



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Modelaje Ab-initio de Adsorción y Disociación
Molecular en Silicio Poroso**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE

M A T E R I A L E S

P R E S E N T A

LILIA PÉREZ BARRITA

TUTOR PRINCIPAL

DR. CHUMIN WANG CHEN

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DRA. VICENTA SÁNCHEZ MORALES

FACULTAD DE CIENCIAS



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.

Resumen

Dentro de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, la nanociencia y la nanotecnología constituyen quizá el tema de investigación que ha atraído mayor atención a la comunidad científica en los últimos años. La microelectrónica actual a escala nanométrica se basa principalmente en silicio, debido a su abundancia en la corteza terrestre y su tamaño de brecha energética de 1.1 eV apropiada para circuitos integrados operados a temperatura ambiente. Además, el óxido de silicio es uno de los mejores aislantes eléctricos y constituye un elemento básico en los transistores de efecto de campo metal-aislante-semiconductor (MOSFET). Sin embargo, el silicio cristalino (cSi) tiene una brecha energética indirecta que inhibe una participación óptica activa. En cambio, el silicio en forma porosa tiene foto y electroluminiscencia significativamente mayor que la del cSi, debido a la relajación de la regla de selección y el aumento de la brecha energética por el confinamiento cuántico.

El silicio poroso (PSi) se obtiene por medio de una anodización a partir de obleas de cSi y en particular, el silicio mesoporoso posee una extensa área superficial de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ que permite tener aplicaciones importantes tales como sensores de gas y de moléculas biológicas, así como dispensadores de medicamentos. Debido a la compleja morfología estructural del PSi, el desarrollo de modelos microscópicos no ha sido una tarea fácil. En esta tesis, se reporta un estudio ab-initio de la adsorción molecular en la superficie del PSi utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Específicamente hemos estudiado la adsorción de átomos tales como hidrógeno, oxígeno, y nitrógeno, así como las moléculas N_2 , NO, N_2O y NO_2 . El modelaje cuántico se llevó a cabo utilizando la técnica de superceldas y el código CASTEP dentro del software Materials Studio. Estudiamos en detalle los efectos de la carga eléctrica en la adsorción, así como en la disociación molecular asistida por la superficie del material poroso. En otras palabras, la dinámica molecular ab-initio revela la ruptura de enlaces moleculares catalizada por una superficie porosa fuera de la neutralidad eléctrica. Finalmente, esta tesis también analiza el proceso de verificación experimental de dicha adsorción por medio de la espectroscopía infrarroja, prediciendo a partir de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) los espectros que se esperan medir en PSi con y sin moléculas adsorbidas.

Contenido

Introducción	4
Objetivos	6
Capítulo 1. Silicio Poroso	7
1.1. Preparación de Muestras	8
1.1.1. Obleas de silicio cristalino	9
1.1.2. Contacto eléctrico sobre las obleas	10
1.1.3. Anodización electroquímica	11
1.1.4. Parámetros de anodización	12
1.1.5. Secado de muestras	15
1.2. Métodos de Caracterización	16
1.2.1. Gravimetría	16
1.2.2. Microscopía	17
1.2.3. Difracción de rayos X	20
1.2.4. Espectrofotometría	21
1.2.5. Adsorción de gases	23
1.2.6. Propiedades térmicas	23
Capítulo 2. Modelaje a Primeros Principios	25
2.1. Formalismo del Funcional de la Densidad	25
2.1.1. Problema de muchas partículas	25
2.1.2. Método de Hartree-Fock	26
2.1.3. Teoremas básicos	27
2.1.4. Método de Kohn-Sham	28
2.1.5. Correlación e intercambio	29
2.1.6. Aproximación de densidad local	29
2.2. Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad	30
2.3. Código CASTEP	31
2.4. Dinámica Molecular Ab-initio	32
Capítulo 3. Adsorción de Óxidos Nitrosos	34
3.1. Compuestos de Nitrógeno	34
3.2. Detalles de los Cálculos	35
3.3. Adsorción en Silicio Poroso	36
3.4. Espectro de Adsorción Infrarroja	40
3.5. Disociación Inducida por Carga Eléctrica	42
Conclusiones	44
Referencias	45

*Gracias Madre
Susana Barrita Barceló,
Por el esfuerzo, por amarme tanto.
Por mi vida... por toda mi vida*

Agradecimientos

Los resultados de este proyecto están dedicados a todas aquellas personas que, de alguna forma, son parte de su culminación.

Gracias Doctor Chumin Wang Chen, por la dedicación, tiempo y paciencia (muchísima paciencia) que me proporcionó. Gracias Doctora Vicenta por el apoyo incondicional a lo largo del proceso de adaptación. A mi comité tutor (Dra Vicenta y Dra. Monserrat) y jurado (Dra. Renela, Dra. Lucia, Dr. Luis y Dr. Miguel) por darse el tiempo para corregir y evaluar mi proyecto.

El más grande agradecimiento está dirigido Dios por permitirme tener a la madre más hermosa del mundo, Susana Barrita Barceló, quien a lo largo de mi vida ha velado por mi bienestar y educación, siendo el más importante apoyo en todo momento y demostrando su eterna confianza en mí.

A Mario López, Abel, Aidé, Alberto y Janet (mis hermanos) que de alguna manera me estimularon a alcanzar el objetivo deseado. A mis compañeros de estudio y amigos quienes me acompañaron a lo largo de ésta aventura y de los cuales adquirí gran enseñanza en el transcurso de mi formación (Natalia T. Cesar, Natalia R. Marisol A, Laura, Perla y Adriana).

Un especial agradecimiento es para Micaela Julia Raga Binimelis quien me encontró en una etapa de vida muy complicada (social y laboralmente), me proporciono su apoyo y me impulso a finalizar el proyecto de investigación.

Gracias a los técnicos y administrativos (Diana, Esther, Graciela, Isabel, Luisa etc.) y a todas aquellas personas que no menciono pero les tengo un inmenso agradecimiento por ser parte de mi vida.

Gracias a las personas encargadas del centro de cómputo, Alberto López, Alejandro Pompa, y Caín González por su amable asistencia técnica. Agradezco el apoyo recibido a través de los proyectos CONACyT-252943 y UNAM-DGAPA-PAPIIT IN106317. Los cálculos numéricos se realizaron en la supercomputadora Miztli a través del proyecto LANCAD-DGTIC-UNAM-039 donde la asistencia de Yolanda Flores fue de gran importancia en el transcurso de la investigación del proyecto.

Introducción

Hoy en día, la tecnología de semiconductores tiene un profundo impacto en la vida cotidiana y es uno de los campos con mayor velocidad de desarrollo. Dicho desarrollo se basa en una estrecha colaboración entre la teoría y el experimento. La descripción microscópica de los semiconductores dentro del formalismo de masa efectiva es más sencilla inclusive que la de los metales; en este último se requiere un conocimiento detallado de toda la superficie de Fermi. Se cree que el siglo XXI promete ser la era de los nanomateriales, los cuales exhiben efectos cuánticos a escala macroscópica. Durante las últimas dos décadas el silicio poroso (PSi), siendo un material nanoestructurado, ha sido objeto de intensos estudios para establecer una correlación entre sus propiedades macroscópicas, la nanoestructura y los efectos de la modificación de su extensa superficie. El PSi se obtiene mediante una anodización a partir de silicio cristalino y tiene aplicaciones importantes tales como: sensores de gas y de moléculas biológicas, dispensadores de medicamentos, dispositivos fotónicos y fotovoltaicos, así como reservorios de hidrógeno [Canham, 2018]. En general, las excitaciones en el PSi sufren un notable confinamiento cuántico, el cual modifica su comportamiento tanto en el espectro de energía como en la localización de su función de onda. En particular, el transporte electrónico y fotónico puede ser afectado por la adsorción molecular sobre la superficie de PSi, lo que conduce precisamente al diseño de los sensores. Por otro lado, las mediciones de sus propiedades electrónicas y ópticas nos permiten verificar el comportamiento de las excitaciones predicho por la teoría y correlacionarlo con su morfología estructural.

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y su forma alotrópica cristalina constituye el semiconductor más utilizado en la microelectrónica actual. En particular, su estructura tetraédrica genera una dureza mecánica cercana a la del diamante, el cual permite producir una alta concentración de poros con una porosidad superior al 90%. En 1956, Arthur Uhlir Jr. sintetizó la primera muestra de silicio poroso mientras buscaba un aislante eléctrico basado en silicio, hecho que fue reportado en un informe interno de Bell Labs. En 1990, Leigh Canham observó por primera vez la fotoluminiscencia en el PSi [Canham, 1990], la cual desencadenó una nueva fotónica basada en silicio. Actualmente, la mayoría de las aplicaciones de PSi se relaciona con su extensa área superficial del orden de $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Un conocimiento detallado de dicha superficie podría ser crucial para el diseño y fabricación de dispositivos tales como sensores y dispensadores de medicamentos.

Por otro lado, el nitrógeno es el componente más abundante en la atmósfera terrestre, siendo alrededor de 78% en el aire seco, y los óxidos de nitrógeno (NO_x) emitido por la combustión interna a altas temperaturas constituye uno de los principales contaminantes de las ciudades. Su detección y cuantificación son pertrechos básicos en la lucha contra la contaminación. Más aún, el óxido nitroso (N_2O) es un gas importante para el efecto invernadero y se ha demostrado que daña la capa de ozono estratosférica [Ravishankara, 2009]. Recientemente, se han reportado sensores de NO_2 basados en PSi [Li, 2013]. Así mismo, se encontró que NO y NO_2 pueden causar una disminución importante de fotoluminiscencia en el PSi [Harper, 1996]. Además, la conductividad eléctrica del silicio mesoporoso altamente dopado con boro puede incrementar dramáticamente cuando la muestra se expone al NO_2 gaseoso [Boarino, 2001]. La adsorción de

NO₂ gaseoso y líquido en la superficie P_{Si} formando diferentes grupos moleculares que contienen N se estudiaron mediante el uso de la espectroscopia infrarroja con la transformada de Fourier y la resonancia paramagnética electrónica [Sharov, 2005]. Muy recientemente, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) se ha aplicado al estudio de los estados aceptores de P_{Si} tipo *p* con y sin moléculas de NO₂ adsorbidas [Ptashchenko, 2018].

A pesar de la importancia de la detección de óxidos de nitrógeno, su adsorción en la superficie P_{Si} no ha sido abordada con detalle. En esta tesis realizamos un estudio sistemático de la adsorción de átomos (H, O y N) y moléculas (N₂, NO, N₂O y NO₂) en dicha superficie. Este estudio se llevó a cabo mediante modelaje cuántico *ab-initio* usando la Teoría del Funcional de la Densidad para conocer en detalle la cinética de adsorción de dichos átomos y moléculas en la superficie de P_{Si}, así como sus efectos en las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera. En el capítulo uno se discute el procedimiento tanto de síntesis como de caracterización de P_{Si}. En el capítulo dos se resume la Teoría del Funcional de la Densidad y se introduce el código CASTEP, mientras que en el capítulo tres se presentan los resultados de la adsorción de los átomos y moléculas antes mencionados en la superficie del P_{Si}. Finalmente, se presentan las conclusiones de esta tesis.

Objetivo General

El objetivo general de mis investigaciones doctorales consiste en desarrollar modelos cuánticos de la adsorción molecular en la superficie del silicio poroso y predecir propiedades medibles derivadas de dicha adsorción a partir de la teoría a primeros principios.

Objetivos Específicos

Los objetivos particulares de esta investigación son:

1. Construir modelos microscópicos de silicio poroso (PSi) basados en las superceldas para estructuras con y sin átomos o moléculas adsorbidos.
2. Realizar cálculos cuánticos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para predecir propiedades de las estructuras antes mencionadas.
3. Investigar la evolución temporal de la adsorción molecular sobre la superficie de PSi a partir de la Dinámica Molecular ab initio.
4. Cuantificar los efectos medibles de dicha adsorción en las propiedades físicas del PSi dentro de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT).
5. Estudiar la disociación molecular inducida por la superficie de PSi.

Hipótesis

La hipótesis de esta tesis consiste en la posible ocurrencia de adsorción molecular en la enorme área superficial del silicio poroso, así como la disociación molecular inducida por el mismo.

Capítulo 1

Silicio Poroso

El silicio poroso (PSi) es un material micro o nano estructurado que consiste en un conjunto de nanocristales de silicio interconectados y se obtiene a partir del silicio cristalino (cSi) por medio de un ataque electroquímico. Una de las peculiaridades de este material a diferencia del cSi, es su eficiente foto y electroluminiscencia. Otra característica importante del material es su extensa área superficial específica (del orden de $300 \text{ m}^2/\text{g}$) que puede conducir a una reactividad química importante. En particular, el PSi puede tener un variado índice de refracción que depende de la cantidad relativa de aire y silicio, así como un múltiple tamaño y forma de poro que es sensible a las condiciones de fabricación. El enorme interés de la comunidad científica mostrado por este material se debe a la posibilidad de conjuntar circuitos electrónicos con redes ópticas, así como posibles aplicaciones como sensores y transductores biológicos [Kim, 2000].

Un material poroso es una estructura sólida hueca que contiene una porción de aire u otro material. El PSi puede visualizarse como un esqueleto de c-Si, como se muestra en la Figura 1.1. Se ha encontrado que el PSi preserva el orden cristalino a pesar de la existencia de los poros, es decir, su patrón de difracción de rayos X muestra un orden de largo alcance estructural [Cisneros, 2010].

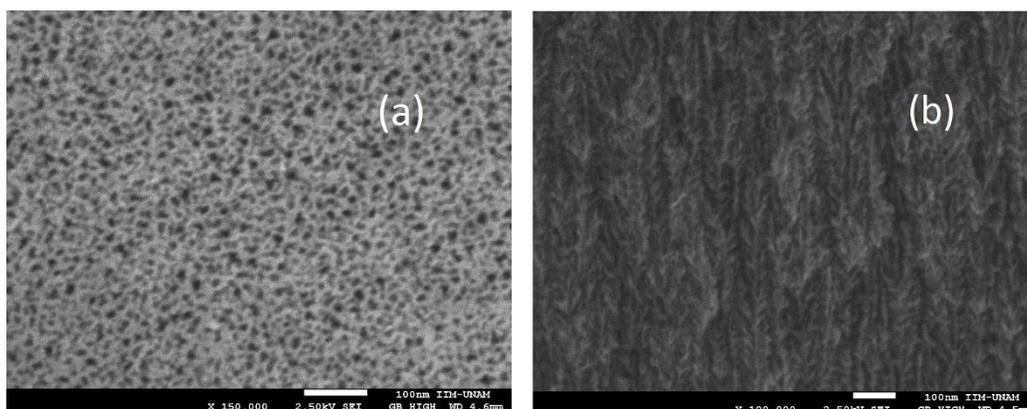


Figura 1.1. Imágenes de una película de PSi mesoporosa vista (a) frontal y (b) lateral, obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) [Alfaro, 2014].

La obtención de silicio poroso se lleva a cabo por medio de anodización, el cual consiste en la disolución electroquímica de una oblea de cSi mediante una solución compuesta de ácido fluorhídrico (HF) y etanol. Esta puede realizarse en modo de potenciostato (voltaje controlado) o galvanostato (corriente controlada); este último es preferido porque proporciona la carga eléctrica necesaria durante la reacción electroquímica a una tasa constante (Figura 1.2).

Los principales parámetros del proceso electroquímico son: resistividad de la oblea (tipo p o n), densidad de corriente, concentración de HF, temperatura y condiciones de iluminación.

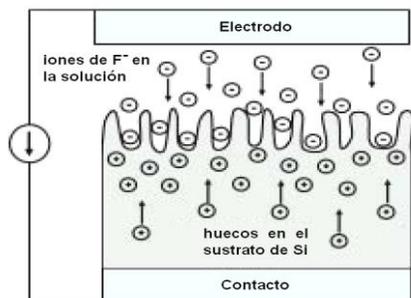


Figura 1.2. Esquema de anodización sobre el silicio cristalino utilizando el proceso galvanostato. Los iones F^- (contenidos en la solución electrolítica) y los huecos (disponibles en la oblea de silicio) son las principales especies electroactivas que intervienen en el proceso de anodización.

En este capítulo presentaremos una revisión de los métodos de síntesis de PSi, así como los métodos de caracterización más utilizados para su estudio.

1.1 Preparación de Muestras

Un material poroso es aquel que contiene una cantidad de espacio vacío o hueco dentro del mismo. Estos materiales son capaces de absorber gases o líquidos como una esponja dentro del espacio vacío y se caracterizan por medio de su nivel de porosidad y permeabilidad.

Los materiales porosos son de gran interés en diversas aplicaciones, tales como catálisis, adsorción, detección y filtración, debido a su elevada área superficial, tamaño y estructura de poro bajo diseño. En particular, los semiconductores porosos son candidatos ideales para producir materiales de alta porosidad, debido a su rigidez estructural derivada de los enlaces covalentes en forma tetraédrica.

Además, es importante investigar nuevos procedimientos que permitan el diseño de las propiedades texturales del material poroso, la creación de funcionalidades superficiales específicas y la formación de nanocompositos constituidos por las matrices porosas y nanopartículas específicas que proporcionan nuevas propiedades al sistema.

El método más utilizado para fabricar silicio poroso consiste en la anodización sobre una oblea de silicio cristalino tipo p dopada con boro y una resistividad típica de 0.002-0.005 $\Omega\cdot\text{cm}$. Dicha anodización se lleva a cabo en una celda de teflón debido a su resistencia química al HF. El procedimiento general del ataque electroquímico es el siguiente:

1. Se prepara una solución de ácido fluorhídrico (HF), etanol (C_2H_5OH) y glicerol anhidro ($HOCH_2CHOHCH_2OH$) con una proporción volumétrica de 3:7:1, hasta tener una mezcla homogénea.
2. Se corta la oblea de cSi en piezas cuadradas con lados de tres centímetros. Posteriormente se limpia la oblea colocándola en una solución de ácido hidrofúorhídrico y se deja un lapso de 20 minutos para remover el óxido y contaminantes orgánicos.

3. Inmediatamente después de la limpieza de la oblea, se deposita una capa de oro o aluminio en el lado no pulido de la oblea para evitar su oxidación y tener un mejor contacto eléctrico.
4. Finalmente, en la celda de teflón se coloca una placa metálica y sobre ella la oblea de silicio cristalino. La placa actúa como ánodo (+) y una malla de platino sumergido en el electrolito como cátodo (-). El ánodo y el cátodo son conectados a una fuente de corriente que es controlada por una computadora.

En las siguientes subsecciones se complementará la descripción del método de síntesis con mayor detalle.

1.1.1 Obleas de silicio cristalino

Durante las últimas décadas, se han desarrollado técnicas para obtener obleas cristalinas a partir del material químicamente purificado. El método más utilizado fue desarrollado en 1916 por Jan Czochralski, cuando accidentalmente metió una pluma en un crisol de estaño fundido en lugar de su tintero. Inmediatamente extrajo la pluma para darse cuenta que un delgado hilo de metal solidificado colgaba de la pluma. La punta fue sustituida por un capilar y Czochralski comprobó que el metal se cristalizó en un cristal monofásico.

Hoy en día, el proceso de Czochralski es utilizado para la obtención de silicio monocristalino mediante un cristal semilla colocado en la punta de una varilla. El procedimiento para la fabricación de las obleas consiste en tener un crisol de cuarzo que contiene el semiconductor fundido. La temperatura del material debe ser controlada por encima de su punto de fusión de tal manera que no llegue a la solidificación espontánea. En el crisol se introduce la varilla que gira lentamente y tiene en un extremo, un pequeño monocristal del mismo semiconductor que actúa como semilla. Al contacto con la superficie del semiconductor fundido, éste se agrega a la semilla solidificándose y siguiendo su red cristalina. La varilla es elevada lentamente y adherida a ella se va formando un cilindro monocristalino llamado lingote. Finalmente, se separa el lingote de la varilla.

Al controlar con precisión el gradiente de temperatura, velocidad de elevación y de rotación, se extrae un monocristal en forma de lingote cilíndrico. En la Figura 1.3 se muestra (a) un lingote cristalino antes y después de ser cortado y (b) una ilustración de la purificación de los lingotes que consiste en trasladar las impurezas a un extremo del mismo mediante fusión por zonas. A partir de estos lingotes, se cortan las obleas utilizando una sierra multihilo impregnada de un material abrasivo. El grosor mínimo que se obtiene para este procedimiento es de 150 μm , mientras que el corte se realiza comúnmente a lo largo de los planos cristalinos tales como (100), (110) y (111).

Las obleas de silicio cristalino pueden ser dopadas con átomos del grupo III de la tabla periódica convirtiéndolas del tipo p o del grupo V para obtener tipo n . El grado de dopaje se determina microscópicamente a través de la densidad de átomos de impurezas que puede variar desde 10^{14} hasta 10^{20} cm^{-3} , y macroscópicamente a través de la resistividad eléctrica que varía típicamente entre 0.0001 y 10000 $\Omega\cdot\text{cm}$.

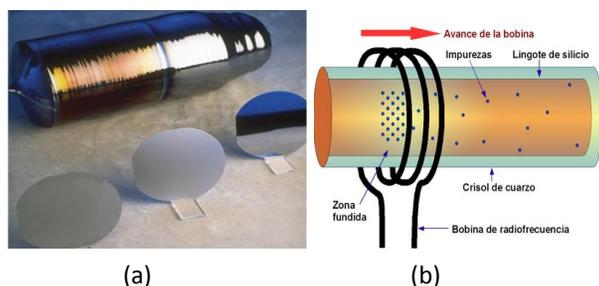


Figura 1.3. (a) Imagen de un lingote y obleas de silicio monocristalino; (b) Ilustración del método de purificación por zonas.

El diámetro de las obleas de silicio cristalino puede ser de 1 a 12 pulgadas, mientras que su espesor varía comúnmente entre 300 y 600 μm . Estas obleas pueden ser entregadas con una o ambas caras pulidas que da una apariencia especular y generalmente se encuentra cubierta por una capa de óxido de silicio.

1.1.2 Contacto eléctrico sobre las obleas

En general, los experimentos electroquímicos requieren de electrodos y/o contactos metálicos. Para el caso de silicio, las obleas se oxidan con facilidad en el aire, por lo que se deposita una capa de metal inmediatamente después de la remoción de óxido de silicio. Una de las técnicas más utilizadas consiste en colocar la oblea en una solución de ácido fluorhídrico por un lapso aproximado de 30 minutos, en seguida se deposita una capa de oro de espesor de 30 nm mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering) sobre la cara no pulida.

Las obleas de cSi con un espesor aproximado de 500 μm utilizadas para llevar a cabo la fabricación de PSi son de tipo *p* dopadas con boro y presentan dos superficies planas: una pulida donde se lleva a cabo el ataque electroquímico y otra cubierta originalmente por SiO_2 . En la Figura 1.4 se presenta un esquema de la pulverización catódica evaporando átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de iones energéticos [Behrisch, 1981].

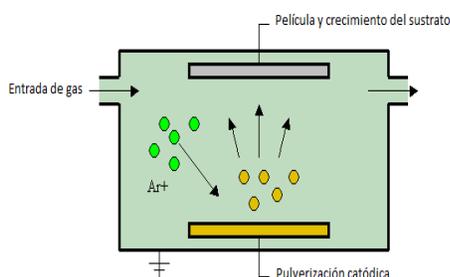


Figura 1.4. Esquema del funcionamiento del sputtering para depositar películas de oro sobre la oblea de cSi.

Durante la pulverización catódica, la primera colisión de los iones de argón puede empujar a los átomos del blanco hacia adentro, mientras que las colisiones posteriores expulsan los átomos cerca de la superficie. El número de átomos expulsados por unidad de tiempo es el rendimiento de pulverización y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro son la energía de los iones incidentes, sus masas, las masas de los átomos del blanco y la energía de enlace del silicio.

1.1.3 Anodización electroquímica

El silicio poroso (PSi) se obtiene mediante un proceso de anodización electroquímica en silicio cristalino (cSi). El mecanismo de formación del PSi se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.5 para la superficie (100), el cual se inicia con la atracción entre los iones de flúor (F^-) y la carga eléctrica positiva de los huecos sobre la superficie de cSi inducida por la diferencia de potencial aplicada, provocando una sustitución de hidrógeno por flúor en dicha superficie (paso 1). A continuación, un segundo flúor realiza la misma sustitución a otro hidrógeno del mismo silicio (paso 2). La presencia de estos dos átomos de flúor debilita los otros dos enlaces de silicio, debido a la alta electronegatividad del flúor. Dicha debilidad induce finalmente a un desprendimiento del átomo de silicio rodeado por flúor (paso 3).

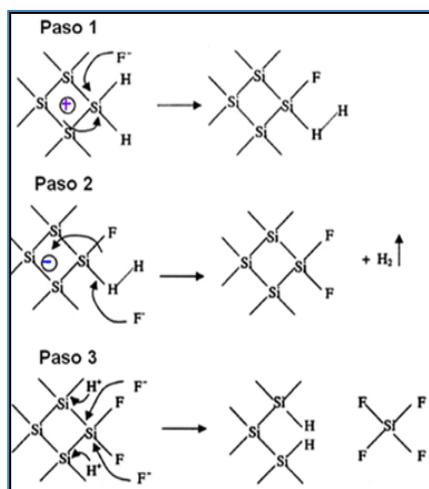
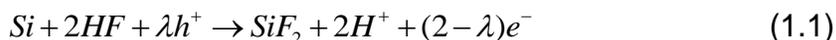


Figura 1.5. Mecanismo de anodización en el silicio cristalino mediante ácido fluorhídrico. [Gerischer, 1993].

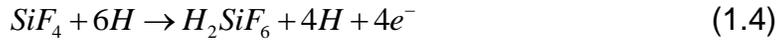
Los huecos con carga eléctrica positiva son requeridos para y durante la formación de los poros, mientras que átomos de H son desprendidos por cada átomo de Si disuelto durante el proceso de anodización. Lehmann y Gösele propusieron un mecanismo que hasta este momento ha sido el más acertado, el cual se basa en un esquema de oxidación de los enlaces superficiales con captura de huecos y en seguida una impregnación de electrones que induce a un estado de oxidación divalente. Recientemente, los cálculos de dinámica molecular ab-initio indica que la captura de los átomos de silicio podría efectuarse por dos átomos de flúor y dos de hidrógeno [Arcos, 2017], en lugar de cuatro átomos de flúor como en la Figura 1.5.

La reacción para la formación de silicio poroso se lleva a cabo cuando el silicio de la superficie es atacado por un electrolito de ácido fluorhídrico (HF). Este proceso se da si un hueco (+) llega a la superficie debilitando el enlace silicio-hidrogeno y haciendo que, un ion flúor logre enlazarse al átomo de silicio. El proceso es repetitivo hasta quedar el enlace Si-F. Al finalizar la reacción, el producto de disolución de silicio en ácido fluorhídrico queda como H_2SiF_6 de la siguiente forma:





y durante el electro pulido como



A lo largo de la formación del poro, sólo dos de los cuatro electrones de valencia disponibles del silicio participan en la transferencia de carga interfacial, mientras que los restantes experimentan una corrosión liberando hidrogeno.

1.1.4 Parámetros de anodización

La síntesis de P_{Si} mediante el ataque químico es determinada por un conjunto de parámetros tales como tipo de oblea de cSi, concentración de HF, densidad de corriente eléctrica aplicada y tiempo del ataque. En esta sección se examinan los diferentes tipos de celda electroquímica, resistividad de la oblea y la corriente eléctrica, responsables de la iniciación, la propagación y la morfología de los poros.

• Celdas electroquímicas

La anodización del silicio se realiza mediante corriente o potencial anódico a través de un circuito eléctrico que es controlado por medio de una computadora. Para formar el circuito eléctrico preferentemente se utiliza corriente constante debido a que permite un mejor control tanto de la porosidad como del espesor de la capa porosa y tiene una buena reproducibilidad del poro.

La celda más simple utilizada para la electroquímica de silicio se muestra en la Figura 1.6(a), en donde la oblea de cSi actúa como ánodo y un electrodo de platino como cátodo. El cuerpo de la celda es comúnmente de teflón.

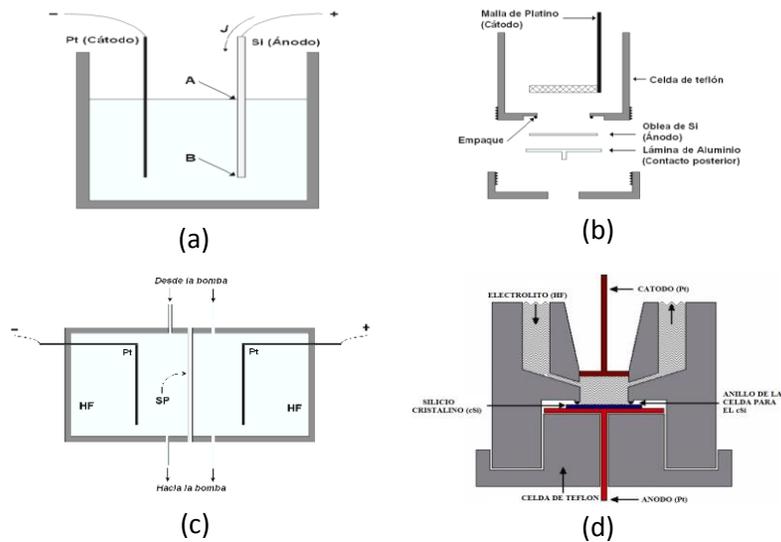


Figura 1.6. Esquema de los diferentes tipos de celda electroquímica existentes para llevar a cabo el proceso de fabricación de silicio poroso.

A pesar de la simplicidad de la celda 1.6(a), existe un inconveniente de uniformidad en la porosidad y en el espesor de la capa porosa. Esta falta de homogeneidad se debe principalmente a la caída de potencial en la oblea de silicio ya que la corriente fluye lateralmente a lo largo de la mayor parte de la celda el cual conduce a diferentes valores de porosidad. En la Figura 1.6(a), podría haber una caída de potencial entre la parte superior (punto A) y el fondo (punto B). La caída de potencial a través de la oblea conduce a diferentes valores de la intensidad de densidad local que inducen a porosidades y espesor de gradientes [Halimaoui, 1995].

El siguiente tipo de celda utilizada para la anodización mostrada en la Figura 1.6(b), tiene el enfoque de una sola celda con un contacto posterior lateral, para ello se coloca una lámina de metal a la parte posterior de la oblea y se sella de manera que sólo la parte frontal de la película sea expuesta al electrolito para llevar a cabo la reacción. En la actualidad, ésta es la celda más utilizada en laboratorios de investigación de PSi, debido a que conduce a la formación de capas de buena uniformidad, simplifica la interpretación de la corriente, tensión característica y ofrece un buen control tanto de espesor como de porosidad. Además, este tipo de celda es adecuada para la iluminación frontal de la muestra tipo n durante el anodizado.

El tercer tipo de celda utilizada para el anodizado de silicio es la celda de doble tanque, el cual consiste en el uso de un contacto electrolítico en la cara posterior de la oblea. Este tipo de equipo mostrado en la Figura 1.6(c) consta de dos medias celdas en la que dos electrodos de Pt son inmersos, en el cual la oblea de silicio es utilizada para separar y aislar las dos medias celdas. El contacto de la oblea con el electrolito es completo. Además, el electrolito se hace circular por una bomba. Esta circulación elimina las burbujas del gas generado durante la reacción anódica y evita cualquier disminución en la concentración local de las especies electroactivas. Una buena uniformidad se obtiene mediante el uso de placas de Pt simétricas como el cátodo y el ánodo. Los dos electrodos de Pt están conectados a una fuente de alimentación y la corriente fluye de una media celda a la otra a través de la oblea de silicio. El lado negro (oxidado) de la oblea de Si actúa como un cátodo secundario para así generar la reducción de protones que tiene lugar a la evolución de hidrógeno. La parte frontal de la oblea actúa como un ánodo secundario en donde se forma silicio poroso. Dado que el contacto posterior lateral se hace electrolíticamente, no se requiere la metalización de la cara posterior.

Para obleas altamente resistivas, la uniformidad de las capas obtenidas con este sistema es suficientemente buena y comparable a la obtenida con una de las celdas de un único depósito convencional. Si se requiere iluminación durante el proceso, el material utilizado en la celda debe ser "plexiglás" que es un material transparente, además resistente al HF, y puede tolerar hasta una concentración de aproximadamente 15%. En esta configuración, tanto la iluminación delantera y trasera del lado de la muestra pueden ser posibles.

Por último, en la Figura 1.6(d) se ilustra la celda que contiene una recirculación del electrolito utilizando una bomba mecánica, un electrodo de platino como cátodo (-), una placa de cobre como ánodo (+), una celda de teflón resistente al HF y la oblea de silicio

cristalino en cuadrados de $3 \times 3 \text{ cm}^2$. Para este caso, se prepara el electrolito, se coloca la oblea de cSi sobre la placa de cobre, el empaquetamiento se hace de manera vertical colocando unos tornillos para evitar derrame de la solución, se coloca la solución electrolítica en la celda, se conecta la bomba mecánica a la celda para remover las burbujas generadas durante la anodización y finalmente se aplica una corriente constante entre el ánodo y el cátodo utilizando una fuente de corriente para llevar a cabo la anodización.

- **Resistividad de la oblea de silicio cristalino**

La velocidad de ataque electroquímico, porosidad y morfología durante el proceso de anodización del silicio dependen de la resistividad de la oblea, es decir, depende de la concentración de impurezas contenidas en el cSi [Ben, 1997]. En la Figura 1.7(a) se observa una muestra de PSi con microporos que resultan al utilizar una oblea con alta resistividad. Sin embargo, al utilizar una oblea con baja resistividad resultan mesoporos como se muestra en la Figura 1.7(b).

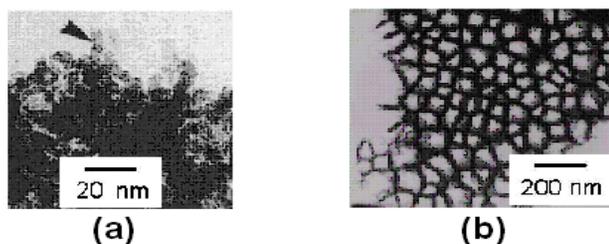


Figura 1.7. Tipo de morfología obtenida para dos sustratos con diferente resistividad: (a) microporos y (b) mesoporos [Ben, 1997].

El interés en las propiedades eléctricas de PSi comenzó antes del descubrimiento de su eficiente luminiscencia [Anderson, 1990]. El material se usó para aplicaciones del aislamiento eléctrico [Imai, 1976] y del sensor [Anderson, 1991] [Demidovich, 1992]. Desde los primeros estudios de la conducción del silicio poroso se hizo evidente que el material tiene un lugar importante a alta resistividad [Unagami, 1980]. La resistividad es muy sensible a la atmósfera ambiente [Bilenko, 1983], es decir, el grado de oxidación. Además, las películas de PSi sin sustrato presentan una anisotropía en el transporte electrónico, teniendo resistividades eléctricas diferentes a lo largo con respecto al perpendicular de la dirección preferencial de los poros.

- **Tipo y tamaño de poro**

La complejidad y variedad inherente a los materiales porosos han llevado a una serie de recomendaciones útiles para clasificar y caracterizar su estructura y propiedad. Aquí se describen algunos de los tipos de poros que existen de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), directrices y relevancia para preparados electroquímicos específicamente de silicio poroso [Mauckner, 1993].

En el sentido más general, un poro puede definirse como un espacio hueco dentro de un material [Rouquerol, 1994]. El valor de la porosidad indica el porcentaje de espacio vacío en la muestra y no especifica la geometría del poro; es un parámetro macroscópico que da información general de la muestra. De hecho, el tamaño del poro y el área

superficial de la muestra determinan propiedades de adsorción en el material convirtiéndose en parámetros de mayor importancia para nuestra investigación.

En muchas de las monocapas realizadas con espesores de unos micrómetros, la estructura de poro es generalmente cerrada e interconectada en algún lado. Un poro más estrecho puede obtenerse mediante diferentes recubrimientos tales como compuestos orgánicos [Zhang, 1996]. Otro tipo de poro es el abierto en ambos lados de la capa, el cual puede ser realizado por anodización prolongada de la oblea de cSi [Searson, 1991].

La IUPAC define rangos estándares de materiales porosos como se muestra en la tabla 1, la cual será útil para determinar las propiedades de adsorción a través del tamaño de poro. Cabe mencionar que la luminiscencia es relativa del espesor del esqueleto de silicio y no directamente del tamaño de los poros [Laiho, 1995].

Tabla 1 Clasificación de poro según la IUPAC

TIPO DE PORO	DIÁMETRO DE PORO (nm)	AREA SUPERFICIAL (m ² /cm ³)
Microporoso	< 2	300 - 800
Mesoporoso	2 - 50	100 - 300
Macroporoso	> 50	10 - 100

La gran mayoría de PSi luminiscente estudiado hasta la fecha es mesoporoso. La formación de los materiales enteramente microporosos son restringidos hasta este momento con anodización en HF acuoso altamente concentrado. Tales capas recién anodizadas contienen típicamente supermicroporos (1-2 nm de diámetro) que podrían convertirse ultramicroporos (<1 nm) después de la oxidación [Canham, 1992].

1.1.5 Secado de muestras

El secado de las muestras de PSi, especialmente con alta porosidad, constituyen un importante paso en el proceso de fabricación [Hahn, 1989]. Después de la formación de una muestra altamente porosa de PSi, se permite que el agua se evapore y es sistemáticamente observado un agrietamiento en la muestra [Smith, 1992]. El origen del agrietamiento es debido a las grandes tensiones capilares asociadas con el tamaño nanométrico de los poros y de la tensión superficial del líquido de secado [Turner, 1958]. Los métodos más utilizados para el secado de las muestras de PSi son los siguientes.

- **Secado supercrítico**

Éste es el método de secado más eficiente y fue utilizado por primera vez en PSi por Canham. Es una técnica tal que la eliminación del líquido de los poros (generalmente CO₂) se produce por encima del punto crítico evitando cualquier tensión interfacial. Este método de secado permite obtener estructuras porosas muy luminiscentes con una porosidad del 95%, cuya porosidad y espesor no son accesibles con el uso de agua o pentano [Smith, 1992]. Sin embargo, a pesar de ser el más eficiente entre los métodos de secado, este método es altamente costoso y difícil de aplicar; la razón por la que se han utilizado otras técnicas de secado.

- **Secado en frío**

Para este proceso, el fluido dentro de una estructura de poros es congelado y luego sublimado bajo vacío. Este método fue utilizado por Gruning y Yelon para secar muestras de PSi de tipo p evitando cualquier tensión interfacial, pero la liofilización pretendida tuvo poco éxito en la experimentación [Ponomarev, 1997]. En este estudio, la liofilización permite que el secado genere un peeling sobre todo el sustrato pero para el secado con aire natural se observa un patrón de craqueo. Más tarde, la misma técnica fue aplicada con éxito por Amato *et al* en obleas de cSi derivadas de sustratos de tipo p^+ [Flake, 1997]. Las muestras de PSi se produjeron por anodización en obleas de cSi (111) resultando una porosidad del 80%. Después de la formación de la muestra, la solución se congeló a -50 °C, seguida de una sublimación al vacío. Para este tipo de muestras de PSi, se ha demostrado que la liofilización puede ser un proceso no destructivo, mientras que el secado al aire libre da lugar a un agrietamiento [Ponomarev, 1997].

- **Secado con pentano**

La magnitud y los efectos de las tensiones capilares del PSi se pueden reducir (pero no eliminar) utilizando un líquido de secado de más baja tensión superficial que el agua. El pentano parece ser un buen candidato para este tipo de procesos debido a su baja tensión superficial (14 mJ m^{-2}). Además, no se ha demostrado que exista ninguna interacción química con el PSi, a diferencia del etanol por ejemplo.

Debido a que el agua y el pentano son líquidos no miscibles, el etanol se utiliza como un líquido intermedio. Esta técnica es muy simple de implementar porque el espesor crítico del silicio poroso aumenta de manera significativa cuando el pentano se utiliza como el líquido de secado en lugar de agua de acuerdo a observaciones experimentales [Ulhir, 1956]. Para cSi de tipo p^+ utilizando el método de secado con pentano, el nivel de porosidad puede alcanzar un 90% sin tener ningún tipo de patrón de agrietamiento.

1.2 Métodos de Caracterización

Una vez sintetizadas las muestras de PSi, nos interesa conocer sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas. Para la caracterización estructural, utilizamos la microscopía óptica, electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), así como la de fuerza atómica (AFM). Las técnicas SEM, TEM y AFM se utilizan para determinar la morfología de los poros. Para la caracterización de propiedades eléctricas se mide la resistencia de las muestras de PSi, así como su fotoconductividad. Para las propiedades ópticas, se utilizarán la espectrofotometría UV-visible, fluorimetría y elipsometría. Por último, para la determinación de la porosidad de las muestras se utiliza el método de gravimetría que se discute a continuación.

1.2.1 Gravimetría

Es un método analítico cuantitativo que determina la cantidad de sustancia midiendo el peso de la misma con una balanza analítica. En particular, para las muestras de PSi se utiliza una balanza con resolución de microgramo para determinar el peso de la oblea antes (m_i) y después (m_f) de la anodización. A partir de estas mediciones se calcula la

porosidad (P) de la muestra conociendo el volumen de la misma (V) y la densidad del cSi (ρ_{Si}) a través de

$$P = \frac{m_i - m_f}{\rho_{Si} V} \quad (1.5)$$

1.2.2 Microscopía

La microscopía es la técnica para producir imágenes de estructuras en escala de micrómetro o sub-micrómetro. Los microscopios ópticos generalmente usan la reflexión o transmisión de un haz electromagnético o fotones sobre la muestra. Existen otros tipos de microscopía en la actualidad que complementan al microscopio óptico, tales como el microscopio de fuerza atómica, microscopio electrónico de transmisión y de barrido. Cada uno de ellos tiene una resolución espacial diferente y enfatiza aspectos distintos de la muestra. Por ejemplo, el microscopio de fuerza atómica proporciona información sobre la topología estructural de la superficie del material, mientras que el microscopio electrónico requiere que la muestra sea un conductor eléctrico y el haz de electrones tiene una intensa interacción con la materia, ya que éstos llevan una alta energía cinética y una carga eléctrica. A continuación, describiremos algunas de las técnicas de microscopía.

• Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés Atomic Force Microscope) es un instrumento mecánico-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de nanonewton. Desde su aparición en los años 80's ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. La técnica consiste en una medida superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra y proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas. En la Figura 1.8 se ilustra un esquema de los componentes de un microscopio de fuerza atómica.

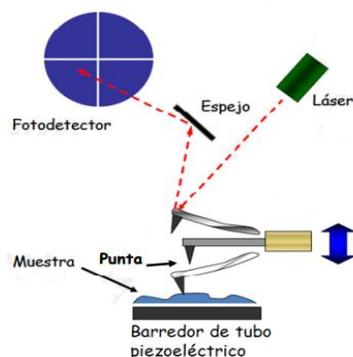


Figura 1.8. Esquema de un microscopio de fuerza atómica y los componentes principales del equipo.

El AFM puede trabajar con diferentes maneras de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra, por ejemplo, en forma de contacto que mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie o de tapping, el cual procede tocando intermitentemente la superficie de la muestra.

• Microscopía electrónica

Esta técnica utiliza electrones en vez de fotones en un microscopio óptico para formar imágenes. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los ópticos, es decir, 1'000,000 de aumentos comparados con los 1000. Debido a que la longitud de onda de los electrones ($\lambda \sim 1 \text{ \AA}$) es mucho menor que la de los fotones de luz visible ($\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$), se puede obtener una resolución atómica mediante un microscopio electrónico de alta resolución. Sin embargo, la microscopía electrónica requiere que las muestras sean conductoras, de lo contrario se necesitará evaporar una capa ultra delgada de oro sobre la muestra. Así mismo, la carga eléctrica de los electrones provoca una fuerte interacción con la materia, a diferencia de los fotones en un microscopio óptico.

En un microscopio electrónico, los electrones se generan por efecto termo iónico en un filamento (cátodo), se aceleran a través de un potencial eléctrico en el vacío y se monocromatizan mediante electroimanes. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es 0.037 \AA . Existen básicamente dos tipos de microscopio electrónico, electrónico de transmisión (TEM) y electrónico de barrido (SEM).

• Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Es una técnica en la cual los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que se transforman mediante lentes magnéticas en una imagen. Dicha imagen es una proyección de la estructura cristalina o cuasicristalina a lo largo de la dirección de los electrones y puede proyectarse en una pantalla como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.9.

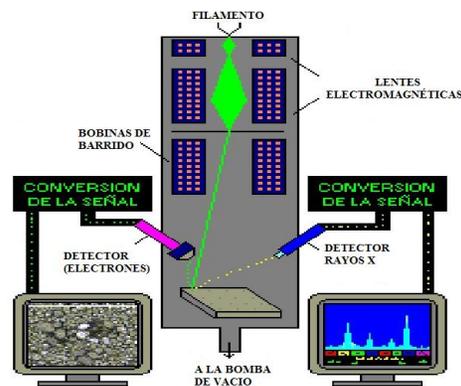


Figura 1.9. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión.

El TEM está conformado por una fuente compuesta de un filamento de tungsteno calentado que emite electrones (cátodo), un ánodo hacia el cual son atraídos los electrones y una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo que varía entre 20,000 y 200,000 voltios. El haz de electrones pasa por una serie de electroimanes que tienen las mismas funciones que las lentes de vidrio de un microscopio óptico, y atraviesa la muestra colocada en un foco. La imagen final se visualiza sobre una planilla cubierta por fósforo. Las porciones de la muestra que han sido atravesadas por los electrones aparecen brillantes, las porciones que absorbieron o esparcieron los electrones por su densidad

inherente o debido al agregado de metales pesados aparecen oscuras. Se coloca una placa fotográfica o un detector de video por encima o por debajo de la pantalla del visor con la finalidad de obtener un registro permanente de la imagen sobre la pantalla.

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

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido, o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy, es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de muestras sólidas. El SEM es una técnica similar a la microscopía electrónica de transmisión, excepto por la detección de señal, donde se barre con un haz de electrones cuyo diámetro es menor que 4 nm y se mide los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos por la superficie de la muestra.

La primera razón de la utilidad de este microscopio es la alta resolución que se puede obtener cuando se examinan muestras gruesas. En los instrumentos comerciales se pueden alcanzar sin dificultad valores de resolución del orden de 2 a 5 nm, mientras que en instrumentos que están en desarrollo se pueden obtener resoluciones en torno a 0.5 nm [Nagatani, 1987]. También, las imágenes de SEM tienen una apariencia tridimensional que las caracteriza y son útiles para juzgar la estructura superficial de una muestra. La técnica SEM también es capaz de examinar objetos a muy bajos aumentos.

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

El SEM utiliza todas las señales que emergen de la superficie de la muestra cuando el haz electrónico impacta e interacciona con ella, siempre y cuando cuente con los detectores indicados para cada señal. En la Figura 1.10 se muestra un equipo típico de SEM.



Figura 1.10. Típico equipo de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Estas señales se producen cuando el haz electrónico es enfocado sobre un área muy pequeña de la muestra por medio de los lentes condensadores y por medio de un sistema de bobinas de barrido, se genera un movimiento del haz sobre toda la superficie de estudio. La

imagen que se produce en la lente objetiva es la que sirve como objeto para que la lente intermedia produzca una segunda imagen, misma que será amplificada por la lente de proyección y expuesta en el monitor de una computadora (Figura 1.11)

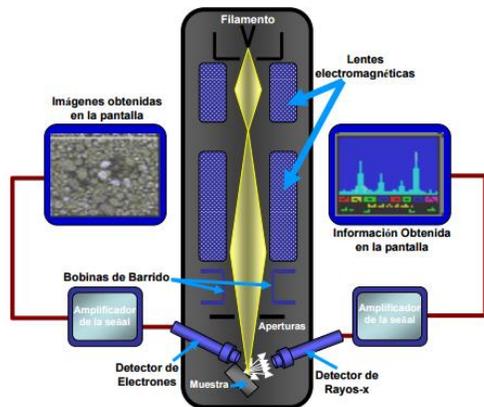


Figura 1.11. Sistema para la obtención de imágenes en un microscopio electrónico de barrido.

La preparación de la muestra para el SEM es relativamente fácil debido a que sólo requiere que las muestras sean conductoras. Frecuentemente la muestra es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para conferirle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digitalizada.

1.2.3 Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos X tiene una importante aplicación en el campo de los materiales sólidos debido a que es posible identificar la estructura cristalina del sólido así como los componentes del material. De esta manera una gran cantidad de materiales, metálicos o semiconductores pueden ser caracterizados mediante esta técnica, ya que cada compuesto tiene una estructura cristalográfica propia que produce un patrón de difracción correspondiente.

Un rayo difractado puede definirse como aquel compuesto de un gran número de rayos dispersados, los cuales se refuerzan mutuamente, de esta manera la difracción no es más que un fenómeno de dispersión producido por una estructura ordenada. Los máximos del patrón de difracción se producen cuando los rayos dispersados están en fase; es decir, cuando la diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda,

$$n\lambda = 2d \sin \theta , \quad (1.6)$$

la cual se conoce como la ley de Bragg y representa la condición para que la difracción tenga lugar en un material. En la ecuación (1.6) λ es la longitud de onda incidente, d es el espaciado entre los planos cristalinos, θ es el ángulo formado por el rayo incidente con respecto a la superficie de la muestra y n el orden de difracción. Cabe mencionar que la preparación de muestras para la difracción de rayos X es simple en comparación con las de SEM y TEM.

1.2.4 Espectrofotometría

Se denomina espectrofotometría a la medición de la cantidad de energía electromagnética que absorbe una muestra en función de la longitud de onda de la radiación. La teoría ondulatoria de la luz propone la idea de que un haz de luz es un flujo de cuantos de energía llamados fotones; la luz de una cierta longitud de onda está asociada con los fotones, cada uno de los cuales posee una cantidad definida de energía. La espectrofotometría es uno de los métodos de análisis más usados, y se basa en la relación que existe entre la absorción de luz por parte de un compuesto. Cuando se hace incidir luz monocromática sobre un medio homogéneo, una parte de la luz incidente es absorbida por el medio y otra transmitida. Cada sustancia tiene su propio espectro de absorción, el cual es una curva que muestra la cantidad de energía absorbida. En la Figura 1.12, se muestra un esquema de los componentes de un espectrofotómetro que consisten en una fuente, un colimador, un monocromador y el detector.

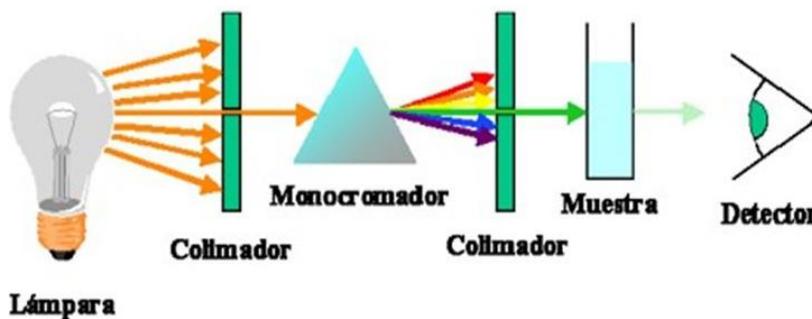


Figura 1.12. Componentes básicos del espectrofotómetro.

La espectrofotometría ultravioleta-visible utiliza haces de radiación del espectro electromagnético en el rango UV de 200 nm a 400 nm y en el de la luz visible de 400 nm a 800 nm. En la Figura 1.13 se ilustra el espectro de onda electromagnética desde rayos cósmicos hasta onda larga, así como una amplificación de la luz visible en colores.

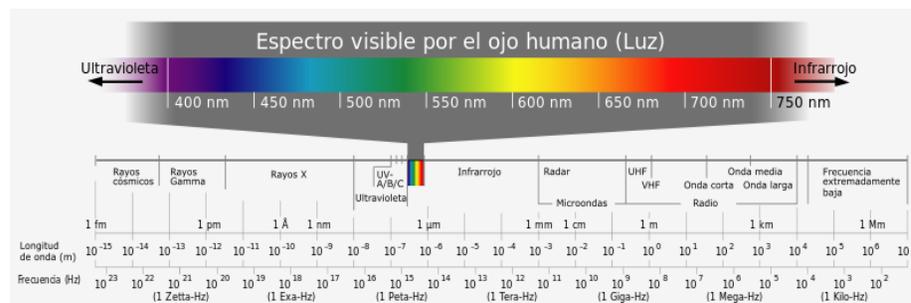


Figura 1.13. Espectro de onda electromagnética en escala de la frecuencia y de la longitud de onda, así como una amplificación del rango de la luz visible.

- **Espectrofotometría UV-VIS**

La espectroscopia de absorción de UV-VIS es la medición de la atenuación de un haz de luz después de que éste pasa a través de una muestra o después de que es reflejado desde la

superficie de la muestra. La espectroscopia UV-VIS incluye una variedad de mediciones tales como la absorción, transmitancia y la reflectancia en las regiones espectrales del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano tanto para líquidos como para sólidos. Estas mediciones pueden ser a una determinada longitud de onda o sobre un rango espectral, el cual puede ser desde los 190 nm hasta los 900 nm. A partir del espectro de transmisión del PSi se puede determinar la brecha semiconductor.

- **Espectrofotometría FTIR**

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en ingles) es una técnica de análisis que provee información acerca del enlace químico o estructura molecular de los materiales, ya sean orgánicos o inorgánicos. La técnica basa su funcionamiento en el hecho de que los enlaces y grupos de enlaces vibran a frecuencias características. Así, una molécula que es expuesta a rayos infrarrojos absorbe energía infrarroja a frecuencias que son características para esa molécula.

A diferencia de la espectroscopia UV-VIS, la de FTIR es menos intuitiva. En lugar de incidir un haz monocromático de luz sobre la muestra, esta técnica incide un haz que contiene muchas frecuencias de luz a la vez y mide la cantidad del haz que es absorbido por la muestra. En seguida, el haz es modificado para contener una combinación diferente de frecuencias para producir un segundo punto de datos. Este proceso se repite muchas veces y una computadora toma todos estos datos para inferir la absorción en cada longitud de onda.

El haz descrito anteriormente es generado por una fuente de luz de amplio espectro que contiene todas las longitudes de onda del espectro que desea medir. La luz incide a un interferómetro de Michelson que consiste en una cierta configuración de espejos y uno de ellos se mueve por un motor. Como este espejo se mueve, cada longitud de onda de luz en el haz es periódicamente bloqueado, transmitido, bloqueado, transmitido, por el interferómetro, debido a la interferencia de ondas. Las diferentes longitudes de onda son moduladas en diferentes razones, de tal manera que en cada momento el haz que sale del interferómetro tiene un diferente espectro.

En resumen, la espectroscopia FTIR es una técnica de multiplexado, donde todas las frecuencias desde la fuente son observadas simultáneamente en un determinado periodo de tiempo conocido como tiempo de escaneo. El espectrómetro mide la intensidad de un haz infrarrojo codificado después de que éste pasa a través de la muestra. La señal resultante, el cual es una señal digital en el dominio del tiempo, llamada interferograma contiene información de la intensidad acerca de todas las frecuencias presentes en el haz infrarrojo. Esta información puede ser extraída cambiando esta señal digital, desde el dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, y es realizado mediante la aplicación de la transformada de Fourier sobre el interferograma y produciendo un espectro de haz simple. El espectro de FTIR resultante es entonces analizado y comparado con espectros característicos de materiales identificados en la librería del FTIR.

Este espectrómetro está diseñado para la investigación y prueba de materiales debido a que es altamente sensible, en el cual pueden ser mostrados los enlaces contenidos en las

muestras realizadas. Las características principales del espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier son su alta sensibilidad, alta relación señal/ruido y alta resolución.

Cabe mencionar que la espectrofotometría FTIR será de gran importancia en la caracterización de las muestras con átomos y moléculas adsorbidas, ya que los espectros de FTIR obtenidos muestran los picos de absorción de infrarrojo que correlacionan a las frecuencias de vibración de los enlaces entre dichos átomos y molécula enlazados en la superficie de PSi.

1.2.5 Adsorción de gases

La adsorción de una sustancia es la acumulación de la misma en una determinada superficie entre dos fases. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido. La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción. En la Figura 1.14 se observa un ejemplo de adsorción de gases sobre un sólido.

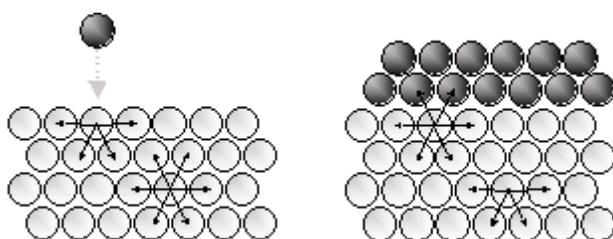


Figura 1.14. Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido con y sin gas adsorbido.

La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se evapora, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio.

1.2.6 Propiedades térmicas

Un análisis térmico es aquel que constituye a técnicas en las que una propiedad de la muestra es monitoreada en función del tiempo o de la temperatura mientras que la prueba se somete a un programa controlado en una atmósfera determinada. A continuación, se revisan algunos de los métodos térmicos existentes para la evaluación de las muestras, dichos equipos son: análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) discutidos a continuación.

- TGA: Se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de la misma. Se controla en función de la temperatura o en función del tiempo a temperatura constante.
- DSC: Permite el estudio de procesos en los que se produce una variación de calor específico, puntos de ebullición, cristalización, pureza de compuestos cristalinos,

entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperatura.

La Tabla 2 presenta una especificación de cada uno de estos métodos de caracterización y sus propiedades de medida.

Tabla 2. Propiedades térmicas y análisis termogravimétrico.

Técnica	Abreviatura	Propiedad de medición	Usos
Termogravimetría	TGA	Masa	Descomposiciones, deshidrataciones, oxidaciones
Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC	Calor	Capacidad calorífica, Cambios de fase, reacciones, calorimetría

En particular, la técnica TGA es una herramienta ideal para la adsorción de átomos y moléculas en fase gaseosa.

Cabe mencionar que la verificación experimental de las predicciones derivadas de los cálculos a primeros principios se planea realizar en un futuro cercano.

CAPITULO 2

MODELAJE A PRIMEROS PRINCIPIOS

Existe una amplia gama de métodos teóricos que pueden ser utilizados para estudiar propiedades de un material, entre los cuales se encuentran los más ideales llamados métodos ab initio que están basados totalmente en la teoría cuántica a primeros principios. Por otro lado, los tradicionales son llamados empíricos o semi empíricos debido a que contienen parámetros obtenidos de resultados experimentales.

Uno de los métodos más utilizados en la historia para resolver la ecuación de Schrödinger en un sistema de muchos electrones fue el método de Hartree-Fock, el cual se basa en que la función de onda es un determinante de Slater. Uno de los defectos del método de Hartree-Fock es su ineficaz computacional, especialmente en el cálculo autoconsistente de la fase de función de onda. Sin embargo, dicha fase desaparece al calcular la densidad electrónica asociada a la función de onda. Sería ideal desarrollar una teoría cuántica basada en la densidad de partículas en lugar de la función de onda.

2.1 Formalismo del Funcional de la Densidad (DFT)

La mecánica cuántica ha sido una teoría muy exitosa para explicar fenómenos como espectros atómicos, calor específico en sólidos a bajas temperaturas, superconductividad y los materiales nanométricos.

2.1.1 Problema de muchas partículas

El hamiltoniano para un sistema de N átomos puede escribirse en unidades del sistema internacional como

$$\hat{H} = -\sum_{j=1} \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_{j'} Z_j e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i' < i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.1)$$

donde $-e$ es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, \mathbf{r}_i es la posición del i -ésimo electrón, \mathbf{R}_j denota la posición del j -ésimo núcleo, m es la masa de los electrones y M_j es la masa del j -ésimo núcleo. Los núcleos, al ser aproximadamente 1840 veces más pesados que los electrones, se mueven relativamente más lento, esto permite desacoplar su dinámica. A esto se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer y usando esta aproximación el hamiltoniano de la ecuación (2.1) se puede reescribir como

$$\hat{H} = \hat{H}_n + \hat{H}_{el}, \quad (2.2)$$

en donde, \hat{H}_n denota el hamiltoniano que describe el movimiento de los núcleos incluyendo la interacción entre núcleos más el potencial promediado en el tiempo ejercido

por todos los electrones, mientras que \hat{H}_{el} es el hamiltoniano electrónico basado en las posiciones de equilibrio \mathbf{R}_{j_0} de los núcleos estáticos [Yu, 2010], dado por

$$\hat{H}_{el} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i' < i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{r}_i|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,i}^N \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j_0}|}, \quad (2.3)$$

donde \hat{T} es el operador de energía cinética, \hat{V}_{ee} y \hat{V}_{ne} son respectivamente los potenciales de interacción electrón-electrón y núcleo-electrón.

2.1.2 Método de Hartree-Fock

Uno de los métodos más utilizados en las primeras décadas de la mecánica cuántica es el método de Hartree-Fock, en el cual la función de onda de muchos electrones se escribe como un determinante de Slater de orbitales de una partícula de la forma

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{x}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{x}_1) & \varphi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{x}_N)\}, \quad (2.4)$$

donde $\varphi_i(\mathbf{x}_j) = \varphi_i(\mathbf{r}_j, s) = \psi_i(\mathbf{r}_j) \chi_i(s)$ se componen de una función espacial $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ y una de espín $\chi_i(s)$ que puede ser $\alpha(s)$ o $\beta(s)$ correspondientes a espinores \uparrow y \downarrow respectivamente.

El determinante de Slater de la ecuación (2.4) servirá como función de prueba para el método variacional cuya energía (E_{HF}) es siempre mayor o igual que la energía del estado base real (E_0), es decir,

$$\langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle = E_{HF} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.5)$$

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

$$E_{HF} = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i' < i}^N \left(\langle ii' | \frac{1}{r_{12}} | ii' \rangle - \langle ii' | \frac{1}{r_{12}} | i'i \rangle \right), \quad (2.6)$$

donde

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_{1j}|} \right) \varphi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (2.7)$$

denota la contribución de la energía cinética y de la interacción entre un solo electrón localizado en \mathbf{r}_1 y el núcleo en \mathbf{R}_j , siendo $\mathbf{r}_{1j} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_j$. Mientras que

$$J = \langle ii' | \frac{1}{r_{12}} | ii' \rangle = \iint |\varphi_i(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_{i'}(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.8)$$

y

$$K = \langle i'i' | \frac{1}{r_{12}} | i'i \rangle = \iint \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_{i'}^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_{i'}(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.9)$$

son las integrales de Coulomb y de intercambio respectivamente. Ambas representan la interacción entre dos electrones. Nótese que K tiene origen netamente cuántico.

2.1.3. Teoremas básicos

El método ab-initio más utilizado en la actualidad para el estudio de materiales es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). El desarrollo de una teoría cuántica basada en la densidad tuvo su primer intento en 1927 por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi, donde por primera vez, la densidad electrónica es quien tiene el papel fundamental. Una teoría más elaborada fue desarrollada en 1964 por Pierre Hohenberg y Walter Kohn, y posteriormente en 1965 W. Kohn y L. J. Sham implementaron esta idea para realizar los primeros cálculos de moléculas complejas. La DFT ha probado ser eficiente para el cálculo de propiedades estructurales del estado base de una gran variedad de moléculas y sólidos. Sin embargo, esta teoría falla para sistemas magnéticos y superconductores, donde la correlación electrónica es fundamental y debe ser tratada en forma más allá de perturbativa.

La DFT aborda el problema de un sistema de electrones interactuantes a través del cálculo de la energía del estado base dentro de un potencial externo incluyendo los efectos de intercambio y correlación. P. Hohenberg y W. Kohn demostraron formalmente que la energía total de dicho sistema es un funcional que depende únicamente de la densidad electrónica y que el valor mínimo de dicho funcional se obtiene al evaluarlo en la densidad del estado base. De esta manera reemplazaron formalmente el problema de muchos cuerpos por un sistema de ecuaciones auto-consistentes de un solo electrón. Esto lo hicieron mediante dos teoremas, el primero legitima el uso de la densidad electrónica como la variable principal a considerar en nuestro problema y el segundo establece el principio variacional que debe seguir la energía. Ambos teoremas se presentan a continuación:

- **Teorema 1. La densidad como variable básica**

Para un estado base no degenerado, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ está totalmente determinado por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

Demostración. Supongamos que hay dos potenciales $v(\mathbf{r})$ y $v'(\mathbf{r})$ tales que difieren entre sí por más de una constante y que generan la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ en el estado base. Se pueden construir dos hamiltonianos distintos \hat{H} y \hat{H}' cuyas funciones propias en su estado base ψ y ψ' también son distintas entre sí, esto es

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (2.1)$$

y

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle. \quad (2.2)$$

Debido a que ψ es diferente de ψ' y como la energía del estado base es una cota inferior a E , se tiene que

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

y

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle = E'_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.4)$$

Sumando (2.1) y (2.2) obtenemos que $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, lo cual es una contradicción. En conclusión, se dice que no existen dos potenciales externos distintos por más que una constante aditiva que conduzcan a la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ del estado base.

- **Teorema 2. El principio variacional**

Para todas las posibles aproximaciones de la densidad del estado base no degenerado $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ con $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) > 0$ y $N = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, y para un potencial externo $v(\mathbf{r})$ dado, $E_v[\tilde{\rho}]$ tiene su único mínimo para la densidad correcta del estado base $\rho(\mathbf{r})$.

Demostración. Por la definición de la energía del estado base (E_0), se tiene que

$$E_0 = E_v[\psi] = \min_{\tilde{\psi}} \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.5)$$

para funciones de onda ψ normalizadas. Como la función de onda ψ es un funcional de $\rho(\mathbf{r})$, entonces, la energía del estado base también es un funcional de $\rho(\mathbf{r})$, que cumple con la condición

$$E_0 = E_v[\rho] = \min_{\tilde{\rho}} E_v[\tilde{\rho}], \quad (2.6)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ son densidades arbitrarias. Además, por ser un sistema no degenerado en su estado base, sólo existe una densidad correcta $\rho(\mathbf{r})$ tal que $E_v[\rho] = E_0$ [Hohenberg, 1964], por lo que el teorema sigue que, dado un potencial externo $v(\mathbf{r})$, el teorema 2 permite obtener la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza $E_v[\rho]$ a partir del principio variacional.

En conclusión, para el estado base, la densidad electrónica es la variable fundamental de un sistema de electrones interactuantes y toda observable es un funcional que depende únicamente de dicha densidad.

2.1.4 El método de Kohn y Sham

En 1965, W. Kohn y L. J. Sham crearon un método para el problema de N electrones interactuantes sujetos en un potencial externo $v(\mathbf{r})$, suponiendo la existencia de un sistema artificial de partículas no interactuantes bajo la acción de un potencial efectivo distinto $v_{eff}(\mathbf{r})$, el cual modela los efectos de la interacción en el sistema original de manera que ambos problemas sean equivalentes, es decir, tengan la misma distribución de la densidad y por lo tanto la misma energía.

Las ecuaciones de Kohn y Sham son muy similares a las del método de Hartree-Fock y se resuelven también de manera iterativa y autoconsistente. Sin embargo, las ecuaciones de Kohn y Sham contienen un término de energía de intercambio y correlación ($E_{xc}[\rho]$) que incluye la diferencia entre el sistema real y el ficticio. En la siguiente subsección se discute con mayor detalle dicha energía de intercambio y correlación.

2.1.5 Correlación e intercambio

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

$$E_c = E_0 - E_{HF} . \quad (2.7)$$

Por otro lado, la energía de intercambio (E_x) es la energía adicional a la de partículas independientes y la del potencial Coulombiano directo dentro del formalismo de Hartree-Fock. El término de intercambio proviene del proceso de que el electrón uno pasa del estado j al i mientras que el electrón dos pasa del estado i al j . Esto quiere decir que dichos electrones intercambian sus estados cuánticos. Por ejemplo, al emplear el determinante de Slater, la teoría de Hartree-Fock contiene E_x . Por lo que la ecuación (2.7) puede interpretarse como el hecho de que la energía total es la suma de energías de partículas independientes más E_x y E_c .

Una de las consecuencias de la correlación e intercambio es la existencia del hueco de Fermi o de correlación-intercambio [Sutton, 1993]. Dicho hueco se debe a que para un electrón dado en un mar de los demás electrones, la repulsión Coulombiana crea una deficiencia en la densidad electrónica alrededor de dicho electrón. Este hueco se desplaza junto con el electrón y para distancias mayores que el tamaño del hueco la interacción coulombiana entre electrones puede despreciarse debido al apantallamiento.

Aun cuando el planteamiento de Kohn- Sham es exacto, el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ es desconocido y por lo tanto se necesitan modelos aproximados para dicho funcional. La primera aproximación a este funcional se conoce como la aproximación de densidad local que se discutirá a continuación.

2.1.6 Aproximación de la densidad local (LDA)

Esta aproximación consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad local de ese punto, cuyo valor se obtiene de un gas de electrones libres. Si bien es una aproximación bastante fuerte, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades. La LDA ignora correcciones a $E_{xc}[\rho]$ debidas a inhomogeneidades en la densidad del gas electrónico cercanas al punto \mathbf{r} . El éxito de la LDA se puede atribuir en parte a que conduce a la regla de suma correcta para el hueco de correlación e intercambio [Payne, 1992][Dreizler,1990].

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación. Entre éstas se encuentra la Aproximación de Gradiente Generalizado, ya que considera en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Existen funcionales más sofisticados que se obtienen explícitamente de los orbitales de Kohn-Sham y el más común de estos funcionales es el de intercambio exacto que incluye de manera completa la energía de intercambio electrónico derivada de primeros principios. En los últimos años, se han propuesto nuevos funcionales de correlación e intercambio híbridos [Becke, 1993] que son usualmente construidos como una combinación lineal del funcional de intercambio exacto de Hartree-Fock y cualquier otro funcional de correlación e intercambio ya establecido [Perdew, 1996]. Un ejemplo de dicho funcional híbrido es B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) dado por

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = E_x^{\text{LDA}} + a_0(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_x(E_x^{\text{GGA}} - E_x^{\text{LDA}}) + E_c^{\text{LDA}} + a_c(E_c^{\text{GGA}} - E_c^{\text{LDA}}), \quad (2.8)$$

donde $a_0=0.20$, $a_x=0.72$ y $a_c=0.81$ [Lee, 1988]. Dicho funcional ha sido aplicado exitosamente en un amplio rango de propiedades moleculares y una variación de éste pueden también ser utilizados para materiales orgánicos [Lu, 2013].

2.2 Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad

Las mediciones de propiedades físicas son generalmente respuestas de un sistema ante una perturbación externa. Por ejemplo, el calor específico fonónico, los espectros Raman e infrarrojo (IR) son respuestas de las vibraciones atómicas ante perturbaciones térmicas y electromagnéticas. La teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) constituye una herramienta potente y flexible que permite el cálculo de las propiedades vibracionales dentro de la DFT.

La suposición básica de la DFPT es que las cantidades tales como la función de onda, densidad electrónica o potencial de interacción pueden escribirse como una serie de perturbaciones dada por

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (2.9)$$

donde $\lambda \ll 1$ es el parámetro de perturbación y $X(\lambda)$ es una cantidad física genérica que puede ser por ejemplo los orbitales de Kohn-Sham $\psi(\lambda)$, la energía $E(\lambda)$ o la densidad electrónica $n(\lambda)$. Los coeficientes de expansión son dados por

$$X^{(n)} = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n X}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0}. \quad (2.10)$$

La variación de los orbitales de Kohn-Sham puede determinarse por la solución de la ecuación de Sternheimer dada por [Sternheimer, 1954]

$$(\hat{H}_{KS}^{(0)} - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle = -(\hat{H}_{KS}^{(1)} - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.11)$$

donde $\hat{H}_{KS}^{(1)}$ es el hamiltoniano perturbado de Kohn-Sham. La ecuación (2.12) fue obtenida por la teoría de perturbaciones a primer orden y conduce a

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_{KS}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.12)$$

y

$$| \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_{KS}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | \psi_m^{(0)} \rangle. \quad (2.13)$$

Entonces, la densidad electrónica a primer orden puede escribirse como

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N [\psi_n^{(0)*}(\mathbf{r}) \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi_n^{(1)*}(\mathbf{r}) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r})] = 2 \sum_{n=1}^N \sum_{m \neq n} \psi_n^{(0)*}(\mathbf{r}) \psi_m^{(0)}(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_{KS}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.14)$$

donde N es el número total de electrones del sistema. Nótese que las contribuciones debido a productos de estados ocupados se cancelan y por esta razón n recorre sobre los estados de la banda de valencia mientras que m los de la conducción [Baroni, 2001]. En general, el espectro de IR de un material coincide con las frecuencias de los modos normales de vibración que tengan una no nula fuerza oscilatoria (oscillator strength) [Cruz, 1999].

2.3 Código CASTEP

El código CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) es un paquete de software basado en la teoría del funcional de la densidad usando la base de ondas planas para realizar cálculos de la estructura electrónica de sólidos cristalinos, moléculas, líquidos y materiales amorfos a partir de primeros principios [Segall, 2002]. El código permite llevar a cabo la optimización geométrica y la dinámica molecular a temperatura finita con constricciones geométricas, así como cálculos de una amplia variedad de propiedades derivadas de la configuración electrónica. A pesar de que el CASTEP fue originalmente desarrollado en forma serial dentro del Fortran 77, éste fue completamente rediseñado y reescrito entre 1999 y 2001 usando Fortran 95.

A partir de la función de onda de muchos cuerpos, las coordenadas electrónicas y de los núcleos son separadas a través de la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer. El CASTEP utiliza el teorema de Bloch para sistemas periódicos con una celda unitaria, expresando la función de onda electrónica con una combinación lineal de ondas planas. Así mismo, para reducir el costo computacional, el código emplea los pseudopotenciales, los cuales reemplazan los núcleos atómicos y los electrones cercanos al núcleo por un potencial efectivo. Además, el CASTEP realiza un proceso de doble autoconsistencia: una para la distribución de densidad electrónica y la otra para la optimización geométrica con el fin de determinar las posiciones atómicas de mínima energía. Dicha optimización geométrica puede realizarse a través del método BFGS, el TPSD o la dinámica molecular atenuada [Clark, 2005].

El CASTEP dentro del software Materials Studio tiene una presentación amigable como se muestra en la Figura 2.1, donde se observa una celda unitaria de silicio cristalino (esferas amarillas) con un poro central cuya frontera es pasivada con átomos de hidrógeno (esferas blancas), así como una molécula de oxígeno (esferas rojas). Esta estructura se puede girar tridimensionalmente para obtener vistas desde diferentes ángulos. En el panel

izquierdo superior, se ilustra el menú principal del código (CASTEP calculation) donde se especifican los parámetros más importantes del cálculo, tales como Task (Energy, Geometry Optimization, Dynamics, ...), Quality (Express, Coarse, Medium, Fine y Ultra-fine) y Funtional (LDA, GGA, ...). El panel izquierdo inferior, tenemos las opciones para los cálculos de dinámica molecular como Ensemble (NVE, NVT, NPH y NPT), Temperature, Tame step y Number of steps. El panel derecho superior presenta las opciones para el cálculo de la estructura electrónica tales como Energy cutoff, Self consistent field, k-points y Pseudopotentials. Finalmente, el panel derecho inferior nos enseña las constricciones del cálculo acerca del tamaño y los ángulos de la celda unitaria.

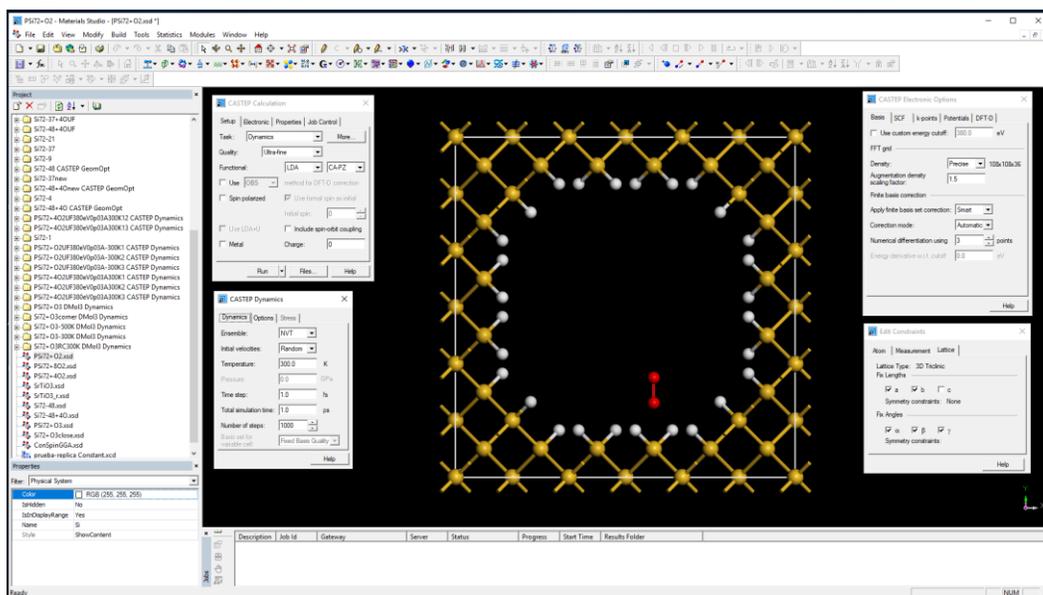


Figura 2.1. Ventanas típicas del código CASTEP dentro del software Materials Studio.

2.4 Dinámica Molecular ab initio

La dinámica molecular (MD por sus siglas en inglés) es un método de simulación por computadora para estudiar los movimientos de átomos y moléculas, proporcionando una visión de la evolución dinámica del sistema. En la versión más común, las trayectorias de dichos átomos y moléculas son determinados numéricamente resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de partículas interactuantes, cuyas fuerzas pueden ser determinadas a priori o ser calculadas en cada instante a lo largo de la simulación como es el caso de la dinámica molecular ab initio. En esta última las fuerzas de interacción interatómica son determinadas por la teoría del funcional de la densidad dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Debido a la complejidad en el tratamiento de los grados de libertad electrónicos, el costo computacional de la MD ab initio es mucho más elevado que la MD clásica, en consecuencia, la MD ab initio está limitada a sistemas pequeños y tiempos cortos de simulación. Sin embargo, existen ciertos fenómenos que ocurren en una zona delimitada del sistema en un corto lapso de tiempo, tales como la adsorción molecular y la captura de átomos en una superficie sólida.

Uno de los elementos importantes en la simulación de MD es el termostato, cuyo principal objetivo es controlar la temperatura del sistema de tal manera que las fluctuaciones alrededor de la temperatura deseada sean mínimas. Existen diversos tipos de termostatos, entre los más utilizados se encuentran el de Andersen [Andersen, 1980], Nosé [Nosé, 1984], Nosé-Hoover [Hoover, 1985] y Nosé-Hoover-Langevin [Leimkuhler, 2009]. Este último es el que utilizamos para nuestros cálculos de dinámica molecular ab initio.

Capítulo 3

Adsorción de Óxidos Nitrosos

En la última década, las principales aplicaciones de silicio poroso (PSi) se han centrado en sensores moleculares [Harraz, 2014; Jenie, 2016] y dispensadores de medicamentos [Stojanovic, 2016; Venuta 2017], así como el almacenamiento de hidrógeno [Manilov, 2013; Honarpazhouh, 2016], aprovechando su extensa área superficial de 300 m²/g [Cisneros, 2010] y su compatibilidad con la microelectrónica actual. Dichas aplicaciones requieren un conocimiento profundo de la dinámica de adsorción y desorción molecular en la superficie de silicio poroso. Frecuentemente, los dispositivos basados en silicio poroso necesitan un proceso de funcionalización que consiste en recubrir la superficie porosa con otro material apropiado para una mejor adherencia molecular específica.

En este capítulo se desarrollan modelos cuánticos ab-initio para estudiar la adsorción de átomos y moléculas de nitrógeno en la superficie del PSi y cuantificar sus efectos en las propiedades estructurales y ópticas del material. En particular, se investigan los procesos dinámicos de la adsorción y disociación de moléculas de nitrógeno en PSi pasivado de átomos de hidrógeno bajo condiciones controladas de temperatura. Así mismo, se calculan los modos vibracionales de la red mediante la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) y la diferencia entre los espectros infrarrojos obtenidos de PSi con y sin la molécula adsorbida, revelando los modos activos infrarrojos de N₂O enlazados a la superficie.

3.1 Compuestos de Nitrógeno

El nitrógeno es el componente más abundante de la atmósfera terrestre, siendo alrededor del 78% en aire seco, y los óxidos de nitrógeno (NO_x) expulsados de la combustión a alta temperatura constituyen uno de los principales contaminantes en la Ciudad de México. Su detección y cuantificación son elementos básicos en la lucha contra la contaminación. Recientemente, se han reportado sensores NO_x basados en silicio poroso (PSi) [Liu, 2016; Barillaro, 2008], en los cuales se observa la cinética de adsorción de NO_x en la superficie PSi y su subsiguiente modificación estructural local, así como los cambios medibles en espectroscopia y propiedades de transporte son verdaderamente importantes en dar información para un diseño óptimo de tales sensores. Se encontró que NO y NO₂ pueden causar extinción de la fotoluminiscencia de PSi [Harper, 1996]. Además, la conductividad eléctrica del silicio mesoporoso altamente dopado con boro se puede aumentar drásticamente cuando la muestra se expone a trazas de NO₂ gaseoso [Boarino, 2001]. La adsorción de NO₂ gaseoso y líquido en la superficie PSi formando diferentes grupos moleculares que contienen N, se estudiaron mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y la resonancia paramagnética electrónica [Sharov, 2005].

A pesar de la importancia de la detección de óxidos de nitrógeno, su adsorción en la superficie de PSi no ha sido ampliamente abordada por las investigaciones teóricas. En este

capítulo presentamos el primer estudio detallado del proceso de adsorción del átomo de nitrógeno (N), molécula de nitrógeno (N₂) y óxidos de nitrógeno en la superficie pasivada con hidrógeno del silicio poroso (PSi). Este estudio se ha llevado a cabo dentro del marco de la dinámica molecular de Car-Parrinello basado en la teoría funcional de la densidad.

3.2 Detalles de los Cálculos

Una técnica apropiada para estudiar la cinética de los procesos de adsorción podría ser la dinámica molecular (DM), ya que proporciona un registro detallado del movimiento del adsorbato cerca de la superficie del adsorbente antes y después de la adsorción, así como la modificación estructural tanto del adsorbato como del adsorbente durante la adsorción. A diferencia del DM estándar, la DM ab-initio parte de un potencial de interacción calculado por los primeros principios para cada momento y distribución atómica. Ciertamente, esta determinación de potencial de interacción sobre la marcha aumenta el tiempo de cálculo y reduce el tamaño del sistema abordable. Sin embargo, el proceso de adsorción ocurre frecuentemente alrededor de un área pequeña y depende principalmente de la disposición local de los átomos.

Por otro lado, la aproximación de Born-Oppenheimer implementada dentro de la teoría funcional de la densidad (DFT) ofrece una alternativa precisa para calcular tal potencial de interacción [Marx, 2009]. En este estudio, utilizamos el código CASTEP dentro de Biovia Materials Studio, en el que las funciones de onda electrónicas se escriben como un determinante de Slater sobre una base de ondas planas y son determinadas por las ecuaciones de Kohn-Sham. Además, se usa el pseudopotencial que conserva la norma de Troullier-Martins [Troullier, 1991] y la funcional de la aproximación de densidad local (LDA) con las energías de correlación parametrizadas por los datos de Ceperly-Alder dentro del método de Perdew-Zunger [Parr, 1989]. En la Tabla 3.1 se resumen los principales parámetros utilizados en este estudio.

Tabla 3.1. Resumen de los parámetros utilizados en los cálculos

Parámetros del Cálculo	Dinámica Molecular	Optimización Geométrica	Propiedades Vibracionales
Ensamble	NVT		
Termostato	NHL		
Paso temporal	1 fs		
Temperatura	300 K		
Energía electrónica de corte	500 eV	500 eV	
Espaciamiento de puntos k electrónicos	0.04 Å ⁻¹	0.04 Å ⁻¹	
Tolerancia del campo auto consistente	5×10 ⁻⁷ eV/atom	5×10 ⁻⁷ eV/atom	
Tolerancia de energía total		5×10 ⁻⁶ eV/atom	
Tolerancia de fuerza máxima		0.01 eV/Å	
Tolerancia de esfuerzo máximo		0.02 GPa	
Tolerancia de desplazamiento máximo		5×10 ⁻⁴ Å	
Espaciamiento de puntos q fonónicos			0.05 Å ⁻¹
Tolerancia de constantes de fuerza			10 ⁻⁵ eV/Å ²

Para el estudio de adsorción en PSi, partimos de una supercelda cristalina de 72 átomos de Si, eliminando 37 de ellos y pasivando la superficie de poros por 28 átomos de hidrógeno, lo que produce un poro columnar orientado en la dirección z con una porosidad del 50%. Para los cálculos de la DM ab initio, se utilizó un ensamble canónico con el número de partículas, volumen y temperatura constante (NVT), así como un termostato Nosé-Hoover-Langevin (NHL) discutidos en el capítulo dos. Debido al factor estocástico del termostato NHL, se realizaron al menos cinco pruebas con las mismas condiciones de cálculo y cada una de ellas conduce a un resultado ligeramente diferente. Para la optimización geométrica, se empleó el algoritmo de minimización de energía Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [Fletcher, 1987].

A partir de las estructuras de PSi con las moléculas adsorbidas obtenidas de la DM ab initio, analizamos adicionalmente los efectos medibles de esta adsorción comparando los espectros de absorción infrarroja de tales estructuras con y sin moléculas adsorbidas dentro de la teoría de la perturbación funcional (DFPT) [Baroni, 2001] con los parámetros mostrados en la Tabla 3.1. Cabe mencionar que realizamos siempre una optimización geométrica con la precisión ultrafina antes del cálculo de DFPT.

3.3 Adsorción en Silicio Poroso

El estudio de la adsorción de átomos, moléculas y óxidos de nitrógeno en la superficie PSi se utilizó en una supercelda de 72 átomos de silicio cristalino (c-Si), construida uniendo nueve superceldas de c-Si de 8 átomos en el plano xy [Cruz 1996] y eliminado 37 átomos de Si centrales para producir un arreglo de poros columnares periódicamente ordenados. Los enlaces sueltos fueron pasivados por átomos de hidrógeno.

Una vez construida la estructura PSi con poros ordenados, colocamos además un solo átomo de nitrógeno a una distancia de 2.2 Å desde un átomo de Si de la superficie, como se muestra en la Figura 3.1(a), donde los átomos Si, H y N se ilustran respectivamente con esferas amarillas, blancas y azules. La simulación de DM ab initio se llevó a cabo utilizando la opción de dinámica dentro del código CASTEP y los parámetros de nivel ultrafino listados en la Tabla 3.1. La Figura 3.1(b) ilustra la configuración estructural a 5 femtosegundos donde el átomo de N se enlazó al Si, y posteriormente se adhirió por otros dos átomos de H después de 65 femtosegundos (ver Figura 3.1(c)). En el momento de 65 fs, el átomo de Si mencionado sólo tenía tres átomos vecinos más cercanos enlazados, lo cual es una configuración inestable. Por lo que uno de los átomos de H de la vecindad transfirió para enlazar a dicho átomo de Si superficial, como ocurre en la Figura 3.1(d).

Además, estudiamos la adsorción de la molécula de nitrógeno (N_2) colocándola a una distancia de 2.2 Å entre el átomo de Si en la superficie y el átomo de N más cercano, como se ilustra en la Figura 3.1(e), para iniciar la simulación desde un punto de partida comparable como el caso del átomo N. Obsérvese a los 5 femtosegundos que la molécula N_2 estaba momentáneamente enlazada al átomo de Si de la superficie porosa, Figura 3.1(f), pero este enlace se rompió rápidamente. Durante los siguientes 495 fs, Figuras 3.1(g) y 3.1(h), esta N_2 nunca se volvió a enlazar de nuevo a ningún átomo de Si de la superficie. Este enlazamiento temprano entre N_2 y el átomo de silicio podría originarse por la velocidad

inicial aleatoria derivada de la temperatura de simulación a 300 K. Dado que N_2 es una molécula sin momento dipolar, sus interacciones son regidas principalmente por sus momentos eléctricos cuadripolares, lo cual podría conducir a la duda acerca de la aplicabilidad del funcional LDA. Sin embargo, un estudio comparativo con el funcional GGA arroja el mismo resultado cualitativo con una diferencia de posiciones atómicas final promedio de 0.05 Å y una máxima diferencia de 0.24 Å.

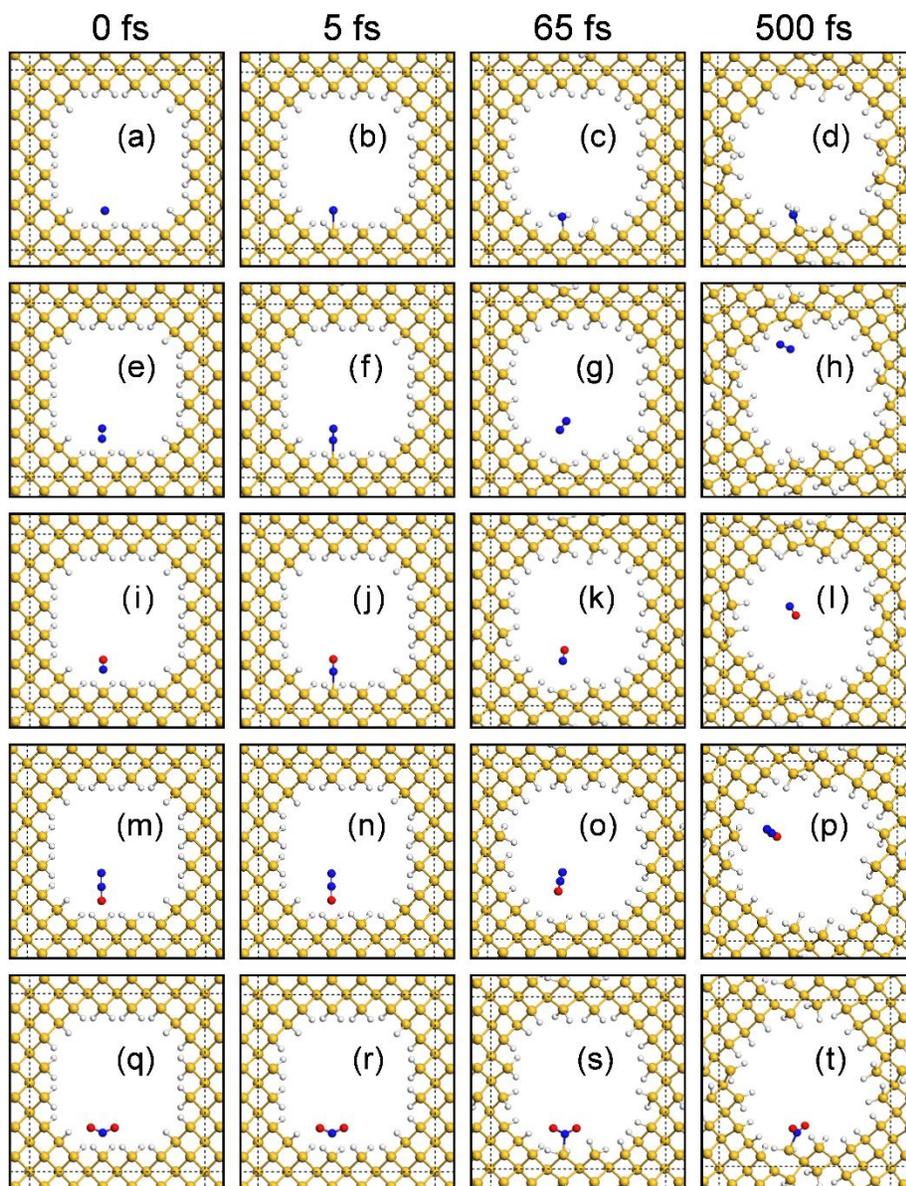


Figura 3.1. Vista a lo largo de la dirección z de (a, e, i, m, q) las configuraciones iniciales y las configuraciones instantáneas en (b, f, j, n, r) 5, (c, g, k, o, s) 65, y (d, h, l, p, t) 500 femtosegundos para las adsorciones de (a-d) N, (e-h) N_2 , (i-l) NO, (m-p) NO_2 y (q-t) NO_2 en PSi, donde los átomos de Si, H, N y O son respectivamente representados por esferas amarillas, blancas, azules y rojas. Las líneas punteadas indican los bordes de las superceldas.

Figuras 3.1(i-p) muestran las configuraciones instantáneas para los casos del óxido nítrico (NO) y del óxido nitroso (N_2O), donde ninguna de éstas es adsorbida durante los 500 fs analizados similar al caso de N_2 . En contraste, cuando un dióxido de nitrógeno (NO_2) se acerca a la superficie del PSi, Figuras 3.1(q-t), esta molécula es adsorbida en las diez réplicas de la dinámica molecular ab initio que hemos realizado. En general, la Figura 3.1 revela una adsorción rápida en las primeras decenas de femtosegundos para una distancia inicial de 2.2 \AA entre el adsorbato y el átomo de silicio más cercano en la superficie de PSi. Esta configuración inicial permite un estudio de adsorción a corto período de tiempo.

Dada la ausencia de adsorción observada en el caso de N_2O , así como su importancia en la protección de la capa de ozono estratosférica, se realiza un estudio más exhaustivo incluyendo cargas eléctricas superficiales, cuyos resultados se muestran en las Figuras 3.2 y 3.3. En la primera, presentamos un análisis estadístico de las posiciones moleculares con una configuración inicial de que la molécula adsorbato se encuentra en el centro del poro para los casos con una carga eléctrica neta (Q) por supercelda de (a-d) $2e$, (a'-d') 0 y (a''-d'') $-2e$. Observe un amplio rango de movimiento de la molécula de 0 a 500 fs para el caso de $Q = -2e$, en contraste de un comportamiento casi estacionario encontrado en los casos de carga neutral y positiva. Esta diferencia sugiere la existencia de una interacción atractiva entre la molécula y la superficie de PSi para el caso de carga negativa. Por otro lado, después de 2000 fs, N_2O llega a la esquina del poro como se muestra en la Figura 3.2(d'').

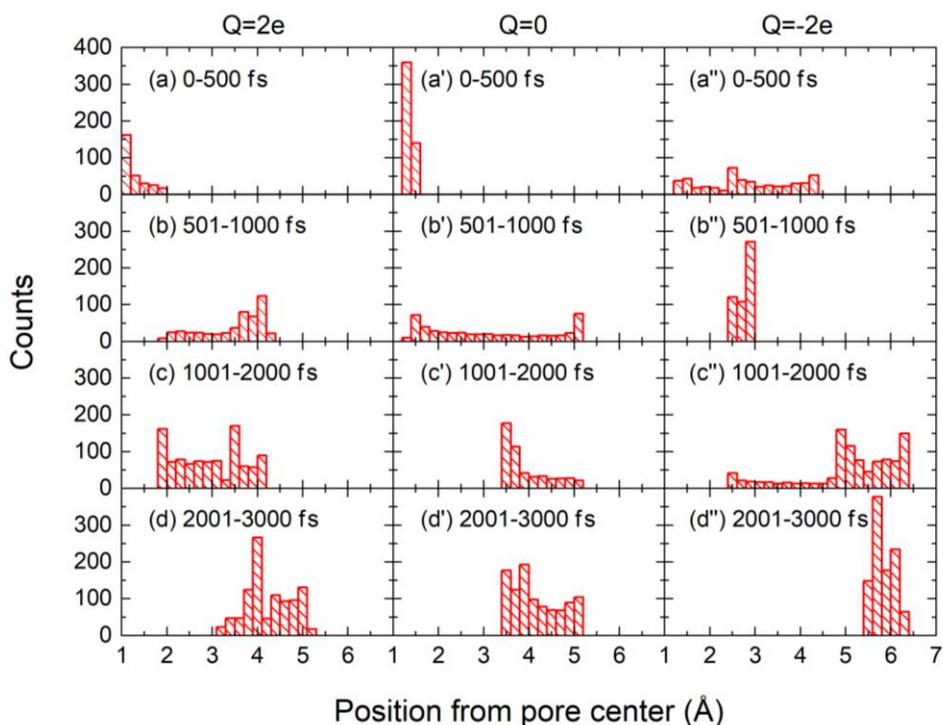


Figura 3.2. Estadística de las posiciones de N_2O dentro del poro de PSi como se ilustra en la Figura 3.1 para los casos con una carga eléctrica (a-d) positiva de $2e$, (a'-d') neutra y (a''-d'') negativa de $-2e$.

En la Figura 3.3 presentamos un estudio de la influencia de carga eléctrica en la adsorción de N_2O sobre la superficie del PSi a una temperatura de 300 K, el cual fue llevado a cabo a partir de dos configuraciones iniciales diferentes: (a) la molécula es orientada de tal manera que su nitrógeno extremo se encuentra cerca de la superficie del PSi (acercamiento por nitrógeno) y (b) cuando el oxígeno extremo se encuentra cerca (acercamiento por oxígeno). En ambos acercamientos, el átomo de la molécula más cercano de la superficie de PSi es puesto inicialmente en una esquina del poro a una distancia de 2.8 \AA del átomo de silicio más cercano. Tal distancia no se aprecia completamente debido a la vista en la dirección z de la supercelda presentada en la Figura 3.3. Esta configuración inicial para un análisis de corto tiempo del proceso de adsorción no es descabellada como se revela en el último estudio estadístico presentado en la Figura 3.2.

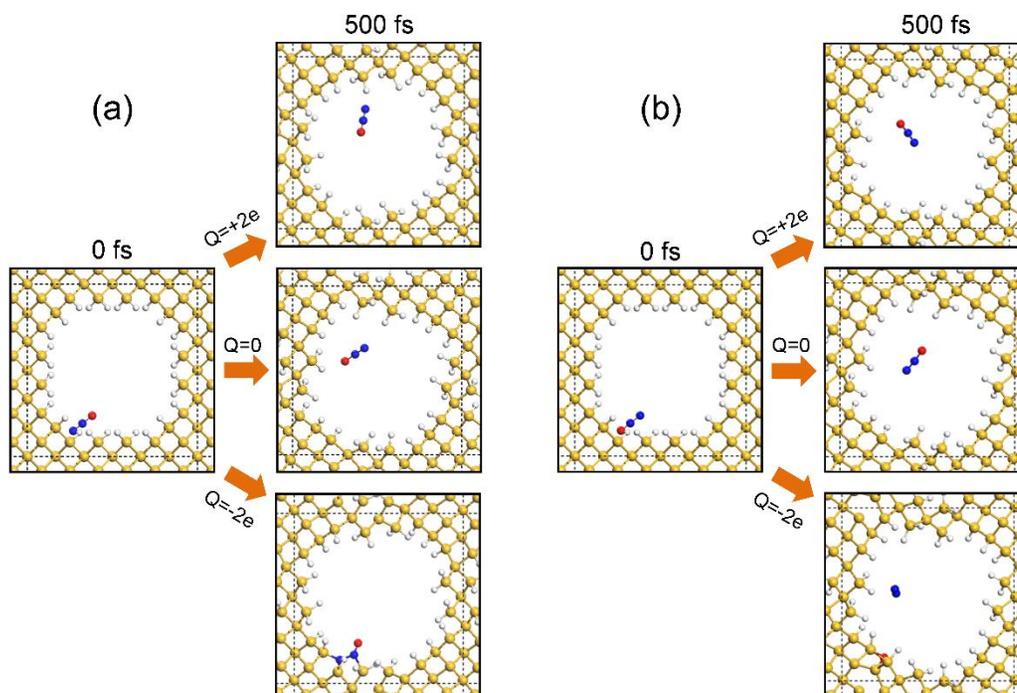


Figura 3.3. Efectos de la carga eléctrica (Q) en la adsorción molecular de N_2O en el PSi para dos diferentes orientaciones moleculares (a) acercamiento por nitrógeno y (b) acercamiento por oxígeno, donde los átomos Si, H, N y O son respectivamente representados por esferas amarillas, blancas, azules y rojas.

Los resultados de la Figura 3.3 muestran que la adsorción de N_2O ocurre únicamente en presencia de una carga negativa. Además, la orientación molecular es decisiva en la quimisorción resultante: el acercamiento por nitrógeno causa la adhesión de la molécula N_2O a la superficie, mientras que el acercamiento por oxígeno conduce a la formación de una molécula de N_2 y un átomo de oxígeno enlazado a la superficie.

3.4 Espectro de Adsorción Infrarroja

Con el fin de estudiar la posibilidad de una verificación experimental de las moléculas adsorbidas en el PSi por la espectroscopía infrarroja [Alfaro, 2014], hemos calculado la relación de dispersión fonónica y los espectros de absorción infrarroja de PSi con y sin adsorbato. La Figura 3.4 muestra las relaciones de dispersión fonónica de PSi (a) con adsorbato y (b) sin la molécula N₂O, ambas obtenidas de la DFPT. Observe la similitud entre las Figuras 3.4(a) y 3.4(b), excepto por los modos de vibración en 1937.9, 1332.7, 1179.7 y 680.1 cm⁻¹, donde el primero corresponde al modo de estiramiento del átomo de hidrógeno enlazado al átomo de silicio de la superficie donde la N₂O es adherida (ver el recuadro de la Figura 3.5(b)). Los modos de 1179.7 cm⁻¹ y 1332.7 cm⁻¹ se relacionan respectivamente a las vibraciones de estiramiento de los enlaces N-O y N-N de la molécula adsorbida, mientras que el de 680.1 cm⁻¹ es el modo de flexión de la molécula N₂O.

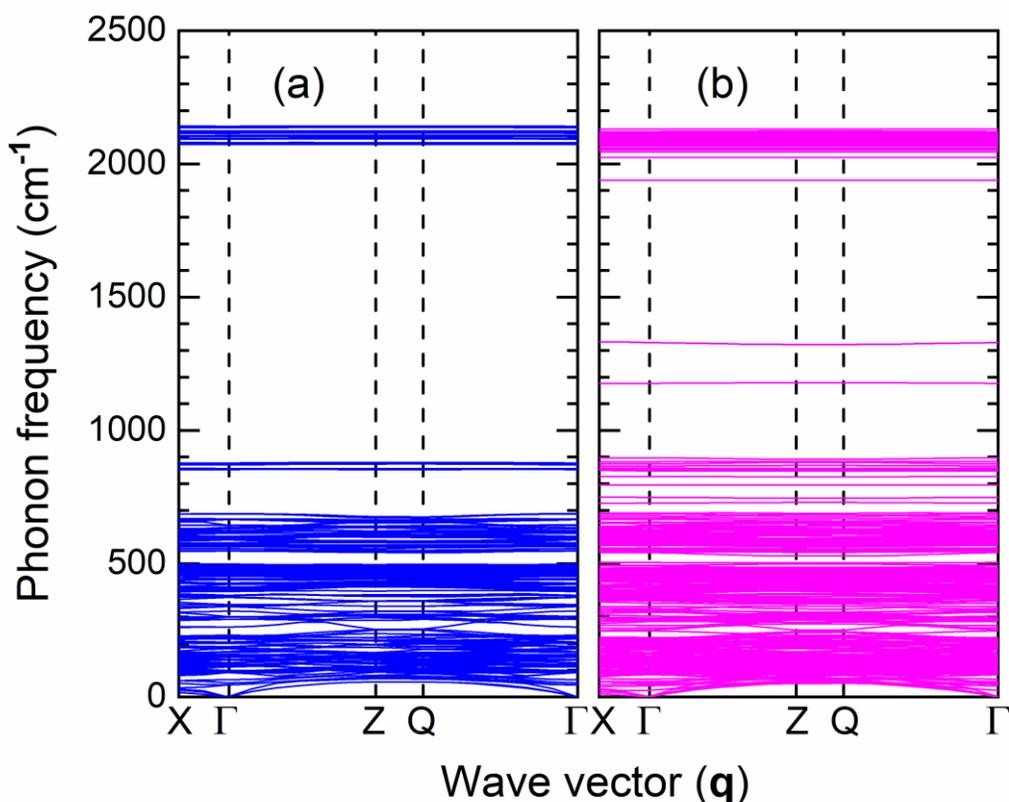


Figura 3.4. Relaciones de dispersión fonónica obtenidas de la DFPT para el PSi (a) con y (b) sin la molécula de N₂O adsorbida, donde $X = (\frac{1}{2}, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $Z = (0, 0, \frac{1}{2}) \frac{2\pi}{a}$ y $Q = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \frac{2\pi}{a}$ son los puntos de alta simetría en la celda unitaria del espacio recíproco (1^{ra} zona de Brillouin) para una supercelda tetragonal de $16.292 \times 16.292 \times 5.393 \text{ \AA}^3$.

En la Figura 3.5, se muestran los espectros de absorción infrarroja obtenidos de la DFPT para el PSi pasivado con hidrógeno (a) sin ningún adsorbato y (b) con una molécula de N₂O adsorbida. Las estructuras de PSi correspondientes después de la optimización geométrica se ilustran en los recuadros de las Figuras 3.5(a) y 3.5(b). Observe en la Figura 3.5(b) los picos notorios de infrarrojo en 1937.9, 1332.7 y 1179.7 cm⁻¹ que son ausentes en

la Figura 3.5(a). Para analizar las frecuencias de absorción infrarroja obtenidas de N_2O , calculamos también los modos vibracionales de una molécula N_2O aislada en una supercelda vacía de $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}^3$ usando la DFPT. Los resultados de este cálculo, presentados en la Tabla 3.2, tienen una buena concordancia con los datos experimentales obtenidos a partir de N_2O en su fase gaseosa. Nótese sin embargo el modo de estiramiento del enlace N-N de la molécula N_2O adsorbida sobre la superficie del PSi, el cual difiere significativamente la teoría del experimento obtenido de una N_2O libre. Esta diferencia podría originarse del hecho de que ambos átomos de N de la molécula de N_2O son enlazados a la superficie (ver el recuadro de la Figura 3.5(b)), lo cual puede modificar significativamente la intensidad del enlace N-N.

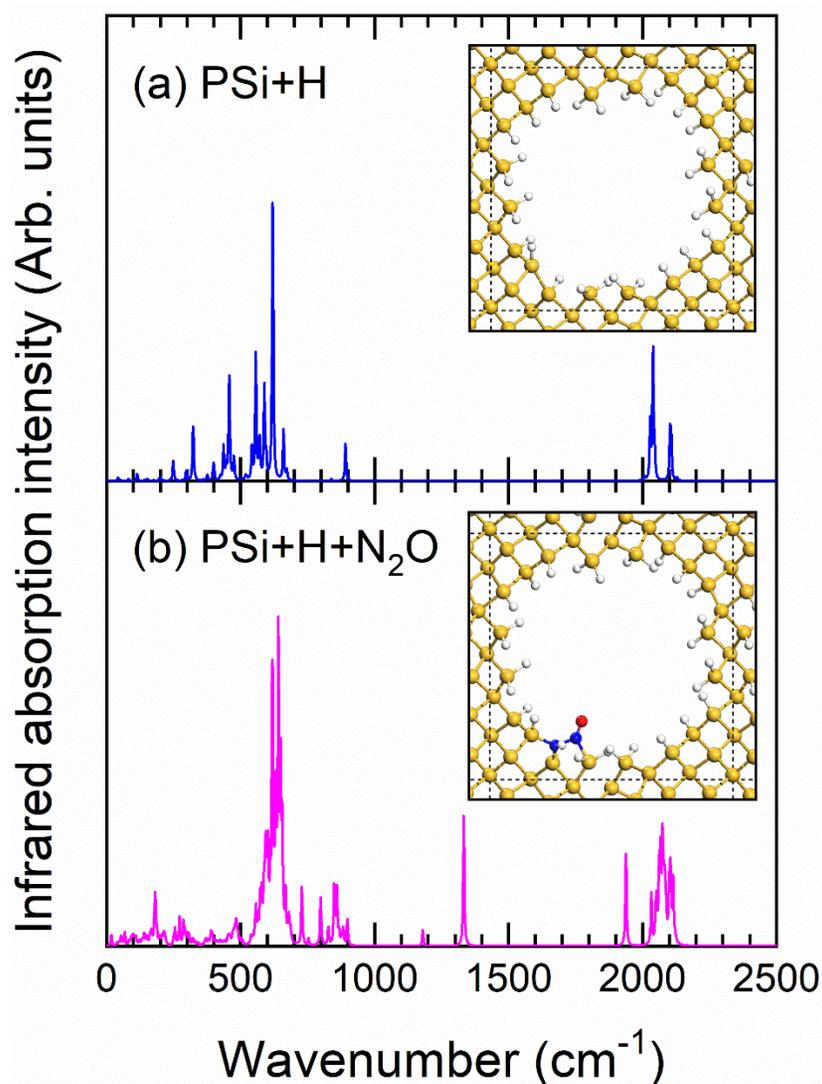


Figura 3.5. Espectros de absorción infrarroja para PSi (a) pasivada por hidrógeno sin y (b) con una molécula de N_2O unida, cuyas morfologías estructurales se ilustran en sus inserciones.

Tabla 3.2. Comparación de los modos vibracionales activos infrarrojos de N₂O

Modos Vibracionales	N ₂ O en PSi	N ₂ O libre	Exp. [Thorndike, 1947]
N-N-O bending	680.1 cm ⁻¹	603.7 cm ⁻¹	590 cm ⁻¹
N-O bond stretching	1179.7 cm ⁻¹	1212.9 cm ⁻¹	1285 cm ⁻¹
N-N bond stretching	1332.7 cm ⁻¹	2069.5 cm ⁻¹	2224 cm ⁻¹

3.5 Disociación Inducida por Carga Eléctrica

Para el caso de óxido nítrico (NO) que no ocurre la adsorción molecular en la Figura 3.1, analizaremos el caso de dos moléculas de NO separadas por 1.7 Å entre sus átomos de nitrógeno en el mismo poro con una distancia entre los átomos de oxígeno y silicio de la superficie de 2.2 Å, como se muestra en el panel central de la Figura 3.6. Con esta condición inicial realizamos un estudio extensivo variando la temperatura y la carga eléctrica del sistema con diez réplicas en cada caso, de los cuales presentamos cuatro ejemplos en la figura 3.6. Por ejemplo, a 77 K una carga neta de $Q = -9e$ produce una quimisorción de una nueva molécula N₂O₂ formando un compuesto de hiponitrito de silicio en la superficie del PSi a los 500 fs en las diez réplicas realizadas. A 300 K, se libera una molécula de N₂O₂ cuando $Q = -18e$, mientras que $Q = -36e$ conduce a la formación de la molécula N₂.

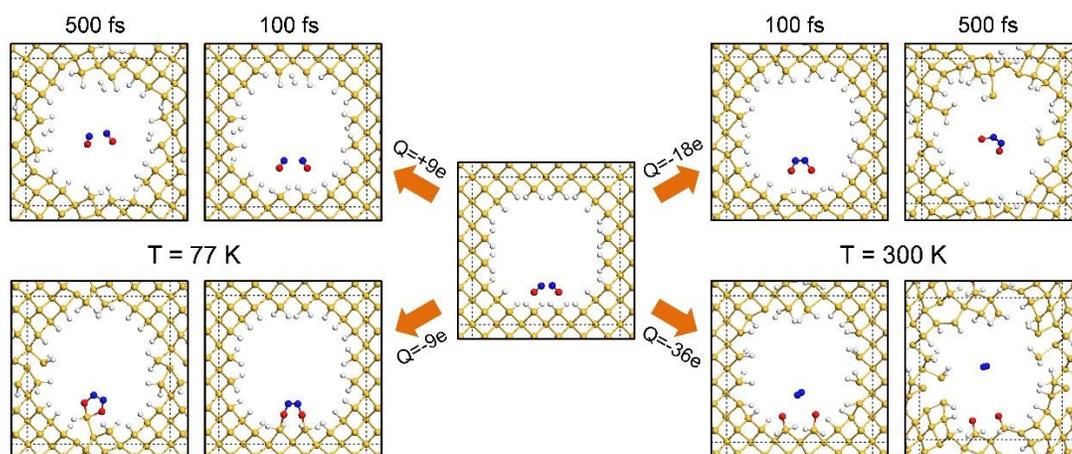


Figura 3.6. Ejemplos de la adsorción molecular de óxido nítrico (NO) en la superficie del PSi con diferentes cargas eléctricas (Q), donde los átomos Si, H, N y O son respectivamente representados por esferas amarillas, blancas, azules y rojas. Para cada ejemplo se presentan dos configuraciones instantáneas a 100 y 500 femtosegundos.

La Tabla 3.3 resume las posibles moléculas resultantes, donde observamos la no adsorción en presencia de cargas eléctricas positivas o neutrales mientras que con cargas negativas encontramos la liberación de diversas moléculas con su respectiva ocurrencia indicada en los paréntesis y la adsorción de éstas denotada por “ad-”. Nótese que para los casos de altas temperaturas de 500 K, mostrados en la última columna de la Tabla 3.3, se obtiene una amplia variedad de moléculas resultantes debido a las fluctuaciones térmicas, en contraste a los resultados de bajas temperaturas donde la mecánica cuántica dicta la dinámica.

Tabla 3.3. Moléculas resultantes de la MD ab-initio*

Carga	$T = 77\text{K}$	300K	500K
+9e	NO+NO (10)	NO+NO (10)	NO+NO (10)
0e	NO+NO (9)	NO+NO (3)	NO+NO (8)
	N ₂ O ₂ (1)	N ₂ O ₂ (7)	N ₂ O ₂ (2)
-9e	N ₂ (0)	N ₂ (1)	N ₂ (2)
	N ₂ O (0)	N ₂ O (1)	N ₂ O (5)
	ad-N ₂ O ₂ (10)	ad-N ₂ O ₂ (8)	ad-N ₂ O ₂ (3)
-18e	N ₂ (0)	N ₂ (0)	N ₂ (2)
	N ₂ O (0)	N ₂ O (2)	N ₂ O (3)
-27e	N ₂ O ₂ (10)	N ₂ O ₂ (8)	N ₂ O ₂ (5)
	N ₂ (0)	N ₂ (4)	N ₂ (2)
	N ₂ O (0)	N ₂ O (5)	N ₂ O (6)
	N ₂ O ₂ (10)	N ₂ O ₂ (1)	N ₂ O ₂ (2)
-36e	N ₂ (8)	N ₂ (10)	N ₂ (5)
	N ₂ O (1)	N ₂ O (0)	N ₂ O (3)
	N ₂ O ₂ (1)	N ₂ O ₂ (0)	N ₂ O ₂ (2)

*Los números en paréntesis indican la ocurrencia de cada molécula en diez réplicas, mientras “ad-” significa que la molécula es adsorbida en la superficie de PSi.

Cabe mencionar que la carga neta de $-36e$ por celda unitaria de $16.292 \times 16.292 \times 5.393 \text{ \AA}^3$ usada en este estudio puede lograrse experimentalmente empleando una película de PSi como el electrodo negativo de un capacitor con una placa cerámica de SrTiO₃ como dieléctrico cuya constante dieléctrica es de 7000 [Tkach, 2008] requiriendo una diferencia de potencial de 3.5 Volts para una separación de electrodos de 1 μm , el cual es mucho menor que el campo de ruptura de 6.8 MV/cm medido en el compuesto de SrTiO₃ [Hou, 2017].

Conclusiones

Dada la importancia de la adsorción de N, N₂ y óxidos nitrosos en la superficie silicio poroso (PSi) extensa, hemos estudiado en esta tesis su cinética por medio de la dinámica molecular (MD) ab initio. Los resultados revelan quimisorciones de N y NO₂ sobre la superficie de PSi a temperatura ambiente, mientras que NO y N₂O no son adsorbidas durante los primeros 500 femtosegundos.

Para los dos últimos casos, estudiamos adicionalmente su adsorción en PSi con una carga eléctrica aplicada. Primeramente, realizamos un análisis comparativo de la dinámica a largo lapso de tiempo en un ambiente de carga positiva, negativa y neutra. Los resultados revelan un incremento de la movilidad molecular cuando se introduce una carga negativa al sistema. Para el caso de N₂O con una carga negativa de $-2e$ observamos la adsorción de dicha molécula o la liberación de una molécula de N₂ dependiendo de la orientación molecular como éste acerca a la superficie [Barrita, 2019].

Para el caso de la molécula NO, nuestro estudio de la MD ab initio revela una muy baja probabilidad de quimisorción, en consistencia con los resultados de la referencia [Harper, 1996], cuyos espectros de FTIR no muestran presencia de N en la superficie del PSi después de que la muestra fue expuesta repetidamente en un gas de NO. Adicionalmente consideramos dos moléculas en el mismo poro y realizamos un estudio extensivo variando temperatura y carga eléctrica confirmando la no adsorción en la presencia de cargas positivas o en un ambiente neutral, mientras que las cargas negativas conducen a la liberación de diferentes moléculas.

Una vez que se adsorbe el átomo o molécula, su presencia se puede verificar experimentalmente por la espectroscopía infrarroja comparando los resultados del PSi con y sin átomos o moléculas enlazados. Como un ejemplo, analizamos en detalle el caso de N₂O en vacío y cuando ésta es enlazada a la superficie del PSi. Los resultados muestran un pequeño corrimiento del modo de estiramiento del enlace N-O desde 1212.9 cm⁻¹ a 1179.7 cm⁻¹, mientras que existe un corrimiento grande en el modo de estiramiento del enlace N-N de 2069.5 cm⁻¹ a 1332.7 cm⁻¹ debido a que ambos átomos de nitrógeno son enlazados a la superficie de PSi. Este cambio en la frecuencia de vibración del enlace N-N podría ser un indicativo de la quimisorción de N₂O.

Por último, quisiera resaltar que en general la MD ab initio tiene dos limitaciones principales: tiempo de análisis corto y tamaño de sistema reducido. Estas limitaciones pueden no ser relevantes para el proceso de adsorción, ya que éste ocurre frecuentemente en una forma rápida y alrededor de un área superficial pequeña. Creemos que se requiere más estudio para determinar la adsorción de N, N₂ y óxidos nitrosos en diversas superficies funcionalizadas de PSi con diferentes morfologías, así como el mecanismo de la adsorción de óxidos de nitrógeno en PSi en presencia de cargas negativas.

Referencias

- [Alfaro, 2014] P. Alfaro, A. Palavicini y C. Wang, *Thin Solid Films* **571**, 206 (2014).
- [Allongue, 1995] P. Allongue, V. Kieling y H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **40**, 1353 (1995).
- [Andersen, 1980] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [Anderson, 1990] R. S. Anderson, R. S. Muller y C. W. Tobias, *Sensors and Actuators A* **21**, 835 (1990).
- [Anderson, 1991] R. S. Anderson, R. S. Muller y C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3406 (1991).
- [Arcos, 2017] M. R. Arcos y C. Wang, *ECS J. Solid State Sci. & Technology* **6**, P172 (2017).
- [Arfken, 1985] G. B. Arfken, *Mathematical Methods for Physicist*, 3a. edition, (San Diego, Academic Press Inc., 1985)
- [Ashcroft, 1976] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders, 1976).
- [Barillaro, 2008] G. Barillaro, A. Diligenti, L.M. Strambini, E. Comini, and G. Faglia, *Sensors and Actuators B* **134**, 922 (2008).
- [Barrita, 2019] L. P. Barrita, M. J. Raga y C. Wang, *Phys. Status Solidi B* doi: 10.1002/pssb.201900243 (2019).
- [Baroni, 2001] S. Baroni, S. Gironcoli y A. D. Corso, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [Becke, 1993] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [Behrisch, 1981] R. Behrisch (ed.), *Sputtering by Particle Bombardment* (Springer, 1981).
- [Bilenko, 1983] D. I. Bilenko, N. P. Ahanshin, Yu. N. Galishnikova, G. E. Markslova, I. B. Mysenko y E.I. Khasina, *Sov. Phys. Semicond.* **17**, 1336 (1983).
- [Beale, 1985] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew y A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **73**, 622 (1985).
- [Boarino, 2001] L. Boarino, F. Geobaldo, S. Borini, A. M. Rossi, P. Rivolo, M. Rocchia, E. Garrone, and G. Amato, *Phys. Rev. B* **64**, 205308 (2001).
- [Canham, 1990] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **3**, 14 (1990).
- [Canham, 1992] L.T. Canham y A.J. Groszek. *J. Appl. Phys.* **72**, 1558 (1992).
- [Canham, 2018] L. T. Canham (Ed.), *Handbook of Porous Silicon*, 2nd Ed. (Springer, 2018).
- [Car, 1985] R. Car y M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [Cisneros, 2010] R. Cisneros, H. Pfeiffer y C. Wang, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 686 (2010).
- [Clark, 2005] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson y M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005).
- [Cruz, 1996] M. Cruz, C. Wang, M. R. Beltrán y J. Tagüeña-Martínez, *Phys. Rev. B* **53**, 3827 (1996).

- [Cruz, 1999] M. Cruz, C. Wang, M. R. Beltrán, J. Tagüeña-Martínez y Y. G. Rubo, *Phys. Rev. B* **59**, 15381 (1999).
- [Demidovich, 1992] V. M. Demidovich, G. B. Demidovich, E. I. Dobrenovka y S. N. Koszlov, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **18**, 459 (1992).
- [Dreizler, 1990] R. M. Dreizler y E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, 1990).
- [Flake, 1997] J. C. Flake, M. M. Rieger y P. A. Kohl, *Proc. of 191st Electrochemical Society Meeting*, Montreal (1997).
- [Fletcher, 1987] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, 2nd Ed. (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [Gole, 1997] J. L. Gole, F. B. Dudel, D. Grantier y D. A. Dixon, *Phys. Rev. B* **56**, 2137 (1997).
- [Hahn, 1989] P. O. Hahn, M. Grundner, A. Schnegg y H. Jacob *Appl. Surf. Sci.* **39**, 436 (1989).
- [Harper, 1996] J. Harper y M. J. Sailor, *Anal. Chem.* **68**, 3713 (1996).
- [Harraz, 2014] F. A. Harraz, *Sensors and Actuators B* **202**, 897 (2014).
- [Hohenberg, 1964] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [Honarpazhouh, 2016] Y. Honarpazhouh, F. R. Astaraei, H. R. Naderi y O. Tavakoli, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 12175 (2016).
- [Hoover, 1985] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [Hou, 2017] C. Hou, W. Huang, W. Zhao, D. Zhang, Y. Yin y X. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 20484 (2017).
- [Imai, 1976] K. Imai y T. Yashiro, *Jpn. Appl. Phys.* **15**, 553 (1976).
- [Jenie, 2016] S. N. A. Jenie, S. E. Plush y N. H. Voelcker, *Pharm. Res.* **33**, 2314 (2016).
- [Kim, 2000] S.J. Kim, J.Y. Park, S.H. Lee y S.H. Yi, *J. Phys. D* **33**, 1781 (2000).
- [Kittel, 1996] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 1996).
- [Kohn, 1995] W. Kohn, en *Density Functional Theory*, editado por E.K.U.Gross y R.M. Dreizler (Plenum Press, 1995).
- [Kohn, 1965] W. Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [Koch, 2001] W. Koch y M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, 2001).
- [Laiho, 1995] R. Laiho y A. Pavlov, *Phys. Rev. B* **51**, R14774 (1995).
- [Laio, 2002] A. Laio y M. Parrinello, *Proc. Nat. Acad. Soc.* **99**, 12562 (2002).
- [Lee, 1988] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [Lehmann, 2002] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon* (Springer-Verlag, 2002).
- [Leimkuhler, 2009] B. Leimkuhler, E. Noorizadeh y F. Theil, *J. Stat. Phys.* **135**, 261 (2009).
- [Li, 2013] M. Li, M. Hu, Q. Liu, S. Ma y P. Sun, *Appl. Surf. Sci.* **268**, 188 (2013).

- [Liu, 2016] X. Liu, M. Hu, Y. Wang, J. Liu y Y. Qin, *J. Alloys Comp.* **685**, 364 (2016).
- [Lu, 2013] L. Lu, H. Hu, H. Hou y B. Wang, *Comput. Theo. Chem.* **1015**, 64 (2013).
- [Manilov, 2013] A. I. Manilov y V. A. Skryshevsky, *Mater. Sci. Eng. B* **178**, 942 (2013).
- [Marx, 2009] D. Marx y J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods* (Cambridge University Press, 2009).
- [Mauckner, 1993] G. Mauckner, *et al.*, *J. Luminescence* **57**, 211 (1993).
- [Nagatani, 1987] T. Nagatani, *et al.*, *Scanning Microscopy* **1**, 901 (1987).
- [Nosé, 1984] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [Payne, 1992] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias y J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [Parr, 1989] R.G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [Perdew, 1981] J. P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [Perdew, 1996] J. P. Perdew, M. Ernzerhof y K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [Ponomarev, 1997] E. Ponomarev y C. Lévy-Clément, *Proc. of 191st Electrochemical Society Meeting*, Montreal (1997).
- [Ptashchenko, 2018] F. Ptashchenko, *Phys. Status Solidi B* **255**, 1700499 (2018).
- [Ravishankara, 2009] A. R. Ravishankara, J. S. Daniel y R. W. Portmann, *Science* **326**, 123 (2009).
- [Searson, 1991] P.C. Searson, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 832 (1991).
- [Segall, 2002] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickcard, P. J. Hasnip, S. J. Clark y M.C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).
- [Sharov, 2005] C. S. Sharov, E. A. Konstantinova, L. A. Osminkina, V. Yu. Timoshenko y P. K. Kashkarov, *Phys. Chem. B* **109**, 4684 (2005).
- [Smith, 1992] R. L. Smith y S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, R1 (1992).
- [Sternheimer, 1954] R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **96**, 951 (1954).
- [Stojanovic, 2016] V. Stojanovic, F. Cunin, J. O. Durand, M. Garcia y M. Gary-Bobo, *J. Mater. Chem. B* **4**, 7050 (2016).
- [Sutton, 1993] A.P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Oxford University Press, 1993).
- [Tkach, 2008] A. Tkach, O. Okhay, P. M. Vilarinho y A. L. Kholkin, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 415224 (2008).
- [Thorndike, 1947] A. M. Thorndike, A. J. Wells y E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.* **15**, 157 (1947).
- [Troullier, 1991] N. Troullier y J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [Turner, 1958] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [Ulhir, 1956] A. Ulhir Jr., *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [Unagami, 1980] T. Unagami, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 476 (1980).

- [Venuta, 2017] A. Venuta, J. Wolfram, H. Shenad y M. Ferrari, *J. Mater. Chem. B* **5**, 207 (2017).
- [Yu, 2010] P. Y. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, 4th Ed.* (Springer-Verlag, Berlin, (2010)
- [Ziman, 1979] J. M. Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, 1979).