial, 1992] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon. F. Muller, Romestain y R. M. Macfarlane, Phys. Rev. B 45, 14171 (1992).
- [Wilson, 1993] W. L. Wilson, P. F. Szajowski, L. E. Brus. Science. Vol. 262 (1993).
- [Yu, 2001] P. Yu, M. Cardona. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. Ed. Springer (2001).
- [Zhang, 2006] G. X. Zhang. Porous silicon: Morphology and formation mechanisms. In C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Adelco, editors. Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 39, Chap. 2. Springer Science, NewYork, (2006).