



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Estudio teórico-experimental de espectroscopías Raman e infrarroja  
en silicio poroso

T E S I S  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Presenta:

Andrea Gómez Beltrán

Director de tesis

Dr. Chumin Wang Chen  
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

COMITÉ TUTOR

Dra. Vicenta Sánchez Morales  
Facultad de Ciencias, UNAM

Dr. Luis Antonio Pérez López  
Instituto de Física, UNAM

Ciudad de México, 7 de marzo del 2024



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales – UNAM**  
**Acuerdo del Comité Académico del 28 de junio de 2023**

**Declaración de Autoría**

Yo, Andrea Gómez Beltrán, hago constar que esta tesis titulada, “Estudio teórico-experimental de espectroscopía infrarroja y Raman en silicio poroso” y el trabajo presentado en ella son de mi autoría, asimismo,

Yo confirmo que:

Este trabajo fue hecho totalmente durante el periodo de mis estudios de Maestría en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Ninguna parte del presente trabajo ha sido usada para algún tipo de grado o certificación en la UNAM, ni en alguna otra Institución.

Cuando se ha citado el trabajo de otros autores, siempre se ha dado la fuente de origen. Con la excepción de dichas citas, la totalidad de la información contenida en el presente trabajo es de mi autoría.

He reconocido todas las fuentes de ayuda usadas en este trabajo.


Cuando el trabajo fue hecho en colaboración con otros, he especificado cuáles fueron sus contribuciones.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

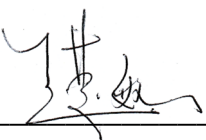
Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc., sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía.

Acepto que, en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Nombre Alumno: Andrea Gómez Beltrán .

Firma:  \_\_\_\_\_

Nombre del Tutor: Dr. Chumin Wang Chen .

Firma:  \_\_\_\_\_

Fecha: 7 de marzo del 2024 .

# Agradecimientos

Todo el desarrollo de esta tesis fue posible gracias al apoyo de mi asesor, el Dr. Chumin Wang Chen, por su acompañamiento en este trabajo, así como a mi comité tutor conformado por la Dra. Vicenta Sánchez Morales y el Dr. Luis Antonio Pérez López. Asimismo, quiero agradecer a la Dra. Renela Valladares, Dr. Juan Carlos Alonso, Dr. Miguel Cruz y Dr. Luis Rodríguez por tomarse el tiempo para revisar mi tesis y su participación en esta obtención de grado.

Agradezco a mis padres Yolanda Alicia Beltrán Peña y Oscar José Gómez Neri, por ser los principales promotores de mis sueños, gracias por su apoyo, confianza y credo en mí y en mis proyectos. A mi hermano Oscar Gómez Beltrán por su motivación para culminar este proceso y su compañía vital en mi vida. A Carlos Alfonso Rivas Salas, por su inmenso cariño y comprensión hacia mí, gracias por llegar a mi vida.

A mis amistades que han permanecido a mi lado durante varios años, en especial a Donovan Alexis Herrera Santillán, José David Jiménez Orbe y Christian Jhonatan Ramírez Martínez, por su apoyo y calidez. A Estíbaliz Margarita Ramírez Vázquez, Oliver Isaac Barreto y Germán Emiliano López Fernández, por hacer del grupo un entorno reconfortante y cálido, más que ser mis colegas, son mis amigos más especiales.

Al proyecto CF-2023-I-830 del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) y al proyecto PAPIIT-IN110823 de la UNAM. Así mismo, a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) de la UNAM por permitir el acceso a las supercomputadoras Miztli donde parte de los cálculos presentados en esta tesis fueron realizados. En particular, quiero agradecer a Alejandro Pompa, Oscar Luna, Caín González, Silvia E. Frausto y Yolanda Flores por el apoyo técnico computacional recibido.

También agradezco al CONAHCyT por la beca de maestría que me fue otorgada por 2 años a lo largo de mis estudios de maestría.

## Resumen

En esta tesis se presenta un estudio comparativo de las espectroscopías Raman e infrarroja desde dos perspectivas: Teoría a primeros principios y mediciones experimentales obtenidas a partir de muestras de silicio poroso (PSi). Cabe mencionar que ambas espectroscopías proporcionan información acerca de los modos vibracionales en un sólido, sin embargo, la espectroscopía IR se realiza a través de la absorción directa de la radiación electromagnética en el rango infrarrojo requiriendo un equipo de medición sencillo, en comparación con el espectrómetro Raman más complejo para procesar una señal de respuesta un millón de veces más débil que el haz incidente. No obstante, la absorción infrarroja es generalmente influenciada por la temperatura y presencia de moléculas ambientales, tales como la humedad ( $H_2O$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ), cuya concentración fluctúa en el tiempo provocando variaciones espectrales a pesar de haber sustraído el espectro de fondo. El espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) permite obtener la respuesta espectral de absorción en cuestión de segundos, evitando alteraciones de la temperatura de muestra y condiciones ambientales. Existen esencialmente dos maneras de obtener espectros de absorción infrarroja mediante la transmisión o reflexión a través de un aditamento de reflexión total atenuada (ATR), el cual evita una preparación elaborada de muestra altamente absorbente de IR. Por otro lado, el espectrómetro Raman filtra la dispersión elástica y registra la diferencia en frecuencia entre el haz incidente y el dispersado. Dicha diferencia o corrimiento Raman es una medida de los modos vibracionales en moléculas o sólidos.

Para abordar dichas espectroscopías desde una visión teórica, se parte de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para determinar la estructura de bandas electrónicas y las posiciones atómicas de equilibrio en PSi. Esta teoría tiene la virtud de ser computacionalmente eficiente y no requiere datos experimentales para su ejecución. Los resultados de la DFT indican que el PSi hidrogenado se expande estructuralmente con la porosidad acorde con los datos experimentales provenientes de espectroscopía de Rayos X *in situ*, así mismo la brecha energética incrementa y tiende a ser casi directa, lo cual es consistente con las mediciones de foto y electroluminiscencias. Por otro lado, usamos la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) para obtener los modos vibracionales alrededor de las posiciones de equilibrio, así como los espectros de absorción infrarroja y dispersión inelástica Raman. Los resultados de la DFPT muestran modos vibracionales ubicados alrededor de 600 y 2100  $cm^{-1}$  debidos a los enlaces Si-H, así como modos cercanos a 900  $cm^{-1}$  correspondientes a los enlaces Si-O-Si. Dichos modos fueron confirmados experimentalmente por la espectroscopía IR. Asimismo, la espectroscopía de dispersión inelástica Raman revela un pico principal en 520  $cm^{-1}$  para el c-Si y un desplazamiento del mismo hacia bajas frecuencias al incrementar la porosidad. Este hecho fue predicho por la teoría a primeros principios basada en DFPT-LDA.

Por último, a pesar de que las espectroscopías IR y Raman se relacionan directamente con los modos normales de vibración, la primera se origina por el cambio en el momento dipolar, mientras que la segunda se debe al cambio en la polarizabilidad de los enlaces. De hecho, existe un principio de mutua exclusión entre dichas espectroscopías para moléculas con centro de simetría. En consecuencia, los resultados teóricos y experimentales obtenidos en esta tesis se discuten en términos de este principio.

# Contenido

<b>Introducción</b>	<b>5</b>
<b>Capítulo 1 Electrón y Fonón en Sólidos</b>	<b>8</b>
1.1 Bandas electrónicas en sólidos	8
1.2 Modos normales de vibración	10
1.3 Silicio poroso	17
<b>Capítulo 2 Métodos a Primeros Principios</b> <small><a href="#">Equation Chapter 2 Section 2</a></small>	<b>19</b>
2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	19
2.2 Formalismo de Kohn-Sham	22
2.3 Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT)	27
<b>Capítulo 3 Síntesis y Caracterización</b>	<b>30</b>
3.1 Obtención de silicio poroso vía anodización	30
3.2 Absorción infrarroja	31
3.3 Dispersión inelástica Raman	33
<b>Capítulo 4 Teoría versus Experimento</b>	<b>36</b>
4.1 Propiedades electrónicas vía DFT	37
4.2 Espectros fonónicos mediante DFPT	44
4.3 Espectroscopías Raman e infrarroja	50
<b>Conclusiones</b>	<b>56</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>57</b>

# Introducción

La espectroscopía es una técnica básica en el estudio de los materiales basada en la absorción, emisión o dispersión de la radiación electromagnética por átomos, moléculas y sólidos. Dicha interacción puede ser elástica conservando la energía fotónica o inelástica modificando la frecuencia del haz dispersado respecto al incidente. Por ejemplo, la difracción de rayos X es una dispersión elástica que permite conocer las posiciones de los átomos, mientras que la dispersión inelástica Raman brinda información sobre los modos normales de vibración de dichos átomos en un sólido alrededor de sus posiciones de equilibrio. Además, este haz incidente puede ser absorbido por la materia, tal es el caso de la espectroscopía infrarroja (IR) que proporciona conocimiento de los modos vibracionales y rotacionales de las moléculas. En el caso de la espectroscopía Raman en un semiconductor, el fotón incidente es absorbido por la materia excitando un electrón de su estado base a un estado de mayor energía y previo a su retorno se absorbe o emite un fonón modificando la energía del fotón que se irradia durante su regreso al estado base. En la citada espectroscopía se involucran tres partículas cuánticas tales como fotón, electrón y fonón.

Por otro lado, la mecánica cuántica ofrece una visión microscópica de la física y química de la materia, así como una explicación teórica de la espectroscopía. Las excitaciones elementales en sólidos son cuantos o cuasipartículas que brindan una identificación sencilla de los estados cuánticos cercanos al estado base a través de contar el número de excitaciones que se encuentran en el sistema. Por ejemplo, los fonones son cuantos o modos normales de vibración y los magnones son excitaciones colectivas o cuasipartículas asociadas a una onda de espín, mientras que los fotones son partículas fundamentales del campo electromagnético; todos ellos se clasifican como bosones con espín entero y una función de onda simétrica con respecto al intercambio de partículas obedeciendo la estadística de Bose-Einstein. En cambio, los electrones son fermiones que constituyen uno de los elementos básicos de la materia, a diferencia de los bosones, tienen espín semi entero y una función de onda antisimétrica respecto al intercambio de partículas que siguen la estadística de Fermi-Dirac. Cabe destacar que los fotones y los electrones son comúnmente conocidos como excitaciones del vacío, sin embargo, ellos también pueden considerarse como cuasipartículas en sólidos dado que tienen un comportamiento significativamente distinto al encontrarse en materiales. Por ejemplo, en un cristal los electrones responden al campo externo por medio de una masa efectiva diferente de su masa inercial en el vacío, mientras que la radiación electromagnética se propaga con menor velocidad en medios materiales que la velocidad de la luz.

Los experimentos de la espectroscopía se iniciaron en la región visible del espectro electromagnético. En 1665, Isaac Newton observó por primera vez, usando un prisma de cristal, que la luz blanca se descompone en un espectro de colores. En 1802, William Hyde Wollaston construyó un espectrómetro que incluía una lente para enfocar el espectro del sol sobre una pantalla y logró observar que los colores no se distribuían de manera uniforme, conteniendo bandas oscuras en el espectro. En 1860, Gustav Kirchhoff y Robert Bunsen dedujeron que las líneas oscuras en el espectro solar se deben a la absorción de elementos químicos en la atmósfera solar, ya que dichos elementos emiten líneas brillantes en esas bandas oscuras.

El espectro en el rango visible del átomo de hidrógeno había sido observado tanto en el espectro solar como durante la descarga eléctrica de moléculas de hidrógeno. En 1885, Johann Jakob Balmer encontró una relación matemática para resumir las líneas de hidrógeno, lo cual inició una relación cercana entre la teoría y experimentos de la espectroscopía. En 1913, Niels Bohr propuso un modelo de orbitales para describir la dinámica del electrón en el átomo de hidrógeno y pudo deducir la fórmula de Balmer como una consecuencia de transiciones electrónicas entre sus orbitales. No obstante, a pesar del desarrollo de la mecánica cuántica en la década veinte del siglo pasado, la predicción teórica precisa de los espectros obtenidos de átomos y moléculas complejas sigue siendo un reto aún hoy en día [Hollas,2004].

En 1833 Michael Faraday observó por primera vez un aumento en la conductividad eléctrica con la temperatura en el sulfuro de plata, contrario a lo ocurrido en los metales. Este aumento de conductividad puede atribuirse a que en un semiconductor la energía de Fermi, siendo la máxima energía que puede poseer un electrón en un sólido a cero Kelvin, se encuentra en una banda prohibida. Al aumentar la temperatura, los portadores de carga en semiconductores incrementan exponencialmente, superando los efectos de más colisiones electrón-fonón, las cuales incrementan la resistividad eléctrica de los metales. En 1873 Wilioughby Smith observó la fotoconductividad en semiconductores encontrando un incremento de la conductividad eléctrica del selenio al incidir la luz solar sobre la muestra [Smith,1873], lo cual revalida la existencia de una brecha energética alrededor de la energía de Fermi.

La microelectrónica actual se basa en el silicio por su abundancia en la corteza terrestre y su brecha energética indirecta de 1.1 eV a temperatura ambiente, es decir, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no coinciden en el mismo punto del espacio recíproco, por lo que inhabilita transiciones ópticas eficientes. Sin embargo, esta brecha es apropiada para circuitos electrónicos operando a temperatura ambiente. Además, el óxido de silicio es uno de los mejores aislantes eléctricos para la fabricación de los transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor. En 1990 Leigh Canham observó por primera vez una eficiente foto y electroluminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente en una variante alotrópica del silicio obtenida a través de una anodización electroquímica. Hoy en día, se sabe que la estructura porosa aleatoria producida por dicha anodización invalida tanto el espacio recíproco como la regla de selección respecto al nulo cambio de momento cristalino durante transiciones ópticas, mientras que el confinamiento cuántico producido por el esqueleto estructural nanométrico incrementa la brecha energética obligando al electrón excitado en la banda de conducción a emitir un fotón en el espectro visible durante su regreso a la banda de valencia.

En los últimos años, la nanociencia y nanotecnología han revolucionado la Ciencia e Ingeniería de Materiales, donde el confinamiento cuántico de las excitaciones tiene un rol esencial en su comportamiento produciendo efectos cuánticos a escala macroscópica, lo cual puede alterar significativamente la espectroscopía de los nanomateriales.

El silicio poroso (PSi) constituye una de las estructuras alotrópicas del silicio, que puede obtenerse a partir de c-Si tras un ataque químico con un electrolito de ácido fluorhídrico y etanol. El PSi es un esqueleto de c-Si con un orden estructural de largo alcance por la rigidez de sus enlaces del tipo  $sp^3$ , lo cual ha sido confirmado mediante la difracción de Rayos X [Cisneros,2010]. La eficiente foto- y electroluminiscencia del PSi en el espectro visible a temperatura ambiente se debe a una mayor brecha energética derivada del confinamiento cuántico, así como el espacio recíproco deshabilitado por una



presencia aleatoria de los poros, en otras palabras, la conservación de momento lineal durante la transición óptica deja de ser un impedimento.

En esta tesis se estudian las espectroscopías Raman e infrarroja en términos de las excitaciones electrónicas y fonónicas en PSi, desde una visión cooperativa entre la teoría a primeros principios y las mediciones experimentales. Dicho estudio se lleva a cabo dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) a través del código CASTEP dentro del software Materials Studio, con el cual también hemos generado los esquemas de arreglos atómicos y espacio recíproco presentados a lo largo de esta tesis. Cabe mencionar que los estudios a primeros principios tienen la virtud de predecir mediciones experimentales, a pesar de su alto costo computacional, cuyos resultados son fundamentales para el diseño de materiales y dispositivos.

La presente tesis se compone de cuatro capítulos. En el primero se revisan los fundamentos de la teoría cuántica de los sólidos, así como las excitaciones elementales en el silicio cristalino y poroso. En el segundo capítulo, se presentan los métodos a primeros principios, tales como el de Hartree-Fock, la DFT y la DFPT, así como el formalismo de Kohn-Sham incluyendo los pseudopotenciales y los funcionales de intercambio y correlación. En el capítulo tres se discuten aspectos experimentales partiendo de la síntesis de muestras de PSi, así como los fundamentos de la absorción infrarroja y la dispersión inelástica Raman. El cuarto capítulo, además de introducir el código CASTEP, expone los resultados teóricos obtenidos de c-Si y de PSi basado en superceldas de 32 y 72 átomos de silicio con poros columnares pasivados mediante hidrógeno y oxígeno. Estos resultados se comparan con los medidos experimentalmente y se observa una buena concordancia. Cabe mencionar que el proceso de oxidación en PSi es de suma importancia, dada su extensa área superficial y la facilidad de formar SiO<sub>2</sub>. Finalmente, se presentan las conclusiones de esta investigación.

# Capítulo 1 Electrón y Fonón en Sólidos

A temperatura cero sólo existen dos tipos de materiales: aislantes y conductores, en el primero la energía de Fermi se encuentra en una banda energética prohibida, mientras que en el segundo dicha energía se encuentra en una banda permitida. Los semiconductores constituyen un tipo de aislantes con una brecha energética menor que 3 eV, lo cual provoca una conductividad eléctrica intermedia entre aislantes y metales a temperatura ambiente. Además, las propiedades de un semiconductor dependen fuertemente de su dopaje con una concentración de impurezas del orden de una parte por millón, por lo que a partir de un semiconductor intrínseco de silicio o germanio es fácil obtener muestras tipo  $n$  o tipo  $p$  simplemente agregando átomos de la columna V o III de la tabla periódica respectivamente. En particular, la unión  $n$ - $p$  es la base de dispositivos optoelectrónicos tales como celdas solares, LEDs y aparatos termoeléctricos. Desde el punto de vista teórico, es más fácil modelar un semiconductor que un metal, ya que en el primero se usa el modelo de masa efectiva para predecir sus propiedades electrónicas, mientras que para el segundo se tiene que conocer en detalle toda la superficie de Fermi para poder determinar, por ejemplo, su conductividad eléctrica.

Un típico semiconductor es el silicio cristalino (c-Si), cuyos átomos tienen una configuración electrónica de  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  y constituyen el segundo elemento más abundante (28.2%) en la corteza terrestre, seguido del oxígeno (46.1%). Una variación alotrópica del silicio es el silicio poroso (PSi) con propiedades optoelectrónicas novedosas como su alta foto- y electro-luminiscencia y su índice de refracción bajo diseño ideal para dispositivos fotónicos, así como aplicaciones en sensores aprovechando su extensa área superficial del orden de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Además, su compatibilidad con la microelectrónica actual permite integrar fuentes y detectores de luz, así como sensores moleculares en un solo dispositivo inteligente.

En el presente capítulo se introducen la teoría de bandas, el espacio recíproco, excitaciones electrónicas y fonónicas, así como la fase porosa del semiconductor más popular en la microelectrónica actual.

## 1.1 Bandas electrónicas en sólidos

Los sólidos con patrón de difracción conformado por puntos se le llaman cristales y aquellos que carecen de orden de largo alcance se denominan amorfos. Existen cristales periódicos y aperiódicos, manteniendo ambos un orden estructural de largo alcance y, en consecuencia, se tiene un patrón de difracción formado por puntos aislados [Authier,2014].

Los cristales periódicos pueden representarse como una red de puntos más una base o celda unitaria, la cual es un conjunto de átomos, mientras que la red es un grupo de puntos matemáticos usados para representar la ubicación espacial de la base. La celda unitaria más pequeña se denomina celda unitaria primitiva. La representación de la red de puntos se obtiene mediante los vectores de posición  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , donde  $\mathbf{a}_j$  son los vectores de base linealmente independientes y  $n_j$  son los números enteros. Existen únicamente 14 formas de organizar los puntos tridimensionales en un cristal

periódico, al exigir simultáneamente las simetrías traslacional y rotacional, formando las redes de Bravais.

Para cada estructura cristalina periódica, se puede definir una red recíproca asociada  $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$  con  $m_j$  enteros, cuyos vectores base son

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \text{ y } \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (3.1)$$

La celda unitaria primitiva del espacio recíproco alrededor del origen se le conoce como la primera zona de Brillouin. [Kittel,2005].

Para una red de Bravais cúbica centrada en las caras (*fcc* por sus siglas en inglés), la red recíproca asociada es una red cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), mientras que para una red de Bravais *bcc*, su red recíproca es una *fcc*. Por ejemplo, el c-Si es una *fcc* con una constante de red de 5.43Å, donde cada punto representa dos átomos. Sus enlaces interatómicos son de naturaleza covalente, lo que implica que sean fuertes y direccionales. Además, cada átomo de silicio tiene 4 electrones en su última capa, dando un total de 8 electrones en la banda de valencia para el caso de la celda unitaria primitiva. Los electrones de la capa externa o electrones de valencia son los que determinan y forman los enlaces que definen sus propiedades.

En un sólido cristalino periódico, el comportamiento de los electrones no interactuantes puede modelarse a través del teorema de Bloch. El físico suizo-americano Félix Bloch demostró en 1928 que para un solo electrón en un potencial periódico, las soluciones de la ecuación de Schrödinger son

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.2)$$

donde la función  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  tiene la misma periodicidad que la red, es decir  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , siendo  $\mathbf{R} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$  con  $h, k, l \in \mathbb{Z}$ .

El tratamiento cuántico de la estructura electrónica de los átomos y moléculas conduce a niveles energéticos discretos, los cuales se convierten en bandas de energía conforme la distancia interatómica decrece hasta la formación del sólido. La cantidad de electrones que puede almacenar cada banda está determinada por el principio de exclusión de Pauli, mientras que aquellas energías no accesibles para los electrones forman brechas energéticas ( $E_G$ ).

El c-Si se basa en la hibridación  $sp^3$ , siendo la mezcla de un orbital  $s$  con tres orbitales  $p$  ( $p_x, p_y, p_z$ ) del mismo átomo, cuyos cuatro orbitales híbridos son [Sutton,1993]

$$\begin{cases} |h_1\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \\ |h_2\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\ |h_3\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\ |h_4\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \end{cases}. \quad (3.3)$$

Dicha hibridación genera una red tetraédrica.

La banda formada por los estados enlazantes, situada por debajo de la energía de Fermi ( $E_F$ ) se denomina banda de valencia (BV), mientras que al grupo de estados antienlazantes por encima de  $E_F$  se conoce como banda de conducción. En los semiconductores existe una brecha energética prohibida entre la BV y la BC, la cual se encuentra vacía a temperatura cero y parcialmente llena a temperatura finita a través de excitaciones térmicas o mediante la absorción de un fotón.

Un electrón puede pasar de la banda de valencia a la de conducción absorbiendo un fotón, cuya energía debe ser mayor o igual que la brecha energética ( $E_G$ ). La conservación del momento lineal cristalino conduce a

$$\hbar\mathbf{k}_{\text{fotón}} + \hbar\mathbf{k}_v = \hbar\mathbf{k}_c \quad (3.4)$$

donde  $\mathbf{k}_{\text{fotón}}$  es el vector de onda del fotón absorbido,  $\mathbf{k}_v$  y  $\mathbf{k}_c$  son vectores de onda del electrón cuando éste se encuentra en la banda de valencia y en la banda de conducción respectivamente. No obstante, la magnitud de  $|\mathbf{k}_{\text{fotón}}| \approx 2\pi/(500 \text{ nm})$  para la luz visible es mucho menor que un vector de onda típico de un electrón en la primera zona de Brillouin  $\sim 2\pi/a$  con  $a \approx 2 \text{ \AA}$ , de modo que  $\mathbf{k}_v \approx \mathbf{k}_c$ , correspondiendo a las transiciones verticales en la estructura de bandas.

Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se encuentran en el mismo punto  $\mathbf{k}$ , tenemos una brecha directa, pero de no ser así, la transición del electrón requiere de la asistencia de un fonón para conservar el momento lineal cristalino, como ocurre en el caso del silicio.

Otra excitación elemental importante presente en sólidos es el modo normal de vibración o fonón, que se estudiará en la sección posterior.

## 1.2 Modos normales de vibración

Cualquier movimiento vibracional de los átomos alrededor de su posición de equilibrio dentro de la aproximación armónica siempre puede describirse como una combinación lineal de los modos normales de vibración o fonones, siendo el cuanto de la vibración. Los fonones constituyen una de las excitaciones elementales más importantes en sólidos y son fundamentales para entender las conductividades térmica y eléctrica, capacidad calorífica, expansión térmica, dispersión inelástica de Raman, absorción infrarroja, entre otros.

Para una cadena periódica de  $N$  átomos con posiciones de equilibrio en  $la$ , donde  $a$  es la constante de red cristalina y  $l=1, 2, \dots, N$ . Sea  $x_l(t)$  la posición instantánea del  $l$ -ésimo átomo, tal que el desplazamiento respecto a su posición de equilibrio es  $u_l(t) = x_l(t) - la$ . Sean  $m_l$  y  $p_l$  respectivamente la masa y el momento lineal del  $l$ -ésimo átomo, el hamiltoniano vibracional de la cadena es

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2m_l} + V(u_1, u_2, \dots, u_N), \quad (3.5)$$

donde  $V(u_1, u_2, \dots, u_N)$  es la energía potencial debida a las interacciones interatómicas, la cual es una función continua y derivable, por lo que puede expandirse en series de Taylor como

$$V(u_1, u_2, \dots, u_N) = V_0 + \sum_{l=1}^N u_l \left. \frac{\partial V}{\partial u_l} \right|_0 + \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N u_l u_{l'} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_l \partial u_{l'}} \right|_0 + \dots, \quad (3.6)$$

donde  $\partial V/\partial u_l|_0 = 0$  evaluando en posiciones de equilibrio y  $V_0$  se anula por la invariancia de la energía potencial al agregar una constante. Además, para pequeñas oscilaciones los términos de orden cúbico o mayores de  $u_l$  pueden despreciarse en la ecuación (3.6). Entonces, en la aproximación armónica se tiene

$$V(u_1, u_2, \dots, u_N) \approx \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N u_l u_{l'} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_l \partial u_{l'}} \right|_0 = \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N \alpha u_l u_{l'}, \quad (3.7)$$

donde  $\alpha = \partial^2 V/\partial u_l \partial u_{l'}|_0$  es la constante de fuerza interatómica entre primeros vecinos. Por lo que el hamiltoniano (3.5) es

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2m_l} + \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N \alpha u_l u_{l'} \quad (3.8)$$

y su derivada con respecto a  $u_j$  es

$$\frac{\partial H}{\partial u_j} = \frac{1}{2} \alpha \left( \sum_{l'=1}^N u_{l'} + \sum_{l=1}^N u_l \right) = \alpha \sum_{l=1}^N u_l. \quad (3.9)$$

Teniendo en cuenta que  $p_j = m_j \dot{x}_j = m_j \dot{u}_j$  y la ecuación de Hamilton

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial u_j} \quad (3.10)$$

puede reescribirse a partir de las ecuaciones (3.9) y (3.10) como

$$m_j \ddot{u}_j = -\alpha \sum_{l=1}^N u_l, \quad (3.11)$$

donde los átomos  $l$  son primeros vecinos del átomo  $j$ . La Ec. (3.11) representa un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden, cuya solución puede proponerse como

$$u_j(t) = \tilde{u}_j \exp(-i\omega t) / \sqrt{m_j}, \quad (3.12)$$

siendo  $\tilde{u}_j$  independiente del tiempo. Al sustituir la Ec. (3.12) en (3.11) se tiene

$$-\omega^2 \sqrt{m_j} \tilde{u}_j \exp(-i\omega t) = m_j \ddot{u}_j = -\sum_{l=1}^N \alpha m_l^{-1/2} \tilde{u}_l \exp(-i\omega t), \quad (3.13)$$

de modo que

$$\omega^2 \tilde{u}_j = \sum_{l=1}^N (m_j m_l)^{-1/2} \alpha \tilde{u}_l. \quad (3.14)$$

Definiendo

$$\tilde{\alpha}_{j,l} \equiv (m_j m_l)^{-1/2} \alpha \tilde{u}_l, \quad (3.15)$$

la Ec. (3.14) toma la siguiente forma

$$\omega^2 \tilde{u}_j = \sum_{l=1}^N \tilde{\alpha}_{j,l} \tilde{u}_l. \quad (3.16)$$

Expresando en forma matricial, la Ec. (3.16) se reescribe como

$$\tilde{\alpha} \tilde{\mathbf{u}} = \omega^2 \tilde{\mathbf{u}} \quad (3.17)$$

siendo  $\tilde{\alpha}$  la matriz dinámica y  $\tilde{\mathbf{u}}$  el vector de desplazamiento de todos los átomos de la cadena. La Ec. (3.17) es una ecuación de eigenvalores para el operador  $\tilde{\alpha}$ , cuyos eigenvalores  $\omega^2$  se determinan con

$$|\tilde{\alpha} - \omega^2 \mathbf{I}| = 0 \quad (3.18)$$

siendo  $\mathbf{I}$  la matriz identidad.

Ahora, consideremos el caso de una cadena diatómica con una constante de fuerza  $\alpha$  y dos masas  $m_1$  y  $m_2$ , como se ilustra en la Figura 1.2.

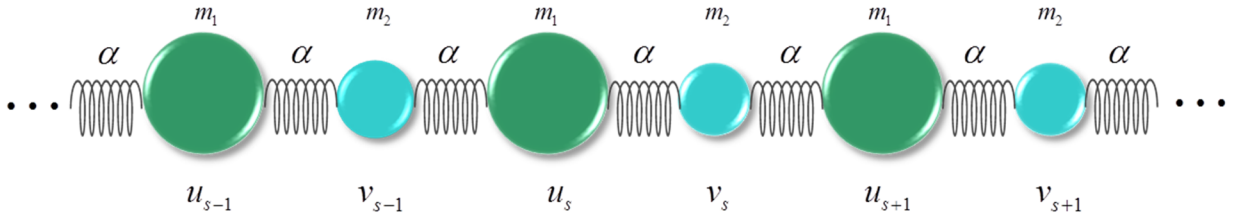


Figura 1.1 Esquema de una cadena diatómica infinita con periodicidad  $a$ , constante de fuerza  $\alpha$ , masas  $m_1$  y  $m_2$  con desplazamientos respecto a sus posiciones de equilibrio  $u_1$  y  $u_2$  respectivamente.

Para la cadena diatómica mostrada en la Figura 1.1, las ecuaciones de movimiento son

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \alpha (v_s + v_{s-1} - 2u_s) \\ m_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = \alpha (u_{s+1} + u_s - 2v_s) \end{cases}. \quad (3.19)$$

Proponiendo la solución

$$\begin{cases} u_s(t) = u m_1^{-1/2} \exp(isqa) \exp(-i\omega t) \\ v_s(t) = v m_2^{-1/2} \exp(isqa) \exp(-i\omega t) \end{cases}, \quad (3.20)$$

donde  $q$  es el vector de onda fonónico y  $a$  es la dimensión de la celda unitaria de dos átomos. Al sustituir la Ec. (3.20) en (3.19) se tiene

$$\begin{cases} \omega^2 u = 2\alpha m_1^{-1} u - \left\{ \alpha (m_1 m_2)^{-1/2} [1 + \exp(-iqa)] \right\} v \\ \omega^2 v = \left\{ -\alpha (m_1 m_2)^{-1/2} [1 + \exp(-iqa)] \right\} u + 2\alpha m_2^{-1} v \end{cases} \quad (3.21)$$

que en forma matricial puede reescribirse como

$$\begin{pmatrix} 2\alpha m_1^{-1} & -\alpha(m_1 m_2)^{-1/2}[1 + \exp(-iqa)] \\ -\alpha(m_1 m_2)^{-1/2}[1 + \exp(-iqa)] & 2\alpha m_2^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

La Ec. (3.22) representa una ecuación de eigenvalores que tiene solución es no trivial si su determinante

$$\begin{vmatrix} 2\alpha m_1^{-1} - \omega^2 & -\alpha(m_1 m_2)^{-1/2}[1 + \exp(-iqa)] \\ -\alpha(m_1 m_2)^{-1/2}[1 + \exp(-iqa)] & 2\alpha m_2^{-1} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (3.23)$$

es decir,

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2\alpha(m_1 m_2)\omega^2 + 2\alpha^2 [1 + \cos(qa)] = 0. \quad (3.24)$$

Resolviendo la Ec. (3.24) para  $\omega^2$ , tenemos

$$\omega^2(q) = \alpha \frac{m_1 m_2 \pm \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cos(qa)}}{m_1 m_2}. \quad (3.25)$$

Para el caso  $qa \ll 1$ , se tiene  $\cos(qa) \approx 1 - q^2 a^2 / 2$ , por ende

$$\omega_+^2(q) \approx 2\alpha \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} - \frac{\alpha}{2(m_1 + m_2)} q^2 a^2 \quad (3.26)$$

y

$$\omega_-^2(q) \approx \frac{\alpha}{2(m_1 + m_2)} q^2 a^2. \quad (3.27)$$

Tanto la Ec. (3.26) como la Ec. (3.27) representan las variaciones de la frecuencia cercanas al punto  $\Gamma$  o  $q = 0$  en las bandas ópticas y acústicas, respectivamente, como se muestra en la Figura 1.2. La primera zona de Brillouin se encuentra en  $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ , donde  $a$  es el tamaño de la celda unitaria, *i.e.*, la distancia entre los átomos del mismo tipo.

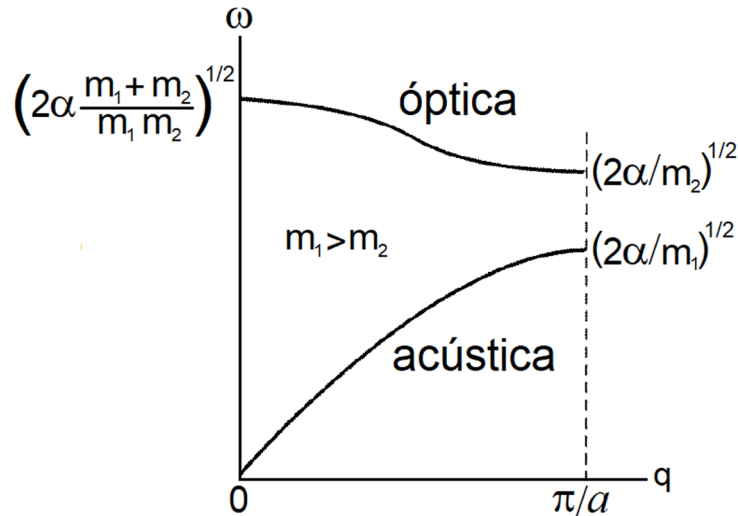


Figura 1.2 Ramas óptica y acústica en la relación de dispersión  $\omega(q)$  de una cadena diatómica con masa  $m_1$  y  $m_2$ , constante de fuerza  $\alpha$  y distancia entre dos átomos del tipo  $a$ .

Para el caso  $qa = \pm \pi$  y  $m_1 > m_2$ , la Ec. (3.25) conduce a

$$\omega_+^2\left(\pm\frac{\pi}{a}\right) = \frac{2\alpha}{m_2} \quad \text{y} \quad \omega_-^2\left(\pm\frac{\pi}{a}\right) = \frac{2\alpha}{m_1}. \quad (3.28)$$

La diferencia de estas frecuencias es la brecha entre la banda óptica y la banda acústica, como se ilustra en la Figura 1.2.

El c-Si posee una estructura tridimensional de tipo *fcc* con celda unitaria primitiva de dos átomos, cuya estructura de bandas fonónicas se ilustra en la Figura 1.3, fue obtenida mediante la DFPT (Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad) la cual se discutirá en el capítulo dos.

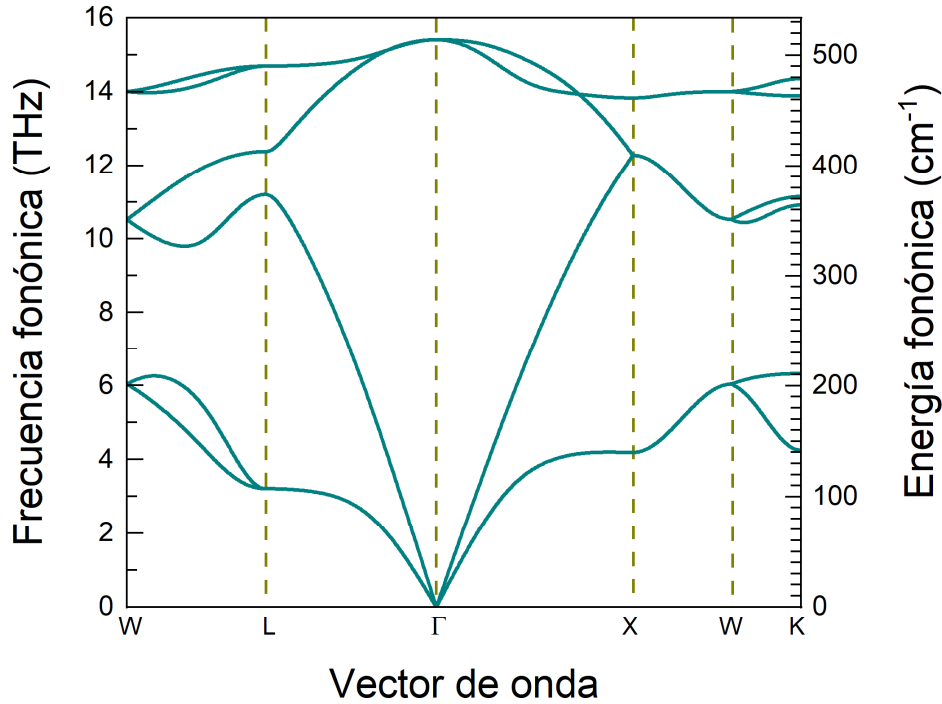


Figura 1.3 Relación de dispersión fonónica del silicio cristalino obtenida por medio de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad usando el código CASTEP.

- **Excitaciones fonónicas**

Consideremos un sólido cristalino unidimensional de  $N$  átomos con masa  $M$  y constante de red  $a$ , cuya dinámica de los átomos puede analizarse mediante las coordenadas generalizadas  $(Q_l, P_l)$  dadas por [Goldstein,2001]

$$Q_l(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \left[ A_q e^{i(qa - \omega t)} + A_q^* e^{-i(qa - \omega t)} \right] \quad (3.29)$$

y

$$P_l(t) = M \dot{Q}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q iM\omega \left[ A_q^* e^{-i(qa - \omega t)} - A_q e^{i(qa - \omega t)} \right] \quad (3.30)$$

siendo  $\omega = \omega(q)$  la relación de dispersión fonónica. Empleando la identidad  $\sum_l e^{-i(q-q')la} = N\delta_{q,q'}$ , la energía cinética de los átomos está dada por



$$\begin{aligned}
\sum_l \frac{P_l^2}{2M} &= \sum_{l,q,q'} \frac{M\omega\omega'}{2N} \left[ A_q e^{i(qla-\omega t)} - A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} \right] \left[ A_{q'}^* e^{-i(q'la-\omega' t)} - A_{q'} e^{i(q'la-\omega' t)} \right] \\
&= \sum_{l,q,q'} \frac{M\omega\omega'}{2N} \left[ A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} A_{q'} e^{i(q'la-\omega' t)} - A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} A_{q'}^* e^{-i(q'la-\omega' t)} \right. \\
&\quad \left. + A_q e^{i(qla-\omega t)} A_{q'}^* e^{-i(q'la-\omega' t)} - A_q e^{i(qla-\omega t)} A_{q'} e^{i(q'la-\omega' t)} \right] \\
&= \sum_{l,q,q'} \frac{M\omega\omega'}{2N} \left[ A_q^* A_{q'} e^{i(q-q')la} e^{i(\omega-\omega')t} - A_q^* A_{q'}^* e^{-i(q+q')la} e^{i(\omega+\omega')t} \right. \\
&\quad \left. + A_q A_{q'}^* e^{i(q-q')la} e^{i(\omega-\omega')t} - A_q A_{q'} e^{i(q+q')la} e^{i(\omega+\omega')t} \right],
\end{aligned} \tag{3.31}$$

entonces

$$\begin{aligned}
\sum_l \frac{P_l^2}{2M} &= \sum_{q,q'} \frac{M\omega\omega'}{2N} \left[ A_q^* A_{q'} N \delta_{q,q'} e^{i(\omega-\omega')t} - A_q^* A_{q'}^* N \delta_{-q,q'} e^{i(\omega+\omega')t} \right. \\
&\quad \left. + A_q A_{q'}^* N \delta_{q,q'} e^{i(\omega-\omega')t} - A_q A_{q'} N \delta_{-q,q'} e^{i(\omega+\omega')t} \right] \\
&= \sum_q \frac{M\omega^2}{2N} \left[ A_q^* A_q + A_q A_q^* - A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} - A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} \right],
\end{aligned} \tag{3.32}$$

donde se empleó  $\omega'=\omega(q')$ . En tanto que la energía potencial es

$$\begin{aligned}
\frac{\alpha}{2} \sum_l (\mathcal{Q}_{l+1} - \mathcal{Q}_l)^2 &= \sum_{l,q,q'} \frac{\alpha}{2N} \left[ A_q e^{i(qla-\omega t)} (e^{iqa} - 1) + A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} (e^{-iqa} - 1) \right] \\
&\quad \times \left[ A_{q'} e^{i(q'la-\omega' t)} (e^{iq'a} - 1) A_{q'}^* e^{-i(q'la-\omega' t)} (e^{-iq'a} - 1) \right],
\end{aligned} \tag{3.33}$$

la cual puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
\frac{\alpha}{2} \sum_l (\mathcal{Q}_{l+1} - \mathcal{Q}_l)^2 &= \sum_{l,q,q'} \frac{\alpha}{2N} \left[ A_q A_{q'} e^{i(q+q')la} e^{-i(\omega+\omega')t} (e^{iqa} - 1)(e^{iq'a} - 1) \right. \\
&\quad + A_q A_{q'}^* e^{i(q+q')la} e^{-i(\omega+\omega')t} (e^{iqa} - 1)(e^{-iq'a} - 1) \\
&\quad + A_q^* A_{q'} e^{i(q'-q)la} e^{-i(\omega'-\omega)t} (e^{-iqa} - 1)(e^{iq'a} - 1) \\
&\quad \left. + A_q^* A_{q'}^* e^{-i(q'+q)la} e^{i(\omega'-\omega)t} (e^{-iqa} - 1)(e^{-iq'a} - 1) \right] \\
&= \sum_{q,q'} \frac{\alpha}{2N} \left[ A_q A_{q'} N \delta_{-q,q'} e^{-i(\omega+\omega')t} (e^{iqa} - 1)(e^{iq'a} - 1) \right. \\
&\quad + A_q A_q^* N \delta_{q,q} e^{-i(\omega+\omega')t} (e^{iqa} - 1)(e^{-iq'a} - 1) \\
&\quad + A_q^* A_{q'} N \delta_{q,q'} e^{-i(\omega'-\omega)t} (e^{-iqa} - 1)(e^{iq'a} - 1) \\
&\quad \left. + A_q^* A_{q'} N \delta_{-q,q} e^{i(\omega'-\omega)t} (e^{-iqa} - 1)(e^{-iq'a} - 1) \right],
\end{aligned} \tag{3.34}$$

es decir,

$$\begin{aligned}
\frac{\alpha}{2} \sum_l (\mathcal{Q}_{l+1} - \mathcal{Q}_l)^2 &= \sum_q \frac{\alpha}{2} (e^{iqa} - 1)(e^{-iqa} - 1) \left[ A_q^* A_q + A_q A_q^* + A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} + A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} \right] \\
&= \sum_q \frac{\alpha}{2} (2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) \left[ A_q^* A_q + A_q A_q^* + A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} + A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} \right] \\
&= \sum_q \alpha [1 - \cos(qa)] \left[ A_q^* A_q + A_q A_q^* + A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} + A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} \right].
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Por ende, el hamiltoniano del sistema resulta

$$\begin{aligned}
H &= \sum_q \frac{M\omega^2}{2} \left[ A_q^* A_q + A_q A_q^* - A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} - A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} \right] \\
&\quad + \sum_q \alpha [1 - \cos(qa)] \left[ A_q^* A_q + A_q A_q^* + A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} + A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} \right].
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Al aplicar la relación de dispersión fonónica para una cadena periódica dada por

$$M \omega^2(q) = 2\alpha[1 - \cos(qa)], \quad (3.37)$$

el hamiltoniano de la Ec. (3.36) se puede reescribir como

$$H = \sum_q M \omega^2(q) [A_q^* A_q + A_q A_q^*]. \quad (3.38)$$

Sean

$$a_q \equiv A_q \sqrt{\frac{2M\omega(q)}{\hbar}} \quad \text{y} \quad a_q^\dagger \equiv A_q^* \sqrt{\frac{2M\omega(q)}{\hbar}} \quad (3.39)$$

variables adimensionales, entonces el hamiltoniano (3.38) se convierte en

$$H = \sum_q \frac{\hbar\omega(q)}{2} [a_q^* a_q + a_q a_q^*]. \quad (3.40)$$

Las coordenadas generalizadas de (3.29) y (3.30) conducen a

$$\begin{cases} A_q = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_l \left[ Q_l(t) + \frac{i}{M\omega} P_l(t) \right] e^{-i(qla-\omega t)} \\ A_q^* = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_l \left[ Q_l(t) - \frac{i}{M\omega} P_l(t) \right] e^{i(qla-\omega t)} \end{cases}. \quad (3.41)$$

Introduciendo los operadores cuánticos  $P_q \rightarrow \hat{P}_q \equiv -i\hbar\partial/\partial Q_q$ , se tiene  $[Q_q, \hat{P}_{q'}] \equiv Q_q \hat{P}_{q'} - \hat{P}_{q'} Q_q = i\hbar\delta_{q,q'}$ . Al sustituir la Ec. (3.41) en (3.39) tenemos

$$\hat{a}_q = \sqrt{\frac{M\omega}{2N\hbar}} \sum_l \left[ Q_l(t) + \frac{i}{M\omega} \hat{P}_l(t) \right] e^{-i(qla-\omega t)} \quad (3.42)$$

y

$$\hat{a}_q^\dagger = \sqrt{\frac{M\omega}{2N\hbar}} \sum_l \left[ Q_l(t) - \frac{i}{M\omega} \hat{P}_l(t) \right] e^{i(qla-\omega t)}, \quad (3.43)$$

puesto que  $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$  es un operador hermitiano. El conmutador

$$\begin{aligned} [\hat{a}_q, \hat{a}_{q'}^\dagger] &\equiv \hat{a}_q \hat{a}_{q'}^\dagger - \hat{a}_{q'}^\dagger \hat{a}_q = \frac{M\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_{l,l'} e^{i(q'l'-ql)a} \left[ Q_l(t) - \frac{i}{M\omega} \hat{P}_l(t) \right] \left[ Q_{l'}(t) - \frac{i}{M\omega'} \hat{P}_{l'}(t) \right] \\ &\quad - \frac{M\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_{l,l'} e^{i(q'l'-ql)a} \left[ Q_{l'}(t) - \frac{i}{M\omega'} \hat{P}_{l'}(t) \right] \left[ Q_l(t) + \frac{i}{M\omega} \hat{P}_l(t) \right] \\ &= -\frac{i\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_{l,l'} e^{i(q'l'-ql)a} \left\{ \frac{1}{\omega} [Q_{l'}(t), \hat{P}_l(t)] + \frac{1}{\omega'} [Q_l(t), \hat{P}_{l'}(t)] \right\} \\ &= -\frac{i\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_{l,l'} e^{i(q'l'-ql)a} \left\{ \frac{1}{\omega} i\hbar\delta_{l,l'} + \frac{1}{\omega'} i\hbar\delta_{l,l'} \right\} \\ &= \frac{\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_l e^{i(q'-q)la} \left\{ \frac{1}{\omega} + \frac{1}{\omega'} \right\} = \frac{\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \left\{ \frac{1}{\omega} + \frac{1}{\omega'} \right\} N \delta_{q,q'} = \delta_{q,q'}, \end{aligned} \quad (3.44)$$

siendo  $\hat{a}_q$  y  $\hat{a}_q^\dagger$  los operadores de creación y aniquilación fonónicos respectivamente. Por ende, el hamiltoniano (3.40) en el formalismo de la segunda cuantización o excitaciones fonónicas está dado por

$$\hat{H} = \sum_q \hbar \omega(q) \left[ \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \right]. \quad (3.45)$$

Es importante mencionar que el formalismo de excitaciones fonónicas desarrollado en esta sección para cristales periódicos unidimensionales es esencialmente el mismo para sólidos tridimensionales con celda unitaria de diversos átomos [Barreto,2019] [Callaway,1974].

### 1.3 Silicio poroso

Las formas alotrópicas más comunes del silicio son la cristalina y la amorfa. Esta última no tiene orden de largo alcance. En 1956, Arthur Uhlir sintetizó la primera muestra de silicio poroso (PSi) en Bell Labs a partir de la técnica de ataque electroquímico empleando ácido fluorhídrico (HF) [Uhlir,1965]. En 1990, Leigh Canham observó que este material es fotoluminiscente en visible a temperatura ambiente [Canham,1990]. Otra propiedad destacada es su área superficial del orden de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  para silicio mesoporoso [Cisneros,2007]. Asimismo, el PSi es biocompatible [Bisi,2000].

El PSi tiene una estructura semejante a una esponja o esqueleto de c-Si que puede clasificarse en (a) micro-poroso cuando el diámetro de los poros es menor que 2 nm, (b) meso-poroso si dicho diámetro está entre 2 y 50 nm, y (c) macro-poroso, cuando el diámetro excede los 50 nm [Canham,1997]. Dicho diámetro depende de las condiciones del ataque electroquímico como la corriente eléctrica, la concentración del electrolito, las propiedades del c-Si, incluso la orientación del campo eléctrico aplicado con respecto a las direcciones cristalinas del c-Si. Estas condiciones permiten la formación de poros con distinta morfología. Cuando las obleas de c-Si son de tipo  $p$  altamente dopadas, los poros son esencialmente cilíndricos con orientación en la dirección [100] [Christophersen,2001].

La obtención de PSi puede conseguirse colocando una oblea de c-Si entre dos electrodos, uno de cobre y otro del platino en un electrolito formado por ácido fluorhídrico y etanol. La formación de poros se consigue a través de la aplicación de una corriente eléctrica a través de los electrodos, induciendo un ataque electroquímico que remueve los átomos de silicio alrededor de la punta del poro, donde hay acumulación de huecos con carga eléctrica positiva debida a la aplicación de la diferencia de potencial [Canham,2018].

La porosidad volumétrica ( $P$ ) es la fracción de volumen de los poros ( $V_p$ ) con respecto al volumen total de la muestra ( $V_M$ ) [Lehmann,2020],

$$P = V_p / V_M. \quad (3.46)$$

donde el volumen de la muestra es

$$V_M = Ad, \quad (3.47)$$

siendo  $A$  el área de la capa porosa y  $d$  el espesor de la misma.

En el laboratorio, medimos la cantidad de masa disuelta durante el ataque químico, es decir  $\Delta m = m_i - m_f$ , donde  $m_i$  y  $m_f$  son respectivamente las masas de muestra antes (inicial) y después (final) del ataque químico. Entonces, el volumen de los poros en la Ec. (3.46) se calcula con

$$V_p = \Delta m / \rho_{c-Si}, \quad (3.48)$$

donde  $\rho_{c-Si} = 2.33 \text{ g/cm}^3$  es la densidad del silicio cristalino a temperatura ambiente. A partir de las Ecs. (3.46), (3.47) y (3.48), se puede calcular la porosidad de la siguiente manera

$$P = \frac{\Delta m}{\rho_{c-Si} A d}. \quad (3.49)$$

En general, la función dieléctrica ( $\epsilon$ ) o índice de refracción ( $n = \sqrt{\epsilon}$ ) del PSi puede lograrse bajo diseño. Para el caso de sólidos compuestos, cuya dimensión de los componentes es mucho menor que la longitud de onda electromagnética, la función dieléctrica del compuesto puede determinarse a partir de los modelos de medio efectivo provenientes de la Ec. de Clausius-Mossotti dada por [Jackson,1999]

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_0} = \frac{1}{3} \eta \gamma_{mol}, \quad (3.50)$$

siendo  $\bar{\epsilon}$  la del sólido compuesto,  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica del vacío,  $\eta$  la densidad de dipolos y  $\gamma_{mol}$  la polarizabilidad molecular.

Para un sólido compuesto de dos componentes polarizables con constantes dieléctricas  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  en una matriz o *host* con constante dieléctrica  $\epsilon_h$ , entonces la Ec. (3.50) se transforma en

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_h}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_h} = \frac{1}{3} \frac{N_1 \gamma_1^{mol} + N_2 \gamma_2^{mol}}{V} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h}, \quad (3.51)$$

donde  $N_j$  es el número de dipolos y  $f_j = V_j/V$  es la fracción de llenado, ambas del  $j$ -ésimo componente con  $j = 1$  o  $2$ .

Para el caso del modelo de Bruggeman, se consideran las dos componentes como incrustación y el medio efectivo como matriz ( $\epsilon_h = \bar{\epsilon}$ ), de modo que la Ec. (3.51) se convierte en [Bruggeman,1935]

$$0 = f \frac{\epsilon_1 - \bar{\epsilon}}{\epsilon_1 + \bar{\epsilon}} + (1-f) \frac{\epsilon_2 - \bar{\epsilon}}{\epsilon_2 + \bar{\epsilon}} \quad (3.52)$$

con  $f$  la fracción de llenado de la componente 1.

# Capítulo 2 Métodos a Primeros Principios

Hoy en día, el modelaje teórico de los fenómenos de la naturaleza puede clasificarse en tres grandes categorías: empíricos, semi-empíricos y a primeros principios. En el primero se ajustan los datos experimentales mediante funciones matemáticas para obtener ecuaciones descriptivas, mientras que los modelos semi-empíricos se parte de principios básicos de la ciencia incluyendo parámetros por determinar a través de experimentos. Para el caso de métodos a primeros principios, no se requiere de datos experimentales, es decir, es posible predecir fenómenos nuevos y propiedades de dispositivos antes de su existencia.

La explicación de los fenómenos macroscópicos se encuentra generalmente en teorías microscópicas, donde la mecánica cuántica juega un papel fundamental, de tal forma que la mayoría de las teorías a primeros principios se construyen a partir de la mecánica cuántica. Sin embargo, el problema de tres cuerpos no tiene solución cerrada en la física y cada  $\text{cm}^3$  de un sólido está compuesto por aproximadamente  $10^{23}$  átomos. Cabe mencionar que resolver  $10^{23}$  ecuaciones de Schrödinger acopladas está fuera del alcance de la capacidad de cómputo actual. Una de las aproximaciones más utilizadas para abordar sistemas de muchos cuerpos es la de campo medio, donde se extrae uno de los cuerpos como representante y estudia su dinámica sujeta en el campo medio de los demás. La solución cuántica de este cuerpo representante se aplica a todos los cuerpos del sistema, colocando diferentes cuerpos en distintos estados cuánticos si se trata de un sistema fermiónico obedeciendo el principio de exclusión. Los cálculos de campo medio se parten de una configuración de estados cuánticos ocupados por los cuerpos y la solución del cuerpo representante corrige la naturaleza de dichos estados iniciales; este proceso culmina cuando los estados cuánticos obtenidos del cuerpo representante coinciden con los iniciales, lo cual se denomina el proceso de auto consistencia.

En este capítulo se introducen la teoría del funcional de la densidad (DFT) y la implementación aplicable de DFT a sistemas reales por Walter Kohn y Lu Jeu Sham, así como la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) para determinar los modos vibracionales en sólidos.

## 2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

El cálculo mecánico-cuántico de las propiedades de un sólido requiere solucionar un hamiltoniano de muchos cuerpos dado por

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

donde  $\mathbf{r}_l$  es la posición del  $l$ -ésimo electrón,  $e$  y  $m$  son respectivamente la carga y la masa del electrón, mientras que  $M_j$ ,  $Z_j$  y  $\mathbf{R}_j$  denotan correspondientemente la masa, el número de protones y la posición del  $j$ -ésimo núcleo.

- **Aproximación de Born-Oppenheimer**

En esta aproximación se asume que los movimientos electrónico y nuclear son separables, en otras palabras, la solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria  $\hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})$  se

puede escribir como  $\Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) \Phi(\{\mathbf{R}_j\})$ , donde  $\psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})$  obedece la siguiente ecuación

$$\left( -\sum_l \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_l^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,l} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l' < l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l|} \right) \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E_e(\{\mathbf{R}_j\}) \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}), \quad (2.2)$$

mientras que  $\hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})$  para el hamiltoniano (2.1) se transforma a

$$\left( -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} + E_e(\{\mathbf{R}_j\}) \right) \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}). \quad (2.3)$$

Debido a que

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) &= \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} [\psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) \Phi(\{\mathbf{R}_j\})] \\ &= \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) \frac{\partial^2 \Phi(\{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j^2} + 2 \frac{\partial \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} + \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \frac{\partial^2 \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j^2}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

la Ec. (2.3) se puede reescribir como

$$\begin{aligned} \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) &\left( -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} + E_e(\{\mathbf{R}_j\}) \right) \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \\ &+ 2 \frac{\partial \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} + \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \frac{\partial^2 \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j^2} = E \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}). \end{aligned} \quad (2.5)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en

$$2 \frac{\partial \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} + \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \frac{\partial^2 \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \approx 0, \quad (2.6)$$

en consecuencia, la Ec. (2.5) se torna a

$$\left( -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} + E_e(\{\mathbf{R}_j\}) \right) \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \approx E \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \quad (2.7)$$

que describe el movimiento de los núcleos. El término  $E_e(\{\mathbf{R}_j\})$  incluye la interacción núcleo-núcleo vía electrón que puede resultar ser atractiva, en consecuencia, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo completa correspondiente a la Ec. (2.7) podría conducir a los modos normales de vibración o fonones.

Por otra parte, las Ecs. (2.2) y (2.7) se deben resolver simultáneamente, *i.e.*, para cada  $\{\mathbf{R}_j\}$  dada se obtienen  $\psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})$  y  $E_e(\{\mathbf{R}_j\})$  de la Ec. (2.2) y las nuevas posiciones de los núcleos  $\{\mathbf{R}_j\}$  se determinan al sustituir  $E_e(\{\mathbf{R}_j\})$  en (2.7). Este proceso de auto consistencia se repite hasta que las nuevas posiciones nucleares coincidan con las anteriores.

- **Método de Hartree-Fock**

El hamiltoniano de un sistema multielectrónico en unidades atómicas puede escribirse como [Parr,1994]

$$\hat{H} = -\sum_l \frac{1}{2} \nabla_l^2 - \sum_l v(\mathbf{r}_l) + \sum_{l' < l} \frac{1}{|\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l|}, \quad (2.8)$$

donde  $v(\mathbf{r}_l) = -\sum_j Z_j / |\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j|$  es el potencial externo sobre el electrón  $l$ . El hamiltoniano (2.8) se resuelve generalmente en forma aproximada. Uno de los primeros métodos desarrollados para resolver las ecuaciones de Schrödinger de  $N$  electrones es el de Hartree-Fock, cuya función de onda multielectrónica es un determinante de Slater dado por

$$\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; s_1, \dots, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \cdots & \psi_{N/2}(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) & \psi_1(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) & \cdots & \psi_{N/2}(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N)\alpha(s_N) & \psi_1(\mathbf{r}_N)\beta(s_N) & \cdots & \psi_{N/2}(\mathbf{r}_N)\beta(s_N) \end{vmatrix}, \quad (2.9)$$

siendo  $N$  un número par. El determinante (2.9) proporciona una función de prueba antisimétrica para el método variacional, de modo que la energía calculada dentro del método de Hartree-Fock ( $E_{\text{HF}}$ ) siempre sea mayor o igual que la del estado base ( $E_0$ ), en otras palabras,

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \leq E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_j H_j + \frac{1}{2} \sum_{j,l} (J_{jl} - K_{jl}) \quad (2.10)$$

siendo

$$H_j = \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

$$J_{jl} = \iint \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_l^*(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.12)$$

y

$$K_{jl} = \iint \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_l^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.13)$$

Las integrales (2.12) y (2.13) se conocen como la integral de Coulomb y la de intercambio respectivamente. Por lo general,  $J_{jl} \geq K_{jl} \geq 0$  y  $J_{ll} = K_{ll}$ .

Se define el operador de Fock ( $\hat{F}$ ) como

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v + \hat{J} - \hat{K} \quad (2.14)$$

siendo

$$\hat{J}(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \equiv \sum_l \psi_l^*(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} f(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 \quad (2.15)$$

y

$$\hat{K}(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_1) \equiv \sum_l \psi_l^*(\mathbf{r}_2)f(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_l(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2, \quad (2.16)$$

donde  $f(\mathbf{r}_1)$  es una función arbitraria. Para la minimización de  $E_{\text{HF}}$ , se requiere hallar un conjunto de funciones de onda  $\{\psi_j\}$  partiendo de la constricción de normalización dada por  $\int \psi_j^*(\mathbf{r})\psi_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{jl}$ , esto es,

$$\delta \left[ E_{\text{HF}} - \varepsilon_j \langle \psi_j | \psi_j \rangle \right] = 0, \quad (2.17)$$

siendo  $\delta$  la derivada funcional respecto al conjunto  $\{\psi_j\}$  y  $\varepsilon_j$  representa a los multiplicadores de Lagrange. Dicha minimización genera las ecuaciones de Hartree-Fock dadas por [Atkins,2005]

$$\hat{F}\psi_j = \varepsilon_j \psi_j, \quad (2.18)$$

las cuales se resuelven a través de un proceso de auto-consistencia partiendo de un  $\{\psi_j\}$  inicial, construyendo el operador  $\hat{F}$  por medio de las ecuaciones (2.14)-(2.16), el cual genera un nuevo conjunto de  $\{\psi_j\}$  como soluciones de la ecuación (2.18). Este proceso se repite hasta que la diferencia entre los conjuntos  $\{\psi_j\}$  inicial y final sea menor que un valor determinado.

Usualmente, el método de Hartree-Fock implica un alto costo computacional principalmente causado por la autoconsistencia de la fase en la función de onda. Dicha fase desaparece al calcular la densidad electrónica relacionada con la función de onda. De modo que es preferible desarrollar una teoría cuántica basada en la densidad de partículas en vez de la función de onda.

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que la energía es un funcional de la densidad y la densidad del sistema minimiza dicho funcional [Hohenberg,1964]. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) examina un sistema de electrones interactuantes y determina la energía del estado base dentro de un potencial externo incluyendo los efectos de intercambio y correlación. La teoría de Hohenberg y Kohn prueba formalmente que la energía total del sistema es un funcional que depende solamente de la densidad electrónica, cuyo valor mínimo se obtiene al evaluar en la densidad del estado base.

A continuación, presentaremos el formalismo desarrollado por W. Kohn y L. J. Sham, para la aplicación de la DFT a problemas reales.

## 2.2 Formalismo de Kohn-Sham

Una alternativa para abordar el problema de muchos cuerpos es la aproximación de campo medio (MF), la cual supone que cada electrón experimenta un potencial promedio  $V_{\text{MF}}(\mathbf{r})$  originado por los demás electrones, por consiguiente, la dinámica de dicho electrón se rige por el hamiltoniano

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{MF}}(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$



Dentro del formalismo de la DFT, la energía total del sistema puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , es decir

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.20)$$

siendo  $T[\rho]$  la energía cinética,

$$V_{ee}[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.21)$$

es la energía potencial debida a la interacción entre electrones y  $V_{ext}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  con  $v(\mathbf{r})$  el potencial externo que incluye a aquel generado por los iones.

Para determinar la energía (2.20), se minimiza dicha energía respecto a la densidad electrónica  $\rho$  incluyendo la constricción  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ . A través del método de multiplicadores de Lagrange, se obtiene

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.22)$$

siendo el potencial químico  $\mu$  el multiplicador de Lagrange. Debido a que  $\mu$  y  $N$  son constantes, la Ec. (2.22) conduce a

$$\delta E[\rho] - \mu \delta \rho = 0, \quad (2.23)$$

por consiguiente

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho} + v(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

Walter Kohn y Lu Jeun Sham en 1965 propusieron un hamiltoniano  $\hat{H}_s$  de  $N$  partículas no interactuantes sometidas a un potencial externo  $v_s(\mathbf{r})$  dado por

$$\hat{H}_s = \sum_j \hat{h}_j = \sum_j \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + v_s(\mathbf{r}_j) \right] \quad (2.25)$$

siendo  $\hat{h}_j$  el hamiltoniano de un solo electrón, cuya función de onda para el estado basal puede expresarse como un determinante de Slater (2.9) dado por

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N] \quad (2.26)$$

con  $\psi_j$  los eigenestados de una sola partícula con energías  $\varepsilon_j$  que satisfacen

$$\hat{h}_s \psi_j = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_j = \varepsilon_j \psi_j. \quad (2.27)$$

La ecuación (2.27) se resuelve de forma autoconsistente puesto que  $v_s(\mathbf{r})$  depende de  $\psi_j$  a través de la densidad electrónica dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.28)$$

La energía cinética de Kohn-Sham correspondiente está dada por

$$T_s = \sum_j \langle \psi_j | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_j \rangle. \quad (2.29)$$

En general, el funcional de energía (2.20) se puede reescribir como

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.30)$$

siendo  $E_{xc}[\rho]$  el funcional de energía de intercambio y correlación definido como

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (2.31)$$

donde el primer término es la diferencia entre las energías del sistema real y el no interactuante, mientras que el segundo término contiene la energía de intercambio dada por (2.16). De este modo, la Ec. (2.24) se puede reescribir como

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho}, \quad (2.32)$$

siendo  $v_s(r)$  el potencial efectivo de Kohn-Sham dado por

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

donde  $v_{xc}(\mathbf{r})$  es el potencial de intercambio y correlación dado por

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.34)$$

La densidad electrónica del estado base se determina a través de la propuesta de una densidad de prueba y la construcción de un potencial  $v_s(\mathbf{r})$  a partir de la Ec. (2.33). Tras sustituir dicho potencial en (2.25), se resuelven las Ecs. (2.27) y mediante las funciones de onda de (2.26) se genera una nueva densidad electrónica por medio de (2.28) que será empleada como nueva densidad de prueba y se repite el proceso, el cual terminará hasta que coincidan la densidad calculada y la de prueba. Una vez obtenida  $\rho(\mathbf{r})$ , es posible determinar la energía del estado base usando la Ec. (2.30), donde el término más difícil de calcular es el de la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}[\rho]$  definido en (2.31), por lo cual, se necesita de diferentes modelos para dicho funcional, como las aproximaciones de densidad local y de gradiente generalizado.

- **Aproximación de Densidad Local (LDA)**

La energía de intercambio y correlación  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  usada con más frecuencia es la aproximación de densidad local (LDA), donde la  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  proviene de un gas uniforme de electrones  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho]$ , cuya densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es igual a la del sistema real en el punto  $\mathbf{r}$  [Kohn,1965]. La energía de intercambio y correlación en la LDA es

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho] d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

Empleando la Ec. (2.34), el potencial de intercambio y correlación ( $v_{xc}^{LDA}$ ) correspondiente es

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.36)$$

Las Ecs. de Kohn-Sham en la LDA usando (2.27), (2.33) y (2.36) pueden escribirse como

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_j = \varepsilon_j \psi_j. \quad (2.37)$$

Por otra parte, el funcional  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho]$  se puede separar en dos términos

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho] = \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho], \quad (2.38)$$

siendo

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.39)$$

el funcional de energía de intercambio de Dirac, en tanto que  $\varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho]$  representa al funcional de energía de correlación electrónica dado por [Parr,1994]

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}, \quad (2.40)$$

siendo  $r_s$  el radio de Wigner-Seitz determinado por  $4\pi r_s^3/3 = 1/\rho$ ,  $x = \sqrt{r_s}$ ,  $X(x) = x^2 + bx + c$  y  $Q = \sqrt{4c - b^2}$ . Los parámetros  $A = 0.0621814$ ,  $x_0 = -0.409268$ ,  $b = 13.0720$  y  $c = 42.7198$  se determinaron a través de cálculos con Monte Carlo cuántico [Perdew,1981].

La energía de correlación en la LDA fue desarrollada por M. D. Ceperley y B. J. Alder [Ceperley,1980], mientras que J. P. Perdew y A. Zunger calcularon los parámetros [Perdew,1981]. Cabe mencionar que la aproximación LDA tiende a subestimar la brecha energética de 30% a 50% en semiconductores y aislantes. Dicha discrepancia puede corregirse, por ejemplo, a través de la introducción de efectos de muchos cuerpos del tipo GW [Hybertsen,1986], cuya banda de conducción se puede obtener mediante la aplicación de un operador de tijera ( $\Delta E$ ) [Del Sole,1993]. Sin embargo, la LDA tiene la virtud de proporcionar una correcta regla de suma para el hueco de intercambio y correlación, la cual conduce a una acertada predicción de las propiedades ópticas. [Bonder,2006].

- **Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)**

Otro ejemplo de la energía de intercambio y correlación es la aproximación de gradiente generalizado (GGA) que incluye fluctuaciones en la densidad electrónica como una corrección a la hipótesis de una densidad constante [Langreth,1983]. Dicha aproximación se emplea en sistemas donde se presentan cambios rápidos en la densidad electrónica inhomogénea  $\rho(\mathbf{r})$ , de modo que la energía de intercambio y correlación también depende de su gradiente  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Incluso, existe una amplia variedad de funcionales GGA con diversos grados de corrección a las energías de intercambio y correlación.

Por lo general, la GGA representa una mejora sobre los funcionales locales y proporciona mejores energías totales, así como diferencias de energías estructurales. Usualmente, GGA ofrece resultados confiables para los enlaces iónico, covalente y metálico, no obstante, presenta fallas para las interacciones de Van der Waals. Particularmente, la GGA tiende a suavizar y extender los enlaces [Perdew,1992], mientras que la LDA sobre enlaza los átomos [Perdew,1992]. Para los sólidos, los funcionales GGA no ofrecen resultados significativamente mejores que la LDA [Sousa,2007].

- **Pseudopotenciales**

Los pseudopotenciales ( $V_{ps}$ ) sustituyen los núcleos y los electrones de capas interiores por un potencial efectivo el cual reproduce fielmente los efectos que éstos generan sobre los electrones de valencia, los cuales son explícitamente considerados en los cálculos de primeros principios y participan en la formación de enlaces u otros fenómenos físicos y químicos de baja energía.

En la región interna de la coraza, caracterizada por el radio ( $r_c$ ), la ecuación de Schrödinger basada en  $V_{ps}$  conduce a las pseudofunciones de onda ( $\Psi_{ps}$ ), las cuales son mucho más suaves que las funciones de onda reales y poseen una menor energía cinética, debido a que el potencial atractivo del núcleo fue apantallado por las primeras capas. En la parte externa de la coraza, tanto  $V_{ps}$  como  $\Psi_{ps}$  coinciden con el potencial coulombiano y las funciones de onda reales como se muestra en la Figura 2.1.

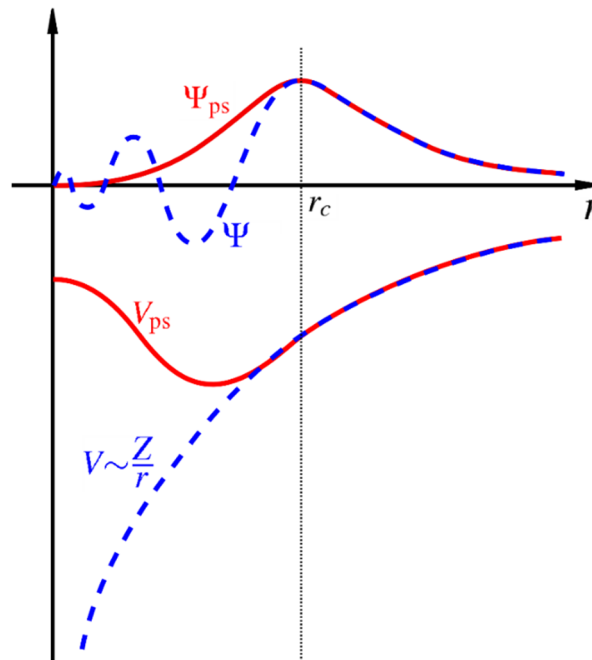


Figura 2.2 Pseudopotencial ( $V_{ps}$ ) y pseudofunción de onda ( $\Psi_{ps}$ ) (líneas rojas), en comparación con el potencial coulombiano ( $V$ ) y la función de onda real ( $\Psi$ ) (líneas punteadas azules). Imagen extraída de Wikipedia.

Como hemos visto que la DFT permite determinar el estado base del sistema, sin embargo, también se requiere conocer la respuesta de dicho sistema ante perturbaciones externas, lo cual se consigue a través de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad descrita en la siguiente sección.

## 2.3 Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT)

Se sabe que la medición de propiedades físicas correlaciona generalmente a la respuesta de un sistema inducido por una perturbación externa. La DFPT permite estudiar, por ejemplo, los modos normales de vibración, el calor específico, la expansión y conducción térmica, así como la dispersión inelástica Raman y absorción infrarroja.

En la aproximación de Born-Oppenheimer, la dinámica de los  $N_{\text{at}}$  átomos ubicados en  $\{\mathbf{R}_j | j=1, 2, \dots, N_{\text{at}}\}$  se puede determinar a partir de la Ec. de Schrödinger (2.7) dada por

$$\left( -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} + E(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R}), \quad (2.41)$$

donde  $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_j | j=1, 2, \dots, N_{\text{at}}\}$  con  $\mathbf{R}_j$  las coordenadas del  $j$ -ésimo núcleo de masa  $M_j$  y

$$E(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + E_N(\mathbf{R}) = E_e(\{\mathbf{R}_j\}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} \quad (2.42)$$

es la superficie de energía de Born-Oppenheimer (BO) y el eigenvalor del hamiltoniano

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_l^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,l} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l' < l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.43)$$

En la ecuación (2.42),  $E_e(\{\mathbf{R}_j\})$  es la eigen-energía de la ecuación (2.2).

Cuando el sistema se encuentra en equilibrio, la fuerza neta sobre los núcleos  $\{F_j\}$  debe anularse,

$$\mathbf{F}_j \equiv -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = 0, \quad (2.44)$$

mientras que las frecuencias vibracionales  $\omega$  alrededor de sus posiciones de equilibrio se obtienen a partir de la matriz Hessiana derivada de la energía de Born-Oppenheimer escalada por las masas  $M_j$  de los núcleos, es decir [Baroni,2001]

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_j M_{j'}}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} - \omega^2 \right| = 0. \quad (2.45)$$

Para el cálculo de la primera y la segunda derivada de la superficie de energía de Born-Oppenheimer, se aplica el teorema de Hellmann-Feynman [Hellmann,1937] [Feynman,1939] dado por

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = \langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \frac{\partial \hat{H}_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.46)$$

siendo  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  la función de onda del estado base de  $\hat{H}_{BO}$  dependiente de  $\mathbf{R}$ . Las Ecs. (2.42)-(2.46) conducen a

$$\mathbf{F}_j = -\int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \quad (2.47)$$

donde

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,l} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j|} \quad (2.48)$$

es la interacción electrón-núcleo y

$$\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.49)$$

es la densidad de carga electrónica del estado base para una configuración nuclear dada por  $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_j | j = 1, 2, \dots, N_{\text{at}}\}$ .

La matriz Hessiana correspondiente a la superficie de energía de Born-Oppenheimer de la Ec. (2.45) se consigue al derivar las fuerzas de Hellmann-Feynmann con respecto a las coordenadas nucleares, *i.e.*,

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} \equiv -\frac{\partial \mathbf{F}_j}{\partial \mathbf{R}_{j'}} = \int \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{j'}} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r} + \int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} \quad (2.50)$$

Cabe destacar que cada término de la suma en la Ec. (2.48) depende únicamente de un solo  $\mathbf{R}_j$ , por lo que la derivada  $\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'} \neq 0$  si  $j = j'$ , por lo que la Ec. (2.50) se convierte en

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} = \int \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{j'}} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r} + \delta_{j,j'} \int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}}, \quad (2.51)$$

la cual indica que se requiere conocer tanto la densidad electrónica del estado base  $\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  como su derivada  $\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_j$  para determinar la matriz Hessiana de la superficie de Born-Oppenheimer.

Suponiendo que se acomodan dos electrones con espín opuesto en cada uno de los  $N/2$  orbitales de menor energía, la densidad electrónica es

$$\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} |\psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2, \quad (2.52)$$

en consecuencia

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} &= 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \left\{ \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} + \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \right\} \\ &= 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \left\{ \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} + \left[ \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \right]^* \right\} \\ &= 4 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{\lambda=1}^{N/2} \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \right\}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

donde las derivadas de los orbitales de Kohn-Sham  $[\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}_j]$  pueden obtenerse al derivar las Ecs. de Kohn-Sham en (2.27) respecto a  $\mathbf{R}_j$ , es decir,

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} [\hat{h}_s \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} [\epsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]. \quad (2.54)$$

En consecuencia

$$\frac{\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{h}_s \frac{\partial \psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial \mathbf{R}_j} \psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \varepsilon_\lambda \frac{\partial \psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j}, \quad (2.55)$$

es decir

$$(\hat{h}_s - \varepsilon_\lambda) \frac{\partial \psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = - \left( \frac{\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} - \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial \mathbf{R}_j} \right) \psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.56)$$

siendo

$$\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial \mathbf{R}_j} = \langle \psi_\lambda | \frac{\partial \hat{h}_s}{\partial \mathbf{R}_j} | \psi_\lambda \rangle = \langle \psi_\lambda | \frac{\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} | \psi_\lambda \rangle \quad (2.57)$$

y a partir de la Ec. (2.33) se obtiene

$$\frac{\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} + e^2 \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}', \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\delta \rho(\mathbf{r}', \mathbf{R})} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}', \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r}'. \quad (2.58)$$

Las Ecs. (2.53), (2.56) y (2.58) constituyen un conjunto de ecuaciones lineales autoconsistentes de la siguiente forma: (1) El sistema de Ecs. (2.56) se resuelve para cada una de las derivadas  $\partial \psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}_j$  por separado; (2) A partir de la Ec. (2.53), se calcula la respuesta de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  con respecto al cambio en la geometría; (3) Empleando la Ec. (2.58) se obtiene la respuesta del potencial  $\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}_j$ , la cual actúa como el punto de partida de las Ecs. (2.56). Este proceso culmina cuando se alcanza la auto-consistencia, obteniendo la densidad electrónica  $\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  y su derivada  $\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_j$  para determinar la matriz Hessiana vía (2.45) a través de la Ec. (2.51), así como los modos normales de vibración.

Cabe mencionar que en la actualidad la DFT es el método más utilizado para calcular la estructura electrónica de los materiales mediante los funcionales LDA y GGA manteniendo el carácter *ab-initio*. Mientras que la DFT determina los estados base del sistema, la DFPT mediante el teorema de Hellmann-Feynman proporciona los estados excitados fonónicos de dicho sistema, permitiendo la predicción de mediciones experimentales tales como las espectroscopías Raman e IR en diversos materiales.

# Capítulo 3 Síntesis y Caracterización

Dado que la ciencia se basa en hechos obtenidos a través del método científico, el cual consiste en la observación sistemática con repetibilidad y reproducibilidad para verificar una hipótesis. En esta tesis proponemos un estudio paralelo teórico-experimental de las excitaciones elementales en silicio poroso (PSi) a través de las espectroscopías Raman e infrarroja. Discutiremos en el presente capítulo el método de síntesis para obtener muestras de PSi, así como la dispersión inelástica Raman y la absorción infrarroja.

## 3.1 Obtención de silicio poroso vía anodización

Anodización es un proceso electroquímico donde el material a tratar funge como ánodo y las propiedades de este material pueden modificarse drásticamente por esta vía. Para el caso del silicio, su alotropía porosa puede obtenerse a través de un ataque electroquímico sobre una oblea de silicio cristalino (c-Si) en una solución de ácido fluorhídrico (HF), cuyo mecanismo de disolución más aceptado fue propuesto por Volker Lehmann y Ulrich M. Gösele en 1991 que puede resumirse como sigue [Lehmann,1991]:

- Asistido por la llegada de un hueco ( $h^+$ ) a la superficie de c-Si pasivado por hidrógeno, un ion de flúor ( $F^-$ ) reemplaza al hidrógeno generando un enlace Si-F en lugar de Si-H.
- Debido a la influencia de polarización por el enlace Si-F, un segundo  $F^-$  ataca para formar otro enlace Si-F liberando una molécula de hidrógeno ( $H_2$ ).
- Gracias a la electronegatividad del flúor, los dos enlaces traseros Si-Si se debilitan y finalmente el átomo de silicio es liberado y rodeado por cuatro átomos de flúor.

Este mecanismo es sustentado por diversas evidencias experimentales tales como la anodización en c-Si se efectúa con mayor facilidad en obleas tipo  $p$  que en tipo  $n$ , de hecho, las obleas tipo  $n$  requieren asistencia de luz para la formación de poros. Asimismo, se observa una cantidad abundante de burbujas en la superficie de la oblea durante la anodización debido a la liberación de  $H_2$  y la separación de cada burbuja de dicha superficie genera un escalón en la curva de voltaje aplicado versus tiempo cuando la corriente de anodización es constante.

Por otro lado, la molécula residual de un silicio rodeado por cuatro átomos de flúor  $SiF_4$  propuesta por el mecanismo de Lehmann-Gösele debería de ser revisado, ya que hay evidencia de dinámica molecular *ab-initio* que se requiere únicamente de dos átomos de flúor para capturar un átomo de silicio, en otras palabras, la molécula residual debería de ser  $H_2SiF_2$  en lugar de  $SiF_4$  como indican los cálculos a primeros principios [Arcos,2017].

La formación de poros se debe a que los huecos  $h^+$  se acumulan en la punta de los poros, donde ocurre la mayor parte del ataque electroquímico. Existe evidencia experimental de que la dirección preferencial de los poros en PSi es  $\langle 100 \rangle$  [Christophersen,2001].

Debido a que la superficie del c-Si es hidrofóbica, la filtración del HF a los poros se dificulta, por lo que es necesario agregar a la solución electrolítica un componente que actúe como surfactante. El etanol actúa adecuadamente para reducir la tensión superficial del electrolito, consiguiendo que el sustrato se moje por completo y pueda introducirse en los poros. Además, evita que las burbujas de hidrógeno que se forman durante la reacción se adhieran a la superficie de los poros, lo cual inhibe la reacción en dicha zona [Lehmann,2002].



Por otro lado, tanto la velocidad de la anodización como la morfología de los poros dependen de un gran número de parámetros que van desde las propiedades físicas de la oblea de c-Si, la composición química del electrolito empleado hasta la corriente eléctrica aplicada durante la anodización. Algunos de los parámetros más significativos y sus efectos cualitativos en la porosidad, velocidad de ataque y corriente máxima (antes de que ocurra el electro pulido) se presentan en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Parámetros y sus efectos en la formación de PSi [Bisi,2000]

Aumento en	Porosidad	Velocidad de ataque	Corriente máxima
Concentración de HF	Disminuye	Disminuye	Aumenta
Densidad de corriente	Aumenta	Aumenta	
Tiempo de anodización	Aumenta	Casi constante	
Temperatura			Aumenta
Dopaje de oblea (tipo p)	Disminuye	Aumenta	Aumenta
Dopaje de oblea (tipo n)	Aumenta	Aumenta	

Dado que la anodización electroquímica modifica profundamente las propiedades físicas de un material, en esta tesis empleamos dos espectroscopías no invasivas -absorción infrarroja y dispersión inelástica Raman- para la caracterización de las muestras de PSi, cuyos resultados se analizarán en términos de la regla de mutua exclusión [Hollas,2004].

## 3.2 Absorción infrarroja

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que una gran cantidad de materiales absorben ondas electromagnéticas en la región infrarroja transformándola en rotación molecular o vibración atómica en sólidos, revelando la naturaleza y morfología de los enlaces contenidos. De hecho, la espectroscopía infrarroja es comúnmente conocida como la huella digital del material.

La absorción infrarroja se origina del cambio de momento dipolar eléctrico durante la vibración, conduciendo a la regla de selección para la espectroscopía infrarroja. Por ejemplo, en una molécula diatómica heteronuclear, el momento dipolar eléctrico se modifica cuando el enlace se contrae o se expande; en cambio, para una molécula diatómica homonuclear, el momento dipolar se mantiene en cero sin importar el largo del enlace, produciendo un modo inactivo infrarrojo. En general, una molécula diatómica posee tres grados de libertad de traslación de centro de masa, dos de rotación y uno de vibración.

Consideremos una molécula diatómica heteronuclear, como el HCl, con masas atómicas  $M_1$  y  $M_2$ , cuyo espectro vibracional está dado por [Atkins,2018]

$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 \quad (2.59)$$

siendo  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  y  $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m}$  donde  $\alpha$  es la constante de fuerza del enlace interatómico y  $m = (M_1 M_2) / (M_1 + M_2)$  es la masa reducida, mientras que su espectro rotacional es

$$E_q = \frac{1}{2} I_q \omega_q^2 = \frac{J_q^2}{2I_q}, \quad (2.60)$$

siendo  $I_q$ ,  $\omega_q$  y  $J_q = I_q \omega_q$  respectivamente el momento de inercia, la velocidad y el momento angular con respecto al eje de rotación  $q$ . Dentro de la aproximación de masas puntuales, la rotación solamente se da sobre ejes perpendiculares al enlace internuclear para una molécula lineal. Si esta molécula se encuentra en la dirección  $z$ , su energía rotacional está dada por

$$E = \frac{J_x^2 + J_y^2}{2I_{\perp}} = \frac{\mathbf{J}^2 - J_z^2}{2I_{\perp}} \approx \frac{\mathbf{J}^2}{2I_{\perp}} \quad (2.61)$$

siendo  $\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  e  $I_{\perp} = \sum_j M_j z_j^2$  el momento de inercia perpendicular al enlace y  $z_j$  la distancia entre el átomo  $j$  y el centro de masa de la molécula, respectivamente.

En términos de la mecánica cuántica, el hamiltoniano de rotación molecular correspondiente a la energía (2.61) es

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{J}}^2}{2I_{\perp}}, \quad (2.62)$$

donde los eigenvalores del operador de momento angular total  $\hat{\mathbf{J}}^2$  están dados por  $J(J+1)\hbar^2$  con  $J = 0, 1, 2, \dots$ . De modo que la energía rotacional puede escribirse como

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = hc B J(J+1) \quad (2.63)$$

siendo  $B = \hbar/(4\pi cI)$  la constante rotacional.

Para el caso de HCl, la constante de enlace es  $516 \text{ Nm}^{-1}$  y la masa efectiva es  $1.63 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , entonces la frecuencia vibracional es

$$\omega = \sqrt{\frac{516 \text{ Nm}^{-1}}{1.63 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \approx 5.63 \times 10^{14} \text{ Hz} \quad (2.64)$$

y la energía vibracional en unidad de  $\text{cm}^{-1}$  es

$$\frac{\omega}{2\pi c} = \frac{5.63 \times 10^{14} \text{ Hz}}{2\pi(2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s})} \approx 2.99 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad (2.65)$$

mientras que el momento de inercia de la molécula de HCl es

$$I \approx M_{\text{H}} z^2 = (1.6735575 \times 10^{-27} \text{ kg})(1.27 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \approx 2.69928 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2 \quad (2.66)$$

con  $M_{\text{H}} = 1.6735575 \times 10^{-27} \text{ kg}$  la masa del átomo de hidrógeno y  $z = 1.27 \times 10^{-10} \text{ m}$  la longitud de enlace en HCL. A partir de la Ec. (2.66) se tiene

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI} = \frac{1.054571 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi(2.998 \times 10^8 \text{ m/s})(2.69928 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2)} \approx 10.36 \text{ cm}^{-1}. \quad (2.67)$$

Esta energía rotacional (2.67) es mucho menor que la vibracional obtenida en (2.65).

Se puede determinar la regla de selección para espectros rotacionales a partir de la regla de oro de Fermi dada por

$$w_{1,2} = \frac{dP_{1,2}(t)}{dt} = \frac{\pi}{2\hbar} \left| \langle \Psi_1 | \hat{H}'(t) | \Psi_2 \rangle \right|^2 \delta(E_1 - E_2 \pm \hbar\omega), \quad (2.68)$$

siendo  $\hat{H}'(t) = -e\Phi(t) = e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} = e\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r} \cos(\omega t)$ ,  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  los estados rotacionales de la molécula en términos de los armónicos esféricos. En coordenadas esféricas se tiene

$$\mathbf{r} = (r \sin \theta \cos \varphi, r \sin \theta \sin \varphi, r \cos \theta) = \left( r \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})/2, r \sin \theta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})/2i, r \cos \theta \right), \quad (2.69)$$

mientras que los armónicos esféricos cumplen las siguientes relaciones [Arfken,2005]

$$\cos \theta Y_{J,m} = \sqrt{\frac{(J+1)^2 - m^2}{(2J+1)(2J+3)}} Y_{J+1,m} + \sqrt{\frac{J^2 - m^2}{(2J-1)(2J+1)}} Y_{J-1,m} \quad (2.70)$$

y

$$\sin \theta e^{\pm i\varphi} Y_{J,m} = \sqrt{\frac{(J \pm m + 1)(J \pm m + 2)}{(2J+1)(2J+3)}} Y_{J+1,m \pm 1} + \sqrt{\frac{(J \mp m)(J \mp m - 1)}{(2J-1)(2J+1)}} Y_{J-1,m \pm 1}. \quad (2.71)$$

Por lo que  $\langle J', m' | r \cos \theta | J, m \rangle \neq 0$  o  $\langle J', m' | r \sin \theta e^{\pm i\varphi} | J, m \rangle \neq 0$  si  $J' = J \pm 1$  y  $m' = m, m \pm 1$ . Dicho de otra manera, la regla de selección dipolar para luz despolarizada está dada por  $\Delta J \equiv J' - J = \pm 1$  y  $\Delta m \equiv m' - m = 0, \pm 1$ .

Cabe mencionar que un sólido puede tratarse como una macromolécula de  $N$  átomos con  $3N$  grados de libertad, de los cuales seis están relacionados a traslaciones y rotaciones de la misma, siempre y cuando los átomos no se encuentren en una cadena lineal unidimensional. Razón por la cual se tienen  $3N - 6$  modos vibracionales. La distribución general de los grados de libertad para moléculas lineales y no lineales se presentan en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Grados de libertad para moléculas de  $N$  átomos lineales y no lineales

Grado de libertad	Lineal	No lineal
Traslacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	$3N - 5$	$3N - 6$
Total	$3N$	$3N$

### 3.3 Dispersión inelástica Raman

Al incidir un haz de luz monocromática generado por un láser sobre una muestra, se puede medir la luz dispersada, cuya mayor parte tiene la misma frecuencia que la incidente, conocida como dispersión elástica, proporcionando información sobre la posición de los átomos, como sucede en la difracción de rayos X. En tanto que una pequeña fracción -menor que una millonésima parte- de la luz dispersada cambia su energía con respecto a la incidente, denominada dispersión inelástica.

A escala microscópica, la dispersión inelástica de luz en un semiconductor consiste en que una onda electromagnética incidente excita los electrones de la banda de valencia a la de conducción. La mayoría de estos electrones regresan a su estado inicial emitiendo un fotón con la misma energía. Sin embargo,

una proporción minoritaria absorben o emiten un fonón previo a su retorno a la banda de valencia, emitiendo un fotón con energía mayor (anti-Stokes) o menor (Stokes) que la del fotón incidente, respectivamente. En ambos casos, la diferencia de frecuencia entre la luz incidente y la dispersada corresponde a la frecuencia fonónica permitida en la muestra.

Cuando una onda electromagnética con momento  $\hbar\mathbf{k}_{\text{in}}$  y energía  $E_{\text{in}}$  incide sobre un sólido, la onda dispersada puede tener momento  $\hbar\mathbf{k}_{\text{out}}$  y energía  $E_{\text{out}}$  que difieren a los valores iniciales. Debido a las leyes de conservación, se tienen  $\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_{\text{out}} - \mathbf{k}_{\text{in}})$  y  $\hbar\omega = |E_{\text{out}} - E_{\text{in}}|$ , donde  $\mathbf{q}$  y  $\hbar\omega$  son respectivamente el vector de onda y la energía del fonón.

Dado que  $\mathbf{q}$  se encuentra en la primera zona de Brillouin de tamaño  $2\pi/a$  con la constante de red  $a \approx 0.1-0.3$  nm, mientras que  $|\mathbf{k}_{\text{in}}| = 2\pi/\lambda_{\text{in}}$  y  $|\mathbf{k}_{\text{out}}| = 2\pi/\lambda_{\text{out}}$  con  $\lambda_{\text{in}}, \lambda_{\text{out}} \approx 300-700$  nm, de modo que  $|\mathbf{k}_{\text{in}}|, |\mathbf{k}_{\text{out}}| \ll |\mathbf{q}|$ , excepto para  $|\mathbf{q}| \approx 0$ ; en otras palabras, sólo los fonones con vectores de onda cercanos al punto gamma son activos Raman.

Si la onda electromagnética incidente es de la forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \cos(\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\text{in}} t), \quad (2.72)$$

la polarización inducida en la muestra puede escribirse como

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \cos(\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\text{in}} t). \quad (2.73)$$

En un material isotrópico se tiene

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) = \chi(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \quad (2.74)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad eléctrica del material.

Por otro lado, los desplazamientos atómicos de un modo normal de vibración pueden escribirse como

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t), \quad (2.75)$$

siendo  $\mathbf{q}$  el vector de onda y  $\omega_0$  la frecuencia del fonón, y las fluctuaciones de  $\chi$  debidas a las vibraciones pueden expresarse en función de series de Taylor como

$$\chi(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) + (\nabla_{\mathbf{Q}} \chi)_0 \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (2.76)$$

donde  $\chi_0$  es la susceptibilidad eléctrica del medio sin fluctuaciones. El segundo término en la Ec. (2.76) denota la fluctuación en  $\chi$  producida por un fonón con amplitud  $\mathbf{Q}$ . Sustituyendo (2.76) en (2.74) y su resultado en (2.73), se tiene

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) \quad (2.77)$$

donde

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \cos(\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\text{in}} t) \quad (2.78)$$

es la polarización debido a la dispersión elástica, mientras que

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\nabla_{\mathbf{Q}} \chi)_0 \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \cos(\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\text{in}} t) \quad (2.79)$$

es la polarización inducida por un fonón que puede reescribirse como

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{Q}} \chi)_0 \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \left\{ \begin{array}{l} \cos[(\mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_{\text{in}} - \omega_0)t] \\ + \cos[(\mathbf{k}_{\text{in}} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_{\text{in}} + \omega_0)t] \end{array} \right\}. \quad (2.80)$$

Se puede apreciar en (2.80) que  $\mathbf{P}_{\text{ind}}$  está compuesto por dos ondas planas, la primera se relaciona con el vector de onda Stokes dado por  $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{q}$  cuya frecuencia es  $\omega_S = \omega_{\text{in}} - \omega_0$  y la segunda con el vector de onda anti-Stokes  $\mathbf{k}_{AS} = \mathbf{k}_{\text{in}} + \mathbf{q}$  con frecuencia  $\omega_{AS} = \omega_{\text{in}} + \omega_0$ . La medición de la dispersión inelástica Raman se lleva a cabo a través de un espectrómetro micro-Raman como se ilustra en la Figura 3.1.

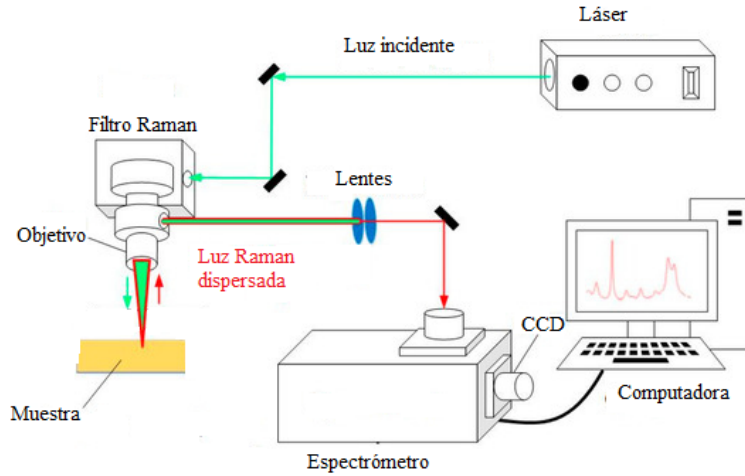


Figura 3.1 Esquema de un espectrómetro micro-Raman conformado por una fuente láser, un microscopio óptico y espectrómetro Raman con detector CCD.

Las espectroscopías IR y Raman tienen diferencias notorias tanto a nivel microscópico como macroscópico. Por ejemplo, en el primer caso, la intensidad de la espectroscopía IR está relacionada con la susceptibilidad eléctrica  $\chi$ , mientras que la intensidad Raman es proporcional a  $\partial\chi/\partial Q$ . Por otro lado, a nivel macroscópico la frecuencia infrarroja debe de coincidir con alguno de los modos vibracionales del material, en tanto que la frecuencia del fotón incidente en la dispersión Raman no afecta significativamente al resultado del corrimiento Raman. Frecuentemente se observa que las bandas más intensas en un espectro IR corresponden a las bandas más débiles en un espectro Raman, puesto que si un enlace está fuertemente polarizado, el cambio en su longitud producido por la vibración ocasionará pequeñas alteraciones en su polarización.

El principio de mutua exclusión establece que para una molécula con centro de inversión, los modos que son activos en el espectro infrarrojo son inactivos en el espectro Raman. En consecuencia, ambos espectros son mutuamente excluyentes [Hollas,2004]. Por ejemplo, para el caso del dióxido de carbono ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ), existen cuatro modos vibracionales (ver Tabla 3.1): uno de estiramiento simétrico, uno asimétrico y dos de flexión. El modo de estiramiento asimétrico y el de flexión son activos en la espectroscopía infrarroja pero inactivos en Raman, mientras que los modos simétricos son activos Raman e inactivo en infrarrojo. De hecho, en las moléculas que no hay centro de simetría, los modos simétricos son débiles en infrarrojo y fuertes en Raman, mientras que los modos asimétricos y de flexión son débiles en Raman.

## Capítulo 4 Teoría versus Experimento

En este capítulo presentaremos los resultados de primeros principios generados a través del código CASTEP dentro del software Materials Studio, así como los resultados experimentales medidos con técnicas micro Raman y FTIR, tanto del silicio cristalino como poroso obtenido mediante anodización electroquímica.

Respecto a la vertiente teórica, el código CASTEP -por su abreviación de Cambridge Serial Total Energy Package- se desarrolló su primera versión a finales de la década de 1980 por un grupo de físicos teóricos de materia condensada liderado por Michael Christopher Payne en la Universidad de Cambridge. Dicho código se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad usando una base de ondas planas para expresar las eigenfunciones en sólidos [Segall,2002].

Como técnica de reducción de costo computacional, CASTEP emplea pseudopotenciales que consisten en reemplazar a los núcleos atómicos y a los electrones cercanos al núcleo con potenciales efectivos para determinar la dinámica de los electrones de valencia. Además, CASTEP expresa la función de onda electrónica como una combinación lineal de ondas planas con una energía de corte que controla la precisión del cálculo. Al incrementar dicha energía de corte, aumenta la matriz hamiltoniana, ergo, el tiempo de cómputo incrementa significativamente, ya que éste crece de forma cúbica con el tamaño de la matriz hamiltoniana.

El código se basa en el teorema de Bloch, de modo que la optimización geométrica se efectúa mediante un proceso de doble auto consistencia: el primero para la solución de las ecuaciones de Schrödinger obteniendo la distribución de densidad electrónica, mientras que el segundo se efectúa en la búsqueda de la configuración de posiciones atómicas correspondiente a la mínima energía estructural [Clark,2015].

Para la búsqueda de mínima energía, CASTEP ofrece diferentes algoritmos para la optimización geométrica; tal como el BFGS (Broyden-Fletcher-Godfarb-Shanno), que es una generalización del método de Newton a través de la matriz Hessiana en un espacio mixto tanto de los parámetros de celda unitaria como de coordenadas atómicas [Pfrommer,1997]. Por otra parte, el algoritmo LBFGS (limited-memory BFGS) está orientado para sistemas más grandes, debido a que solamente usa un número limitado de la matriz Hessiana inversa para cada iteración; dicho método presenta un escalamiento lineal del uso de la memoria, en tanto que el BFGS escala con el cuadro del tamaño del sistema [Aarons,2011].

El algoritmo BFGS supone que el potencial es cuadrático para determinar una longitud de paso óptima por iteración. Cuando este no es el caso, dicho algoritmo no funciona bien y puede tomar mucho tiempo optimizando la estructura. Una alternativa es el descenso más pronunciado de dos puntos (TPSD, Two-Point Steepest Descent) desarrollada por Jonathan Barzilai y Jonathan M. Borwein en 1988 [Barzilai,1988] que permite resolver una gama más amplia de problemas. El algoritmo TPSD resulta más eficiente cuando la optimización de celda incluye restricciones específicas, por ejemplo, la optimización de interfaces sólido-sólido sobre un sustrato.

Otra alternativa para la optimización geométrica es la dinámica molecular amortiguada (damped MD), la cual mantiene fijos los parámetros de la celda y sólo optimiza a las coordenadas de los átomos. Además, CASTEP ajusta automáticamente el paso temporal, con el fin de aumentar la eficiencia del algoritmo [Probert,2003].

Cabe mencionar que CASTEP tiene como virtud una vasta cantidad de propiedades físicas permitidas a cuantificar, así como su precisión derivada de la doble auto consistencia durante el proceso de optimización geométrica. Dichas propiedades incluyen posiciones atómicas, parámetros de celda unitaria ya sea con o sin constricciones bajo presiones y esfuerzos externos, energía total, constantes elásticas, distribución espacial de la densidad electrónica, estructura de bandas, densidad de estados local, total y parcial en cada orbital, propiedades ópticas lineales y no lineales, función dieléctrica compleja, modos normales de vibración, dispersión inelástica Raman y espectroscopía infrarroja.

La capacidad de tratar sistemas con un gran número de átomos es uno de los retos más grandes que enfrenta la mecánica cuántica. Además, es bien sabido que el tiempo de cómputo para los códigos basados en DFT estándar crece como el cubo del número de átomos ( $N$ ), de modo que, hasta el momento, se han hecho cálculos en sistemas del orden de mil átomos. En los últimos años, se ha desarrollado un algoritmo denominado escalamiento lineal, en el cual se considera únicamente la interacción entre vecinos cercanos, dividiendo la matriz hamiltoniana del sistema en  $N$  matrices pequeñas y la función de onda general se obtiene uniendo las funciones de onda regionales. Por consiguiente, el tiempo de cómputo de este algoritmo escala linealmente con el número de átomos.

Los códigos basados en la DFT pueden clasificarse según el conjunto base para expresar las eigenfunciones electrónicas como sigue.

- (1) Orbitales atómicos: CONQUEST, DMol3 y SIESTA
- (2) Orbitales gaussianos: CRYSTAL, GAMESS, Gaussian, Jaguar y ORCA.
- (3) Ondas planas: ABINIT, CASTEP, ONETEP, Quantum ESPRESSO y VASP.

Los cálculos *ab-initio* de esta tesis se realizaron empleando el método de superceldas dentro del marco CASTEP basado en la DFT para la optimización geométrica y el cálculo de la estructura de bandas electrónica, mientras que la DFPT fue empleada para la relación de dispersión fonónica y las espectroscopías Raman e infrarroja.

## 4.1 Propiedades electrónicas vía DFT

Como calibración del método, calculamos primeramente las estructuras de bandas del silicio cristalino; además, estudiaremos su variación porosa pasivada con átomos de hidrógeno y oxígeno calculadas vía DFT empleando el código CASTEP dentro del software Materials Studio.

- **Silicio cristalino**

El c-Si tiene un arreglo atómico tetraédrico identificado como una red FCC con dos átomos de silicio por celda unitaria, en consecuencia, su red recíproca asociada es una BCC. La aproximación de pseudopotenciales conservadores de norma considera explícitamente cuatro electrones de la última capa por cada átomo de silicio, de modo que hay ocho electrones por celda unitaria que ocupan cuatro bandas de valencia conteniendo grados de libertad del espín. En la Tabla 4.1, se enlistan los parámetros utilizados para la optimización geométrica mediante el algoritmo BFGS y el cálculo de la estructura de bandas electrónicas del c-Si obtenida con CASTEP dentro de la Aproximación de Densidad Local (LDA), cuyos resultados se presentan en la Figura 4.1 con un operador tijera de 0.6 eV obteniendo una brecha energética indirecta de 1.084 eV.

Tabla 4.1 Parámetros utilizados en el cálculo de propiedades electrónicas

Conceptos	Optimización geométrica	Propiedades
Tolerancia de convergencia en la energía total	$5 \times 10^{-6}$ eV/átomo	
Tolerancia de convergencia en la fuerza máxima	0.001 eV/Å	
Tolerancia de convergencia en el esfuerzo máximo	0.02 GPa	
Tolerancia de convergencia en el desplazamiento máximo	$5 \times 10^{-4}$ Å	
Tolerancia de convergencia en el campo auto consistente	$5 \times 10^{-7}$ eV/átomo	
Energía de corte	390 eV	
Espaciamiento en los puntos k	$0.07 \text{ \AA}^{-1}$	$0.04 \text{ \AA}^{-1}$
Operador tijera		0.6 eV
Ensanchamiento		0.2 eV

Nótese en la Figura 4.1 que las bandas de valencia por debajo de la energía de Fermi ubicada en cero están ocupadas, mientras que las de conducción situadas por encima de dicha energía están vacías a temperatura cero. Además, el mínimo de la banda de conducción se encuentra en la dirección  $\Gamma$ -X, mientras que el máximo de la banda de valencia está en el punto  $\Gamma$ , lo cual conduce a una brecha energética indirecta inhibiendo una eficiente actividad óptica en c-Si.

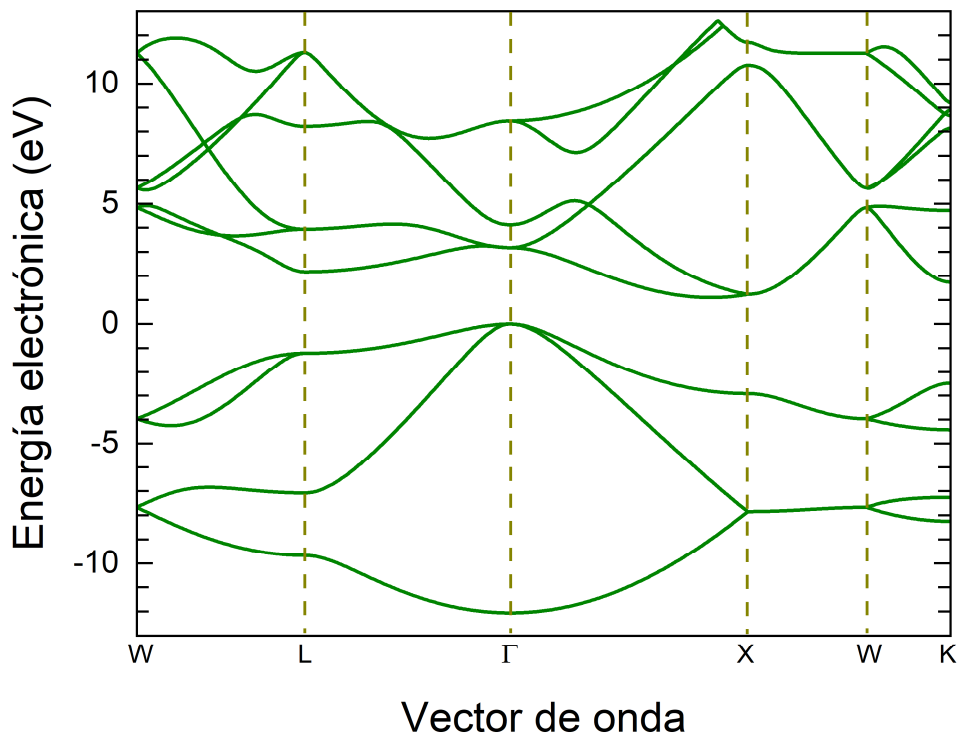


Figura 4.1 Estructura de bandas electrónica para silicio cristalino (c-Si) obtenido vía DFT- LDA mediante el código CASTEP.

En general, la relación de dispersión electrónica,  $E(k_x, k_y, k_z)$ , es una gráfica de cuatro dimensiones y se acostumbra a ilustrarla únicamente a lo largo de las direcciones de alta simetría, representadas por



los puntos en la primera zona de Brillouin  $\Gamma = (0,0,0)$ ,  $X = (0.5,0,0.5)$ ,  $L = (0.5,0.5,0.5)$ ,  $W = (0.5,0.25,0.75)$  y  $K = (0.375,0.375,0.75)$ . Una representación esquemática de dichos puntos y las trayectorias que los unen se ilustran en Figura 4.2 por las letras y líneas rojas. El poliedro azul representa a la primera zona de Brillouin, mientras que en su interior se muestra la celda unitaria primitiva delimitada por las líneas punteadas conteniendo dos átomos de silicio representados por esferas amarillas.

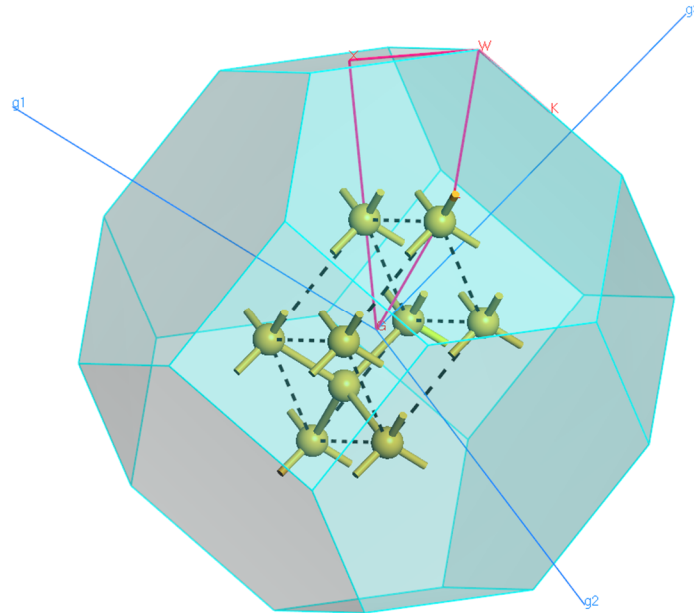


Figura 4.2 Primera zona de Brillouin (poliedro azul) correspondiente a la celda unitaria primitiva (líneas punteadas) de dos átomos de silicio (esferas amarillas). Los puntos y trayectorias de alta simetría de dicha zona son mostrados en letras y líneas rojas respectivamente. Esquema obtenido vía Materials Studio.

En el siguiente apartado se presentan las propiedades electrónicas del silicio poroso mediante la técnica de superceldas y el código CASTEP con los mismos parámetros enlistados en la Tabla 4.1, excepto la energía de corte de 720 eV en lugar de 390 eV, debido a la presencia de los átomos de hidrógeno.

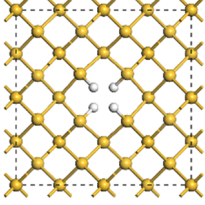
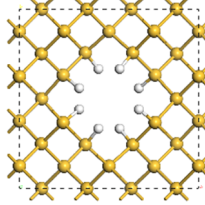
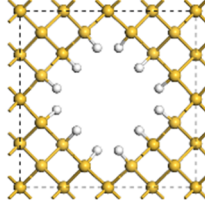
- **Silicio poroso**

Una estructura porosa ordenada con orientación preferencial [001] puede modelarse mediante el método de superceldas, en el cual se hace énfasis en los efectos de confinamiento cuántico de los poros en el comportamiento de excitaciones.

A diferencia de la celda unitaria del c-Si con dos átomos y una red FCC, para el silicio poroso (PSi) partimos de una supercelda de 32 átomos, la cual se obtuvo uniendo cuatro celdas unitarias de ocho átomos en el plano XY, es decir, construir una supercelda rectangular de 5.32 Å en la dirección Z y 10.64 Å en las direcciones X y Y.

Adicionalmente, se remueven 1, 4 y 9 átomos de silicio en dicha supercelda de 32, lo cual genera enlaces sueltos de los vecinos en la periferia que pasivamos con átomos de hidrógeno, produciendo poros columnares en la dirección Z cuya vista superior se muestra en la Tabla 4.2, donde las esferas amarillas y blancas representan respectivamente los átomos de silicio e hidrógeno, mientras que las líneas punteadas delimitan la celda unitaria.

Tabla 4.2 Modelo y propiedades de P<sub>Si</sub> mediante superceldas de 32 átomos

Nombre	PSi32-1H	PSi32-4H	PSi32-9H
Estructura			
No. de Si	31	28	23
No. de H	4	8	12
Porosidad (%)	2.6	11.6	26.7
$a = b$ (Å)	10.859	10.861	10.894
$c$ (Å)	5.429	5.431	5.447
Brecha energética (eV)	1.206	1.666	2.279

La porosidad gravimétrica ( $P$ ) para estructuras porosas puede calcularse mediante la fórmula

$$P = \frac{\text{Peso sin poro} - \text{Peso con poro}}{\text{Peso sin poro}} \quad (4.1)$$

Por ejemplo, el peso de la supercelda de treinta y dos átomos sin poro en unidad de masa atómica es  $32 \times 28.0855 = 898.736$  u. Para el caso de PSi32-1H de la Tabla 4.2, el peso por celda unitaria es  $31 \times 28.0855 + 4 \times 1.00784 = 874.681$  u, el cual conduce a una porosidad de  $P \approx 2.6\%$ . Las porosidades de las estructuras estudiadas se encuentran en la Tabla 4.2.

El cálculo *ab-initio* usando CASTEP comienza con la optimización geométrica. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de las celdas unitarias posteriores a dicha optimización conservando únicamente los ángulos de dichas celdas. Las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 muestran respectivamente las bandas electrónicas para las estructuras PSi32-1H, PSi32-4H y PSi32-9H, cuyas brechas energéticas son respectivamente 1.206 eV, 1.666 eV y 2.279 eV, donde se observa un crecimiento sistemático debido al confinamiento cuántico. Los puntos de alta simetría en dichas figuras son  $\mathbf{Z} = (0,0,0.5)$ ,  $\mathbf{A} = (0.5,0.5,0.5)$ ,  $\mathbf{M} = (0.5,0.5,0)$ ,  $\mathbf{\Gamma} = (0,0,0)$ ,  $\mathbf{R} = (0,0.5,0.5)$  y  $\mathbf{X} = \mathbf{Y} = (0,0.5,0)$ .

Cabe mencionar que, en este modelo de superceldas se tienen las condiciones a la frontera periódicas en las tres direcciones alrededor de la celda unitaria, la presencia de los poros introduce nodos en las funciones de onda de las excitaciones, lo cual produce un tipo de confinamiento que inhibe la presencia de dichas excitaciones en ciertas zonas del espacio. En otras palabras, este confinamiento nodal persiste a pesar de que las funciones de onda de las excitaciones son periódicas y obedecen el teorema de Bloch.

Por otro lado, nótese que la brecha energética pasa de ser indirecta a casi directa, lo cual conduce a una mayor actividad óptica favoreciendo las transiciones electrónicas interbandas, absorbiendo o emitiendo un fotón sin la asistencia de un fonón.

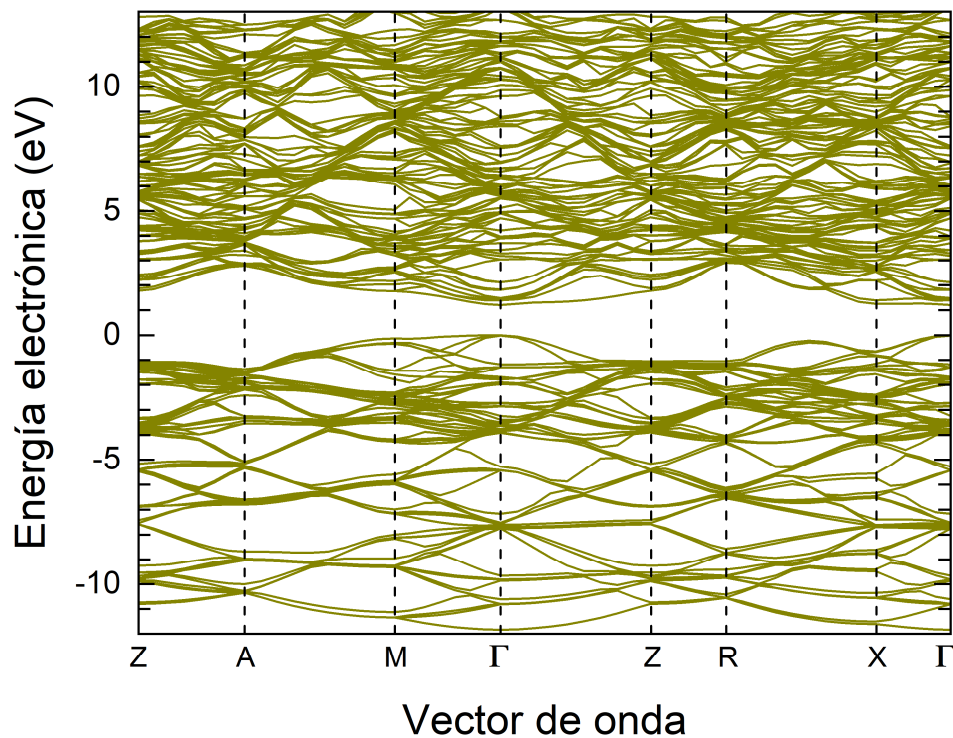


Figura 4.3 Relación de dispersión electrónica obtenida vía DFT-LDA a través del código CASTEP y los parámetros de la Tabla 4.1 excepto con una energía de corte de 720 eV para la estructura de PSi32-1H.

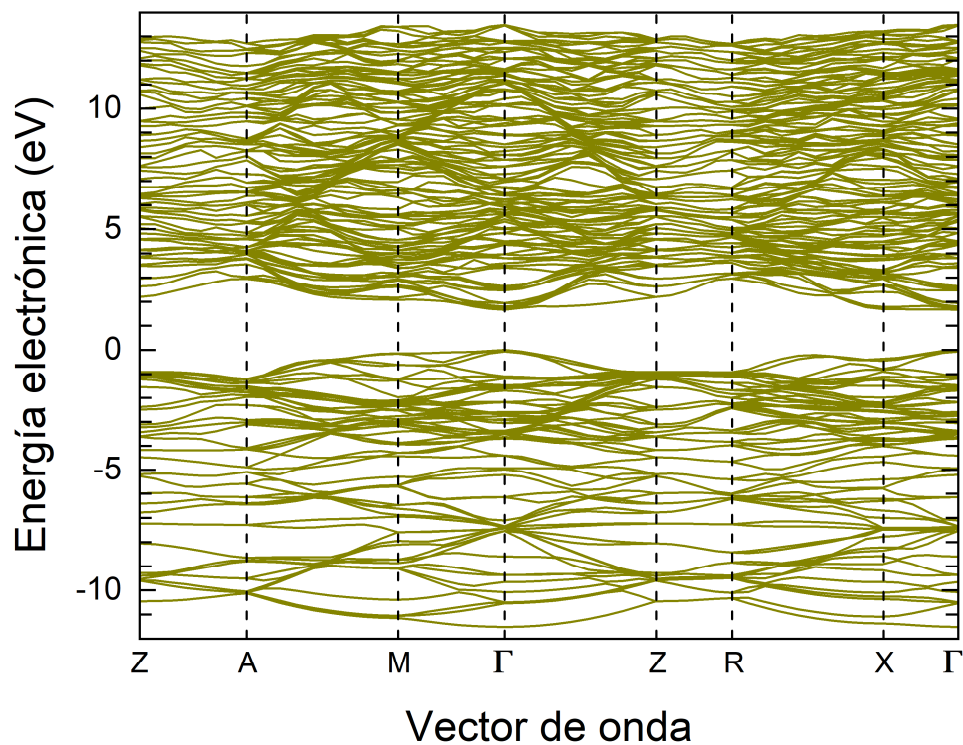


Figura 4.4 Relación de dispersión electrónica obtenida vía DFT-LDA a través del código CASTEP y los parámetros de la Tabla 4.1 excepto con una energía de corte de 720 eV para la estructura de PSi32-4H.

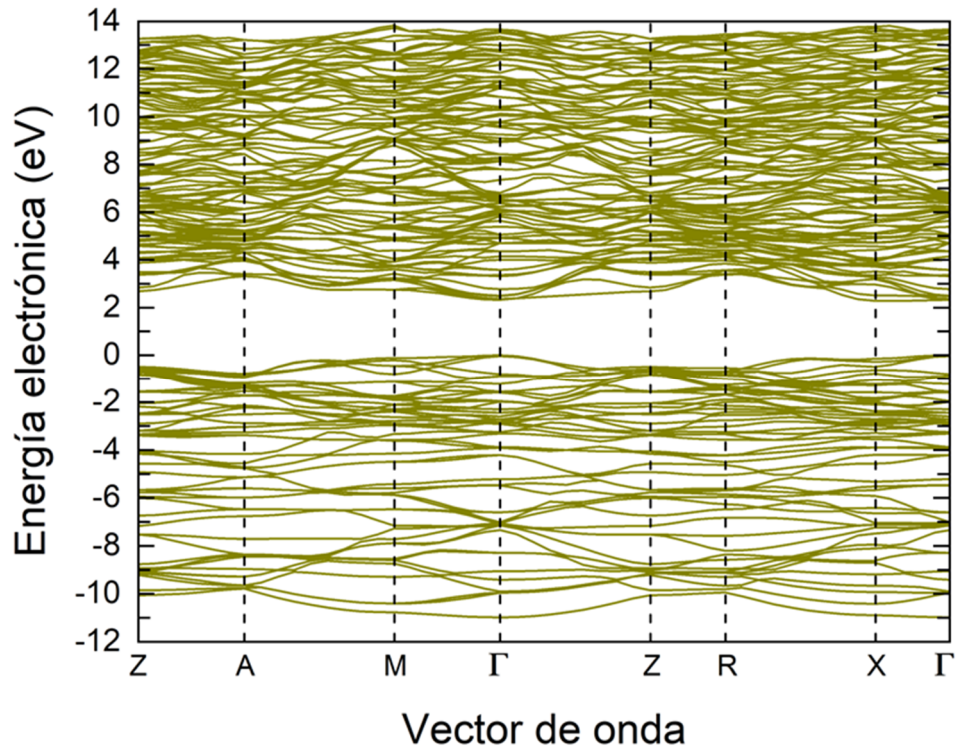


Figura 4.5 Relación de dispersión electrónica obtenida vía DFT-LDA a través del código CASTEP y los parámetros de la Tabla 4.1 excepto con una energía de corte de 720 eV para la estructura de PSi32-9H.

En la Figura 4.6 se muestra la variación de la brecha energética vs la porosidad obtenida del cálculo *ab-initio*.

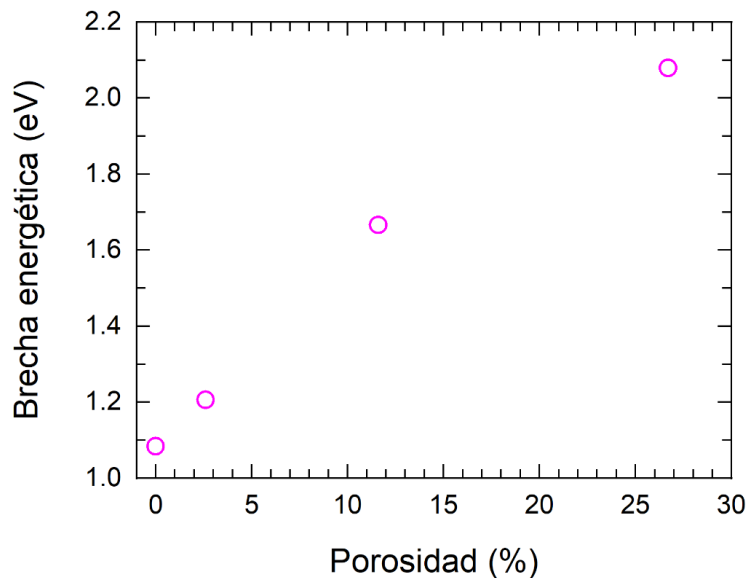


Figura 4.6 Brecha energética como función de la porosidad gravimétrica obtenida de la ecuación (4.1) para las estructuras porosas mostradas en la Tabla 4.2.

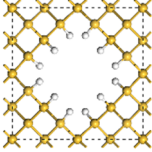
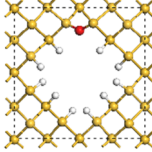
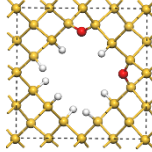
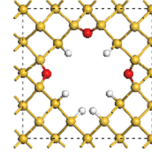
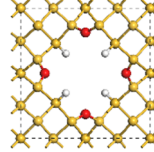
Además, observamos una expansión estructural en las superceldas con poros pasivados con hidrógeno, cuyo tamaño en la dirección Z crece de 5.429 Å a 5.447 Å respectivamente para estructuras

con cuatro y doce átomos de hidrógeno, como se muestra en la Tabla 4.2. Estos resultados de expansión estructural son consistentes con lo observado mediante la difracción de Rayos X de alta resolución [Charmard,2001].

- **Proceso de oxidación**

A partir de la estructura P*Si*32-9H, reemplazamos dos átomos de hidrógeno por uno de oxígeno en cada esquina de los poros, por ende, se obtienen estructuras con 1, 2, 3 y 4 átomos de oxígeno (esferas rojas), las cuales se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Modelo y propiedades de estructuras porosas con oxígeno

Nombre	P <i>Si</i> 32-9H	P <i>Si</i> 32-9H+1O	P <i>Si</i> 32-9H+2O	P <i>Si</i> 32-9H+3O	P <i>Si</i> 32-9H+4O
Estructura					
No. de Si	23	23	23	23	23
No. de H	12	10	8	6	4
No. de O	0	1	2	3	4
Porosidad (%)	29.872	25.223	23.667	22.111	20.555
<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	10.894	10.761	10.634	10.5114	10.392
<i>c</i> (Å)	5.447	5.380	5.317	5.255	5.196
Brecha energética (eV)	2.279	1.813	1.641	1.390	1.285

Observe la contracción estructural mostrada en los parámetros *a*, *b* y *c* de las superceldas debido a la presencia de los átomos de oxígeno en la superficie de los poros, así como la reducción de la brecha energética, como se muestra en la Figura 4.7.

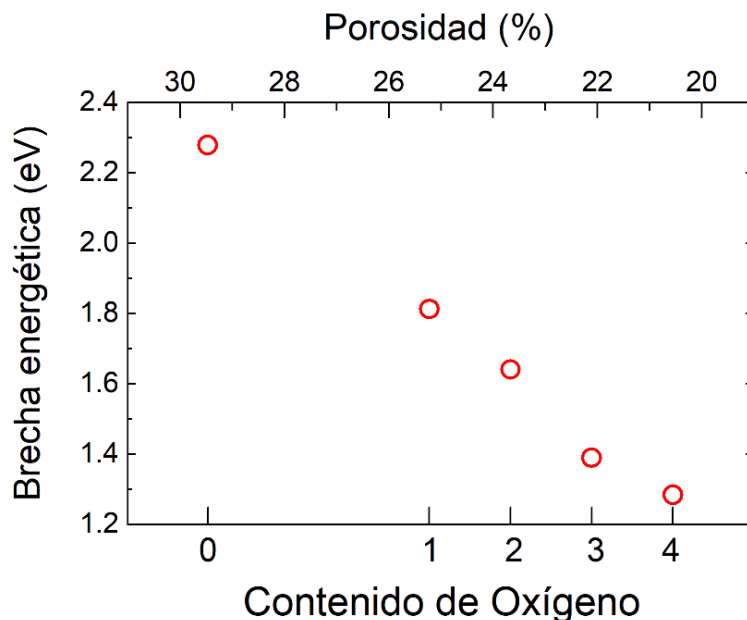


Figura 4.7 Variación de la brecha energética de las estructuras porosas versus el contenido de oxígeno y la porosidad.

Cabe mencionar que la reducción de la brecha energética observada en la Figura 4.7 se debe a la presencia superficial de los átomos de oxígeno. Existen evidencias tanto teórica como experimental que en una oxidación profunda esta brecha aumenta su valor cuando los átomos de oxígeno se encuentran en el interior de la estructura, es decir, cuando se encuentran entre los átomos de silicio, reemplazando los enlaces Si-Si por enlaces Si-O-Si y finalmente la muestra se convierte en un cuarzo [Cisneros,2010].

En resumen, mediante la Teoría del Funcional de la Densidad hemos estudiado el comportamiento de las excitaciones electrónicas en P<sub>Si</sub>, observando un aumento de la brecha energética pasando de ser indirecta a casi directa en las estructuras pasivadas con hidrógeno. Con respecto al proceso de oxidación, tanto la estructura como la brecha energética pueden reducirse al pasivar la superficie del poro con átomos de oxígeno.

En la siguiente sección analizaremos las vibraciones estructurales alrededor de sus posiciones de equilibrio, es decir, la relación de dispersión fonónica, espectros de dispersión inelástica Raman y de absorción infrarroja a partir de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT).

## 4.2 Espectros fonónicos mediante DFPT

Otra excitación elemental en sólidos de importancia es el fonón, el cual puede estudiarse de forma *ab initio* a través de la DFPT, como hemos discutido en la sección 2.3. Los estudios de la DFPT requieren de una optimización geométrica de muy buena calidad para poder perturbar el sistema a partir de las posiciones de mínima energía dentro de la aproximación armónica. Iniciaremos nuestro estudio partiendo del caso cristalino.

- **Silicio cristalino**

Mediante la DFPT-LDA y el método de respuesta lineal, hemos calculado las relaciones de dispersión de los modos normales de vibración en c-Si, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.8 y se comparan con los datos experimentales medidos vía dispersión inelástica de neutrones [Kulda,1994].

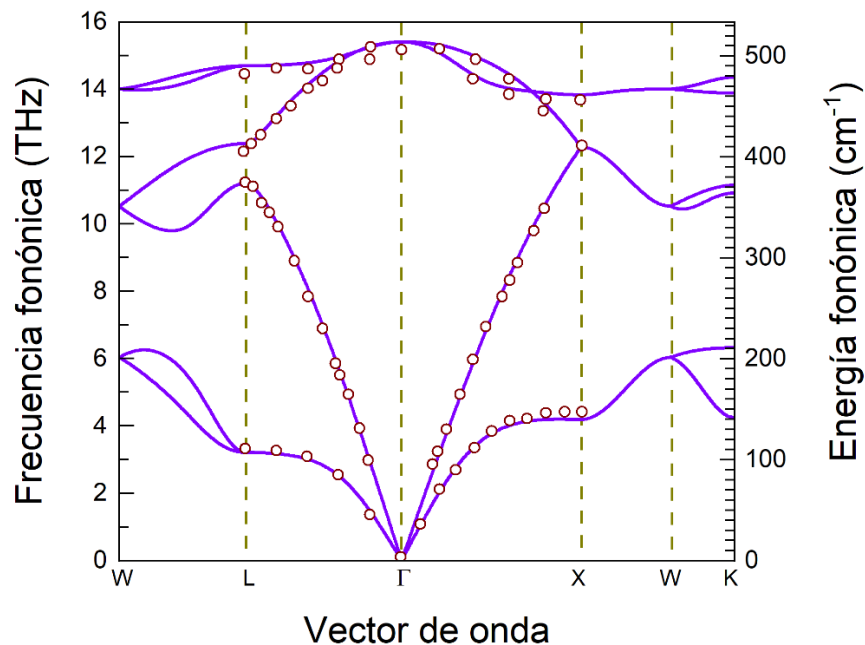


Figura 4.8 Relaciones de dispersión fonónica (líneas moradas) del c-Si vía DFPT-LDA en contraste con los datos experimentales (círculos rojos) por la dispersión inelástica de neutrones [Kulda,1994].

Nótese la excelente coincidencia entre la teoría *ab-initio* y los datos obtenidos mediante dispersión inelástica de neutrones la Figura 4.8, lo cual puede deberse a que la LDA promueve la correcta regla de suma para el agujero de intercambio-correlación conduciendo a mejores predicciones de propiedades ópticas [Bonder,2006].

En la Figura 4.9 se muestra la respuesta Raman del c-Si obtenida con DFPT-LDA (línea beige) en comparación con lo medido experimentalmente (puntos rojos) empleando un espectrómetro micro-Raman de la marca Optosky, modelo ATR8300AF con una fuente láser de 532 nm a temperatura ambiente.

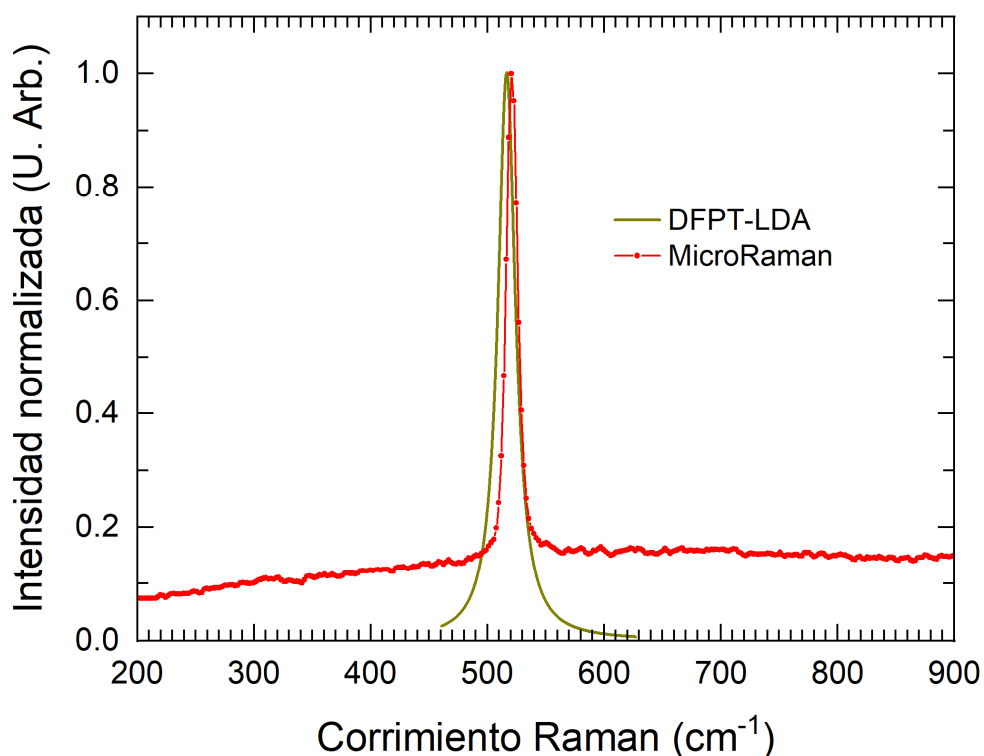


Figura 4.9 Espectro Raman de c-Si calculado vía DFPT-LDA (línea beige) en comparación con el experimental (puntos rojos) obtenido de MicroRaman Optosky ATR8300AF-532nm.

En la sección 3.3, hemos visto que los fonones con vectores de onda cercanos al punto gama son activos Raman, por lo que el c-Si presenta un único pico Raman debido a los modos ópticos en el punto gama, alrededor de  $517 \text{ cm}^{-1}$  en la Figura 4.8, el cual se encuentra muy cercano a lo reportado y medido en nuestro laboratorio de un único pico activo Raman en  $520 \text{ cm}^{-1}$  para c-Si. Es importante destacar que el c-Si no presenta modos activos infrarrojos en la aproximación de respuesta lineal, debido a la ausencia del momento dipolar eléctrico en los enlaces covalentes homopolares, tal como se mencionó en la sección 3.2. No obstante, hay otras maneras para la absorción infrarroja en semiconductores cristalinos homopolares [Fan,1956] [Wollack,2020].

- **Silicio poroso**

En este apartado se analizan los modos vibracionales en estructuras porosas presentadas en la Tabla 4.2. Como ejemplo, presentamos en la Figura 4.10 las bandas fonónicas de PSi32-1H con una porosidad de 2.6% obtenidas mediante DFPT-LDA. Nótese los nuevos modos vibracionales alrededor de 65 THz correspondientes a los átomos de hidrógeno, ya que tienen una masa 28 veces menor que la masa del silicio

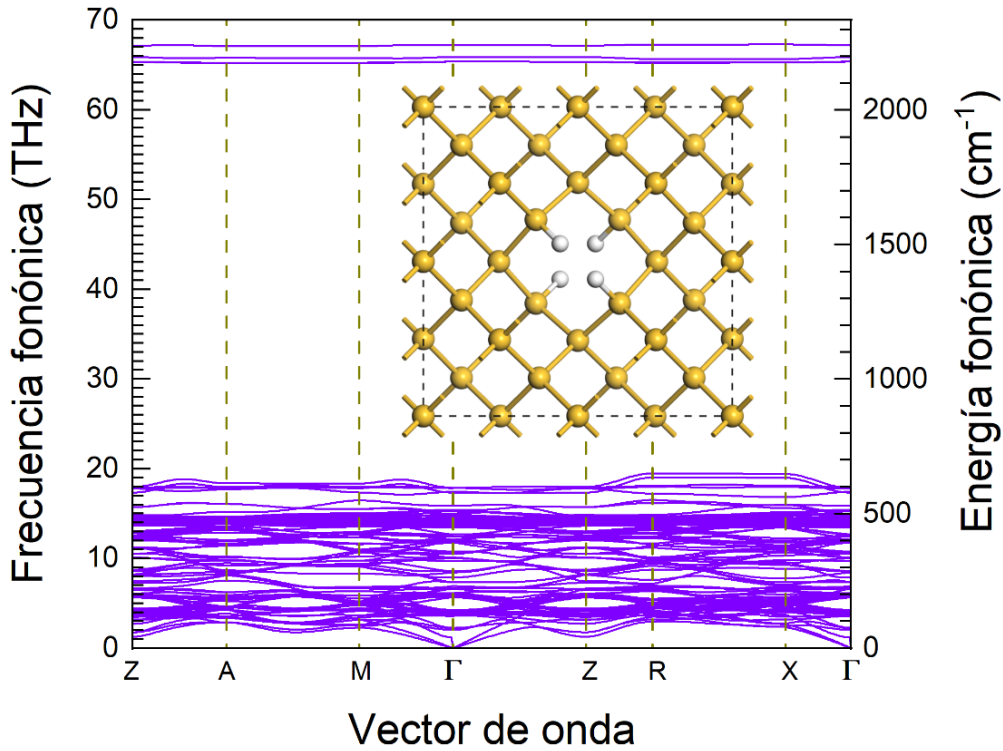


Figura 4.10 Relación de dispersión fonónica (líneas moradas) obtenidas con la DFPT-LDA para la estructura PSi32-1H mostrada en el recuadro.

La Figura 4.11 muestra el espectro Raman calculado mediante DFPT-LDA y la técnica de superceldas, la cual presenta un desdoblamiento artificial de la primera zona de Brillouin, hecho que incrementa significativamente el número de modos activos Raman en comparación con los resultados experimentales.

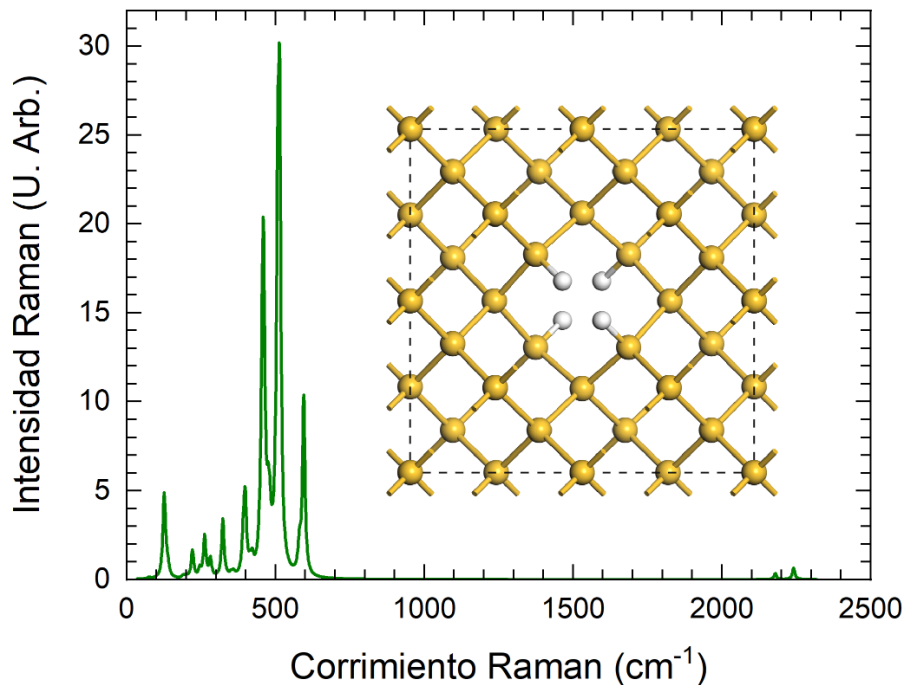


Figura 4.11 Espectro de dispersión inelástica Raman de PSi32-1H obtenido mediante DFPT-LDA a 300 K y con una excitación de 532 nm.



En la Figura 4.12 se muestra el espectro de absorción infrarroja (línea roja) y los modos vibracionales correspondientes a los picos principales de dicho espectro obtenidos a través de DFPT-LDA, donde los desplazamientos atómicos son representados por las flechas verdes. Existen dos modos vibracionales degenerados a  $2180\text{ cm}^{-1}$  y son mostrados en los recuadros derecho superior e inferior. Note que el pico en  $500\text{ cm}^{-1}$  se debe principalmente al movimiento de los átomos de silicio con una amplitud menor que la de los hidrógenos, ya que la masa atómica del silicio es veintiocho veces mayor que la del hidrógeno. Por otro lado, si comparamos el espectro Raman (Figura 4.11) con el de infrarrojo (Figura 4.12) se puede apreciar parcialmente la regla de mutua exclusión, es decir, el pico prominente Raman alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$  es poco activo en la absorción infrarroja, en cambio, el modo principal infrarrojo cercano a  $600\text{ cm}^{-1}$  es menos activo en el espectro Raman.

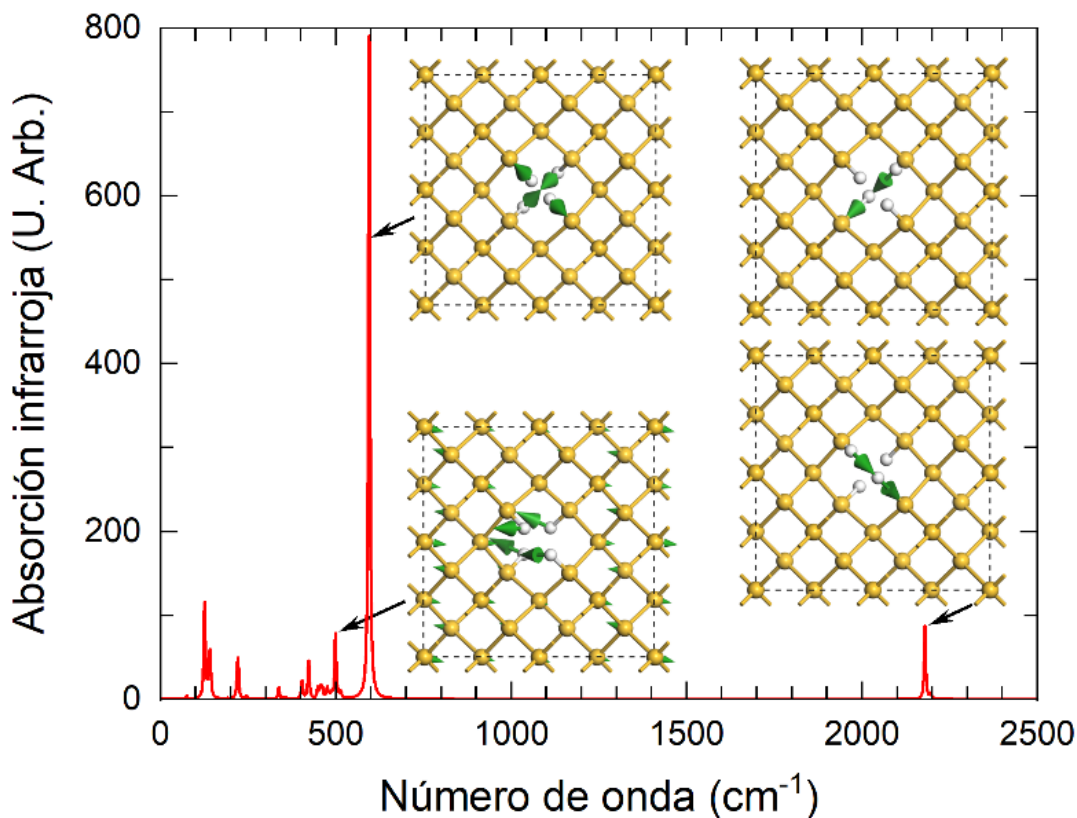


Figura 4.12 Espectro de absorción infrarroja (línea roja) obtenido por DFPT-LDA para PSi32-1H y los modos vibracionales con amplitudes locales indicadas a través de las flechas verdes, donde las esferas amarillas y blancas respectivamente representan a los átomos de silicio e hidrógeno.

Presentamos en las Figuras 4.13 los espectros de (a, c) dispersión inelástica Raman y de (b, d) absorción infrarroja para las estructuras (a, b) PSi32-4H y (c, d) PSi32-9H obtenidos vía DFPT-LDA tras una optimización geométrica usando el algoritmo BFGS y los parámetros de la Tabla 4.1, excepto por la energía de corte de  $720\text{ eV}$  por la presencia de los átomos de hidrógeno. Observe un crecimiento general de los picos alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$  en la absorción infrarroja, al incrementar la porosidad y el número de átomos de hidrógeno.

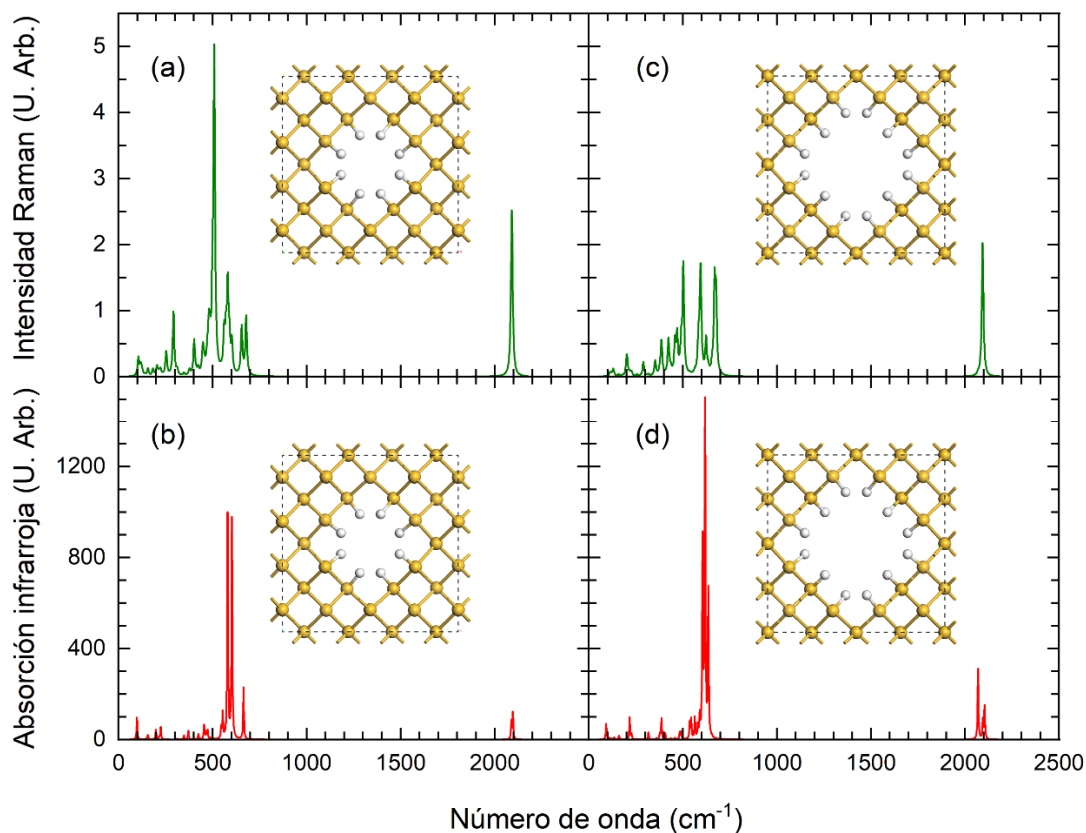


Figura 4.13 Espectros (a, c) Raman e (b, d) infrarrojo para (a, b) PSi32-4H y (c, d) PSi32-9H.

- **Proceso de oxidación**

A continuación, analizaremos los efectos de la oxidación en los espectros vibracionales de PSi. En la Figura 4.14 se presentan las bandas fonónicas para PSi32-9H+1O, donde se aprecia la banda alrededor de  $850\text{ cm}^{-1}$  debida al átomo de oxígeno (esfera roja).

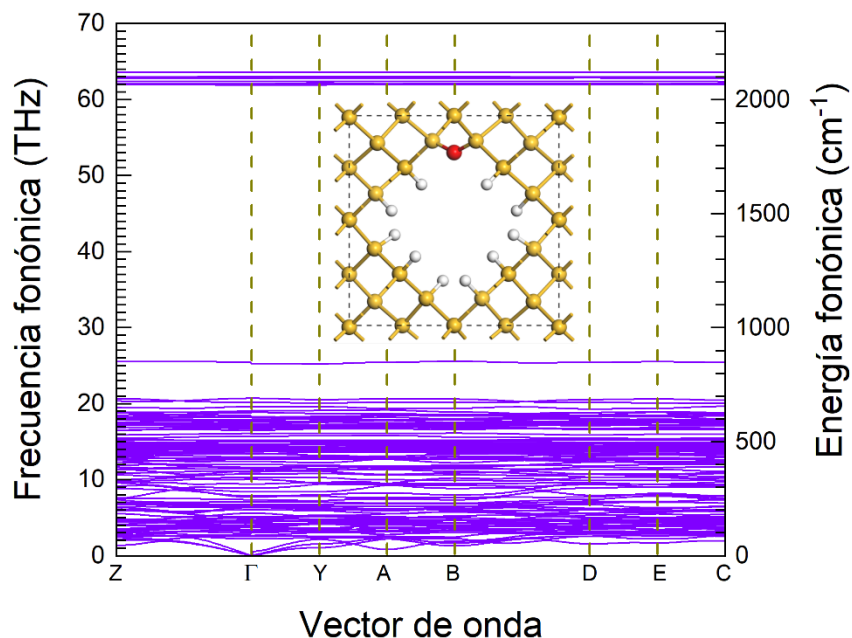


Figura 4.14 Relación de dispersión fonónica obtenida vía DFPT-LDA para PSi32-9H+1O (ver recuadro).

Los espectros de Raman e infrarrojo con diferente grado de oxidación son respectivamente presentados en las Figuras 4.15(a-d) y 4.16(a-d). Observe que los modos vibracionales debidos al oxígeno ( $850$  a  $900\text{ cm}^{-1}$ ) son poco activos Raman, pero altamente activos en la absorción infrarroja.

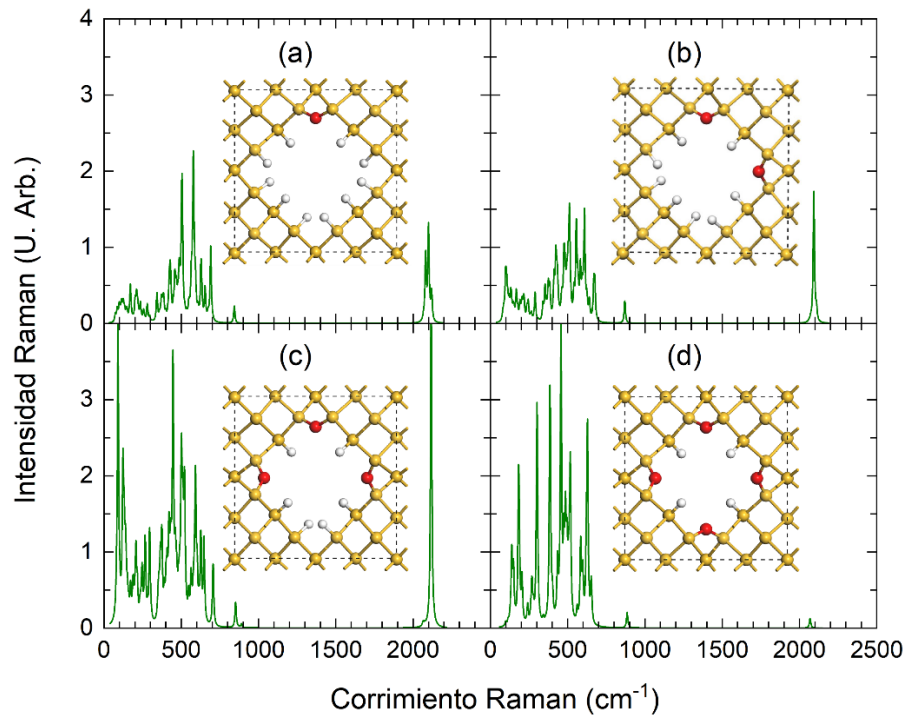


Figura 4.15 Espectros Raman calculados por medio de la DFPT-LDA a partir de la estructura PSi32-9H con (a) uno, (b) dos, (c) tres y (d) cuatro átomos de oxígeno (esferas rojas).

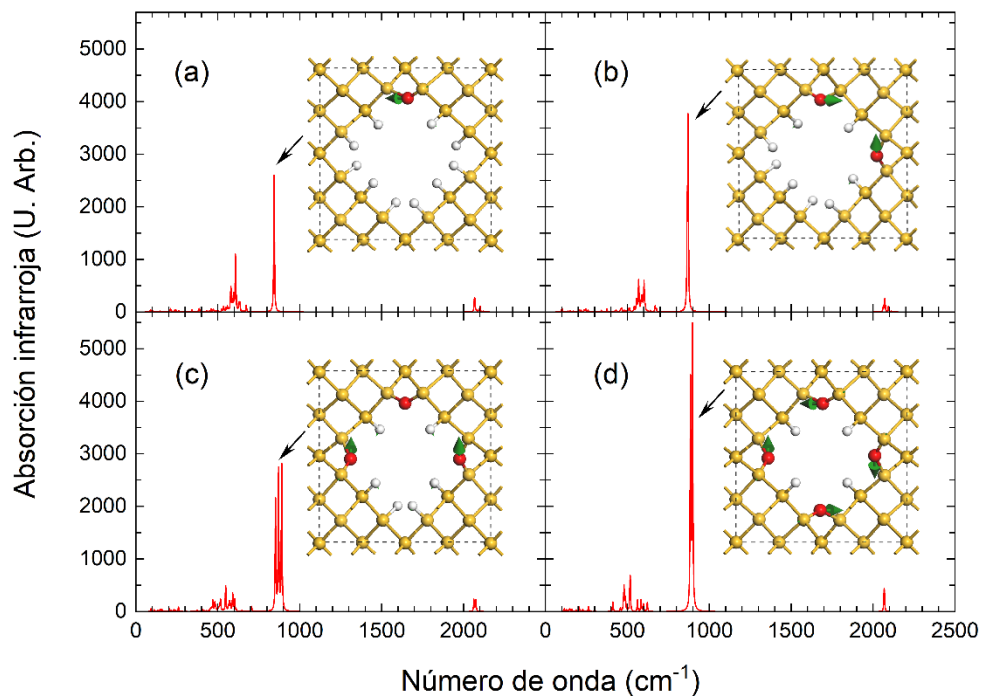


Figura 4.16 Espectros de absorción infrarroja obtenidos vía DFPT-LDA partiendo de la estructura PSi32-9H con (a) uno, (b) dos, (c) tres y (d) cuatro átomos de oxígeno (esferas rojas).

En resumen, la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) constituye una vía apropiada para el estudio de los modos vibracionales desde los primeros principios. Sin embargo, su adecuado funcionamiento requiere de una optimización geométrica profunda con un parámetro de convergencia más exigente que los sugeridos como ultrafino.

### 4.3 Espectroscopías Raman e infrarroja

En esta sección reportaremos los resultados de síntesis de silicio poroso (PSi) vía anodización electroquímica y su caracterización a través de dispersión inelástica Raman y absorción infrarroja, así como su comparación con los cálculos a primeros principios.

- **Síntesis de silicio poroso**

A partir de la oblea de silicio cristalino (c-Si) tipo *p* dopado por boro con resistividad eléctrica de 0.01-0.03  $\Omega$ -cm y orientación cristalina de [001], se remueve el óxido de silicio sometiendo la oblea en el ácido fluorhídrico (HF) durante treinta minutos. Posteriormente, se deposita una película de oro de un grosor aproximado de 300 nm usando un equipo de sputtering de marca Denton Vacuum, modelo Desk V. Dicha oblea se coloca en una celda de teflón con recirculación de electrolito, compuesto por HF y etanol con una proporción volumétrica de 1:2, la cual es esquemáticamente mostrada en el panel izquierdo de la Figura 4.17, mientras que su panel derecho presenta el arreglo experimental. Esta recirculación es importante para la remoción de burbujas generadas durante la anodización con el fin de lograr películas homogéneas de PSi.

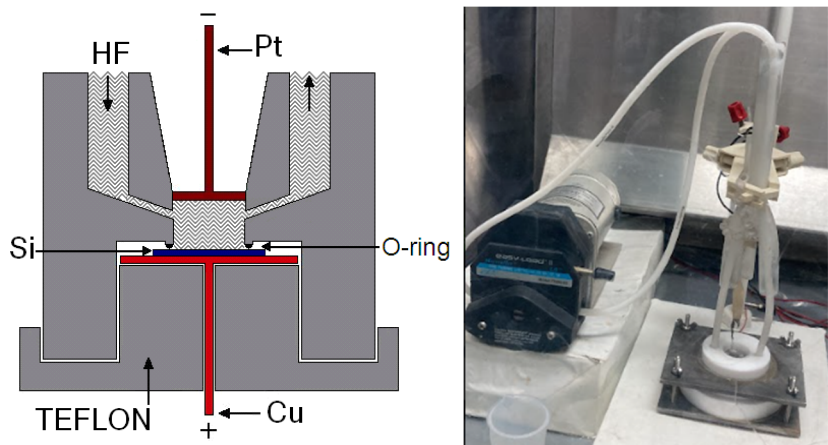


Figura 4.17 (Panel izquierdo) Representación esquemática de la celda de teflón para la obtención de PSi, extraído de la Ref. [Cisneros,2007]; (Panel derecho) Arreglo experimental de la recirculación del electrolito.

Para un estudio sistemático se preparó un total de diez muestras -cinco con y cinco sin sustrato de c-Si- variando cinco corrientes eléctricas, cuyos parámetros de síntesis y propiedades estructurales se encuentran en la Tabla 4.4. Cabe mencionar que los espesores de las películas de PSi se determinaron a partir de las muestras con sustrato cortadas en forma transversal a la película usando el microscopio óptico de marca Olympus, modelo BX51, mientras que la variación del peso de las muestras incluyendo sustrato antes y después del ataque químico se obtuvo empleando la microbalanza marca Mettler Toledo, modelo XP105DR. El ataque químico fue controlado por la computadora del laboratorio y para las muestras sin sustrato se aplicó una corriente de corte de 1100 mA al final del proceso de anodización.

Tabla 4.4 Propiedades de las muestras de PSi obtenidas vía anodización

Nombre	PSi45mA	PSi80mA	PSi115mA	PSi150mA	PSi185mA
Corriente (mA)	45	80	115	150	185
Tiempo (s)	400	400	400	400	400
Espesor ( $\mu\text{m}$ )	8.0	12.6	16.6	20.1	23.2
Diámetro (mm)	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4
Variación de peso (mg)	2.33	4.02	5.51	7.04	8.46
Porosidad volumétrica (%)	67.1	73.1	76.5	80.7	84.0
Período de oscilación ( $\text{cm}^{-1}$ )	325.4	219.6	196.9	180.4	174.3
Índice de refracción	1.92	1.81	1.53	1.38	1.24
Función dieléctrica	3.69	3.27	2.34	1.90	1.53
Porosidad óptica (%)	57.2	61.0	71.0	77.3	84.2

La porosidad volumétrica ( $P_V$ ) puede calcularse mediante

$$P_V = \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta W}{\rho_{c\text{-Si}} V}, \quad (4.2)$$

donde  $\Delta W$  es la variación de peso de las muestras antes y después de la anodización,  $\rho_{c\text{-Si}} = 2.33 \text{ g/cm}^3$  es la densidad del c-Si y  $V = \pi D^2 h/4$  es el volumen de la película de PSi siendo  $D$  el diámetro y  $h$  el espesor.

Por otro lado, la porosidad de las muestras también puede obtenerse a partir de mediciones ópticas, ya que la película de PSi produce oscilaciones en el espectro de transmisión, como se muestra en la Figura 4.18, cuya transmitancia ( $T$ ) para incidencia normal está dada por [Yeh,2005] [Palavicini,2018]

$$T = \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 = \frac{4}{4 \cos^2 \phi + (n_{\text{PSi}} + 1/n_{\text{PSi}}) \sin^2 \phi}, \quad (4.3)$$

donde  $\phi = 2\pi n_{\text{PSi}} h/\lambda$  y  $n_{\text{PSi}}$  es el índice de refracción de la película. Entonces, midiendo la periodicidad de dicha oscilación, podemos determinar  $n_{\text{PSi}}$  y su función dieléctrica correspondiente  $\epsilon_{\text{PSi}} = n_{\text{PSi}}^2$ . Además, usando el modelo de Bruggeman (3.52) y teniendo en cuenta que  $\epsilon_1 = \epsilon_{\text{aire}} = 1$  y  $\epsilon_2 = \epsilon_{c\text{-Si}} \approx 12$ , es posible calcular la fracción de llenado de aire en las muestras que es su porosidad, cuyos valores se presentan en la Tabla 4.4 como porosidad óptica.

#### • Espectroscopía infrarroja

Hemos preparado cinco muestras sin sustrato con diferentes porosidades específicamente para las mediciones de absorción infrarroja mediante transmitancia usando el espectrómetro FTIR de marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1. Los espectros de transmisión mostrados en la Figura 4.18 fueron obtenidos promediando veinte barridos con una resolución de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  usando la función de apodización de Happ-Genzel y sustrayendo el ruido de fondo.

Nótese la presencia de una oscilación regular en los cinco espectros, debida a las reflexiones de onda electromagnética en las interfaces aire-película-aire, así como la remarcada absorción infrarroja en los números de onda de 2100, 900, 600 y  $500 \text{ cm}^{-1}$  en los espectros de todas las muestras. Estos números de onda fueron predichos por el cálculo *ab-initio* presentado en la Figura 4.16.

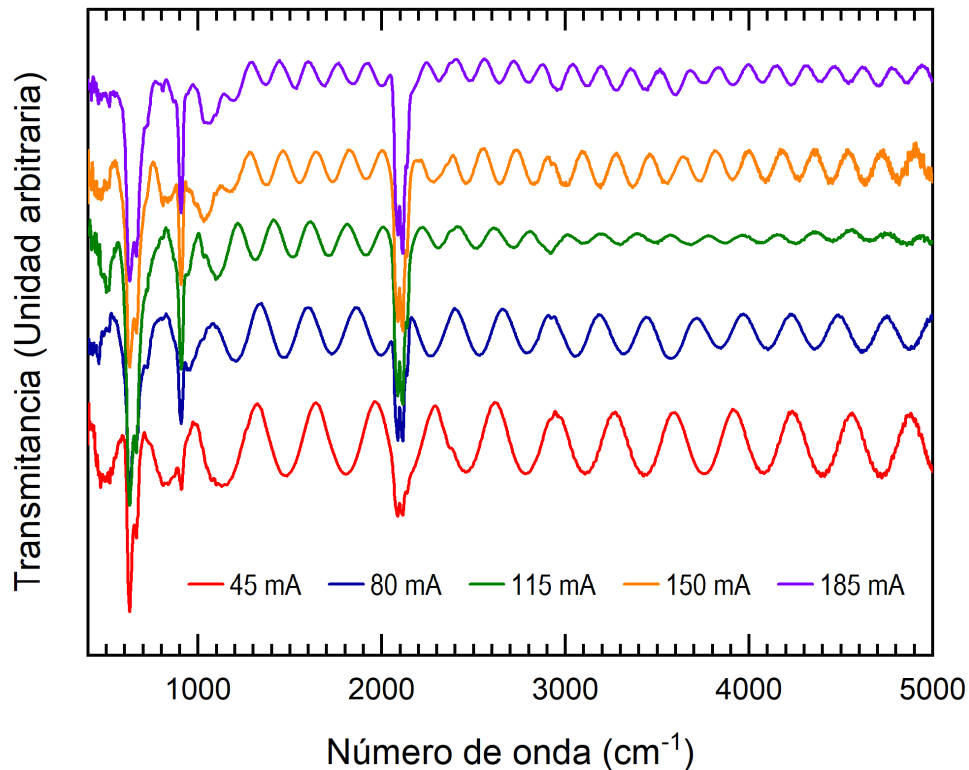


Figura 4.18 Espectros de absorción infrarroja medidos de cinco muestras de PSi sin sustrato obtenidas con corrientes de anodización de 45 (línea roja), 80 (línea azul), 115 (línea verde), 150 (línea naranja) y 185 (línea morada) mA.

### • Espectroscopía Raman

Para la medición de dispersión inelástica Raman utilizamos las cinco muestras de PSi con sustrato y un espectrómetro microRaman que consiste en una fuente láser de 532 nm con una potencia variable hasta 100 mW, un microscopio óptico de autoenfoque controlado por software y el espectrómetro Raman de la marca Optosky, modelo ATR8300AF mostrado en la Figura 4.19

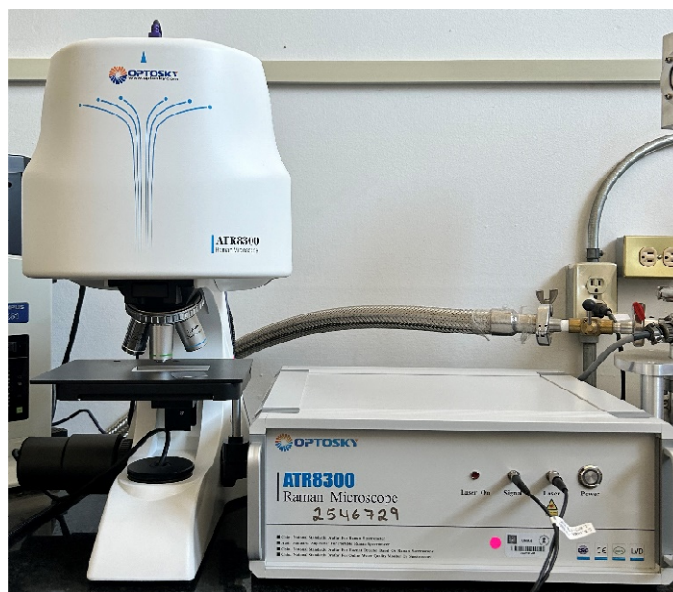


Figura 4.19 Espectrómetro microRaman de marca Optosky, modelo ATR8300AF.

En las Figuras 4.20(a) y 4.20(b) se muestran correspondientemente los espectros Raman de c-Si (línea azul) y PSi (línea roja), así como sus respectivos ruidos de fondo (líneas grises) obtenidos por el espectrómetro mediante el desenfoco del microscopio óptico. Los recuadros enseñan el procedimiento de medición tanto para el caso de c-Si enfocando al haz en la zona cristalina (periferia de la mancha circular), como para el caso de PSi guiando el haz hacia la zona porosa (círculo oscuro de la muestra).

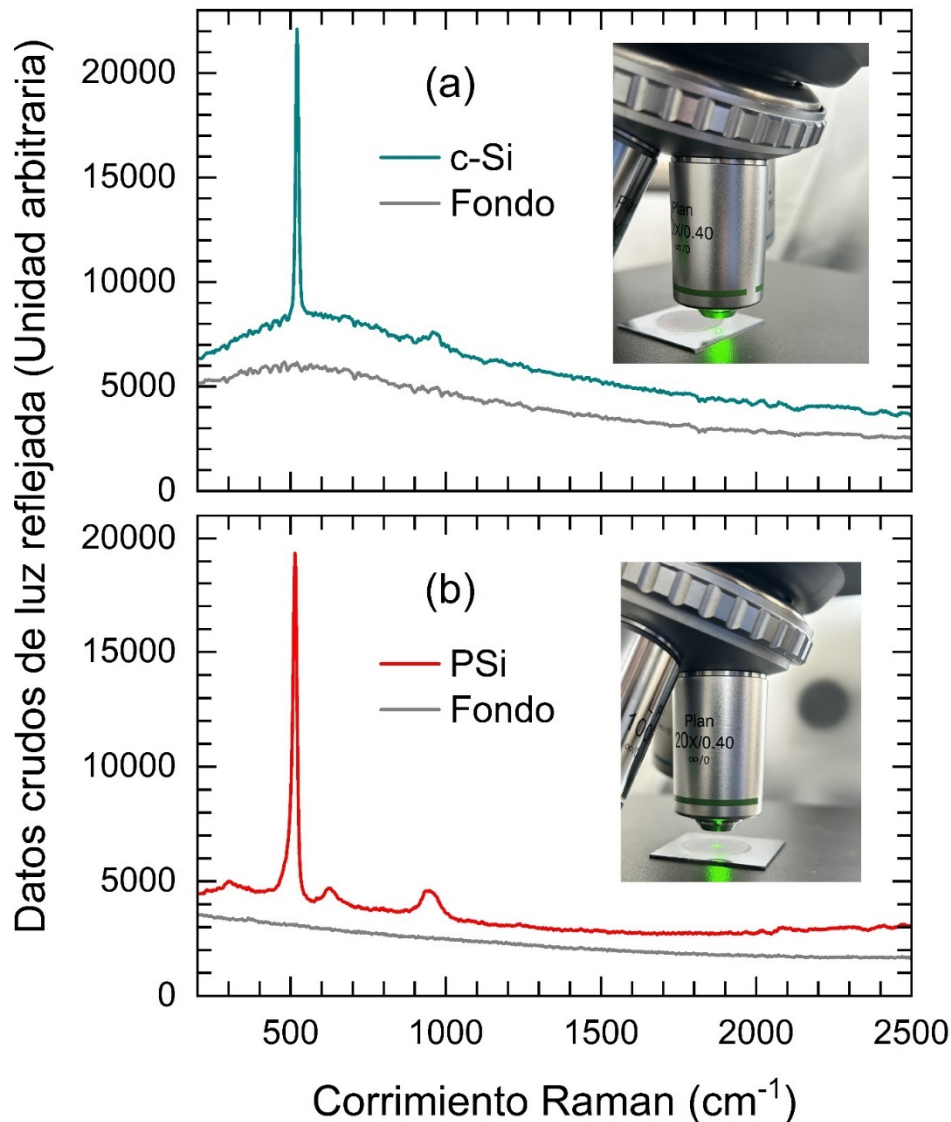


Figura 4.20 Espectros Raman en crudo de (a) c-Si (línea azul) y (b) PSi (línea roja), así como sus respectivos ruidos de fondo (líneas grises). Recuadros: Arreglo de medición para ambos casos.

La Figura 4.21 presenta la intensidad de la luz reflejada por dispersión inelástica Raman excitada con láser de 532 nm obtenida de las muestras de PSi con sustrato sintetizadas mediante anodización electroquímica con corrientes eléctricas de 45 (línea naranja), 80 (línea azul), 115 (línea magenta), 150 (línea verde) y 185 (línea roja) mA, en comparación con la del c-Si (línea turquesa). En su recuadro se muestra la magnificación del pico principal normalizado para cada muestra alrededor de  $510 \text{ cm}^{-1}$ , donde se aprecia un desplazamiento sistemático hacia baja energía conforme incrementa la porosidad.

Por otro lado, en la Figura 4.21 se observan modos activos Raman en 300, 620, 960 y  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , adicionales al principal ubicado entre  $514 \text{ y } 520 \text{ cm}^{-1}$ . Estos modos son previstos por la teoría *ab-initio*

(ver la Figura 4.15), excepto el de  $960\text{ cm}^{-1}$  pronosticado en  $843\text{ cm}^{-1}$  para el caso de un átomo de oxígeno y en  $885\text{ cm}^{-1}$  para el de cuatro oxígenos.

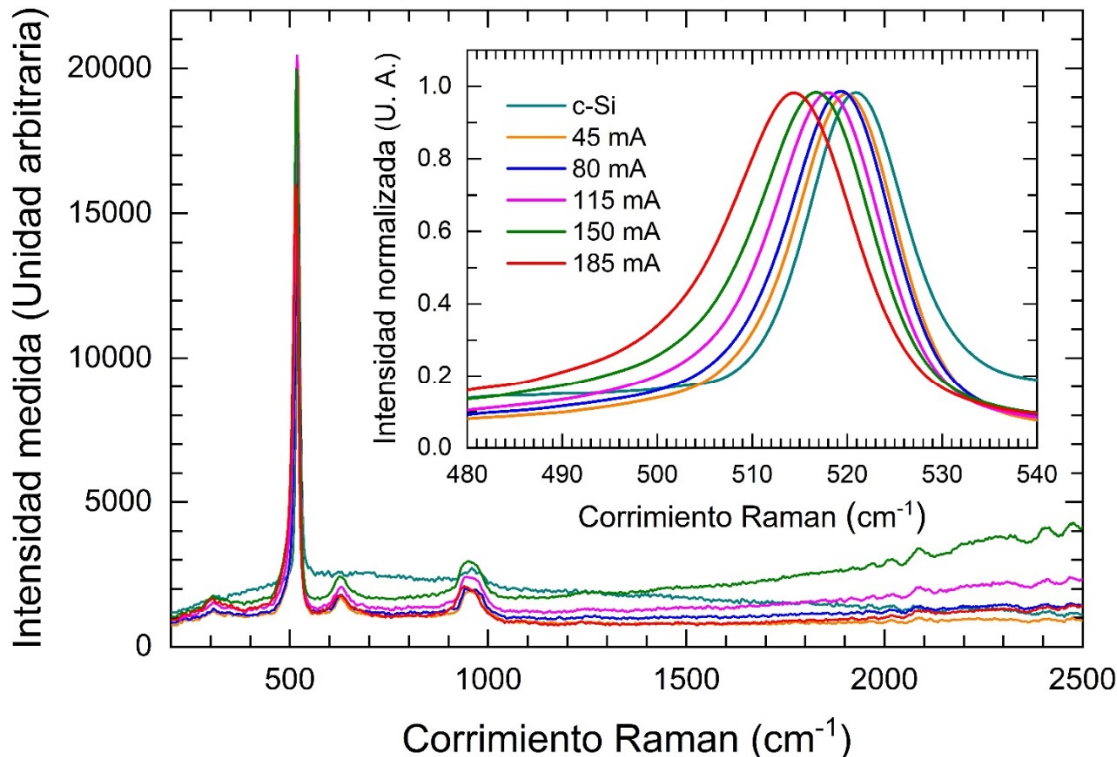
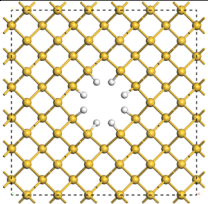
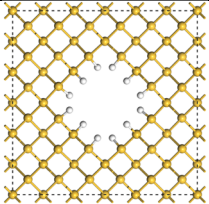
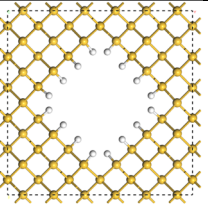
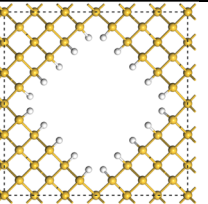


Figura 4.21 Espectros Raman de c-Si (turquesa), PSi45mA (naranja), PSi80mA (azul), PSi115mA (magenta), PSi150mA (verde) y PSi185mA (rojo). Recuadro: Amplificación de los espectros alrededor de  $510\text{ cm}^{-1}$ .

Existe evidencia experimental mediante isothermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  de que el diámetro promedio de los poros es aproximadamente  $10\text{ nm}$  para muestras de PSi vía anodización con una corriente de  $72.5\text{ mA}$  [Cisneros,2010]. Este diámetro es significativamente mayor en comparación con el de los poros modelados hasta este momento. Como un esfuerzo de acercarnos al diámetro realista, hemos realizado cálculos a primeros principios mediante superceldas de  $72$  átomos, las cuales permiten estudiar poros con diámetros hasta  $1.5\text{ nm}$ , como se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Modelo y propiedades de PSi mediante superceldas de  $72$  átomos

Nombre	PSi72-4H	PSi72-9H	PSi72-16H	PSi72-25H
Estructura				
No. de Si	68	63	56	47
No. de H	8	12	16	20
Porosidad (%)	5.15	11.90	21.42	33.72
$a = b$ (Å)	16.211	16.218	16.243	16.274
$c$ (Å)	5.404	5.406	5.414	5.425
Brecha energética (eV)	1.306	1.426	1.677	2.045



A partir de las superceldas de 72 átomos, hemos realizado los cálculos *ab-initio* de optimización geométrica mediante DFT-LDA con los parámetros de convergencia más allá del ultrafino, como se muestra en la Tabla 4.1, así como de los modos vibracionales y espectroscopías Raman e IR vía DFPT-LDA. Estos cálculos tienen un costo computacional de 200 horas por estructura en una estación de trabajo con 24 núcleos o cores tipo Xeon de cuarta generación. Los resultados de dicho cálculo se muestran en la Figura 4.22.

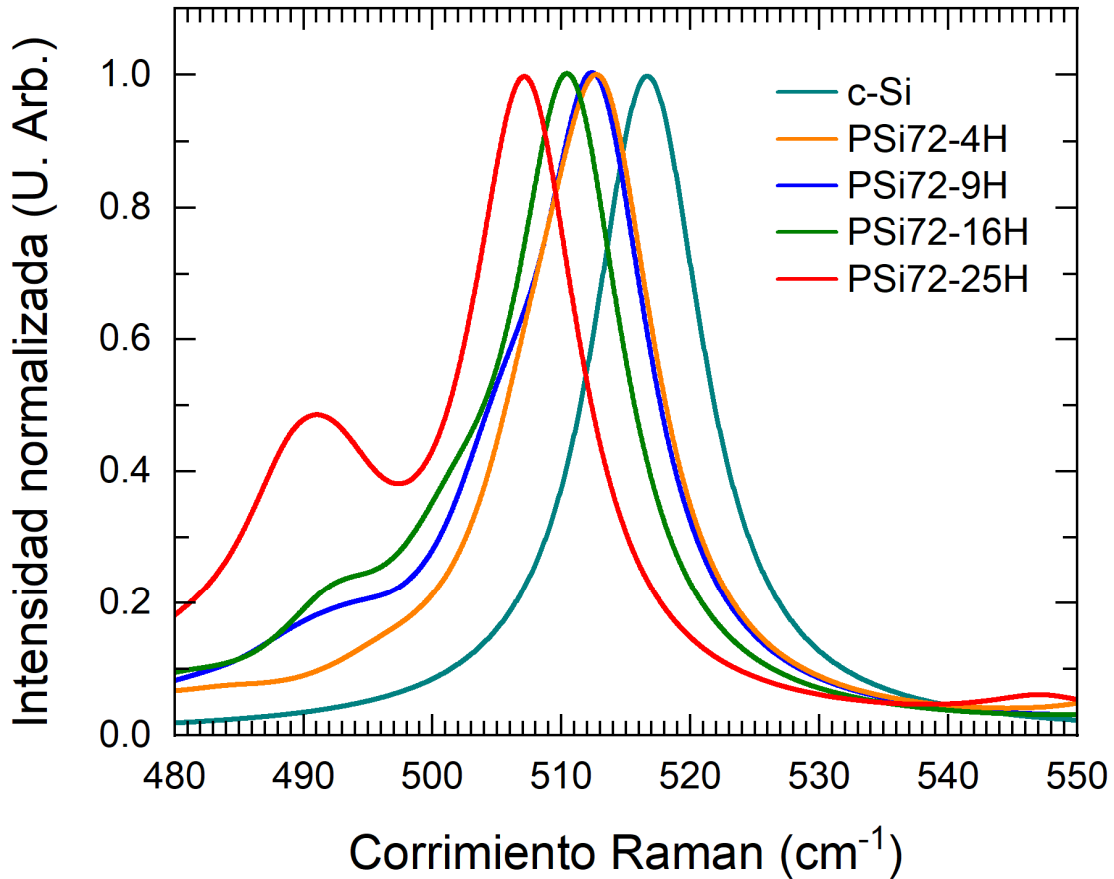


Figura 4.22 Espectros normalizados de la respuesta Raman obtenidos vía DFPT-LDA para las estructuras de la Tabla 4.5 en comparación con el del c-Si.

Aprecie en la Figura 4.22 el desplazamiento sistemático del pico principal Raman alrededor de 520  $\text{cm}^{-1}$  hacia bajas frecuencias al incrementar la porosidad, lo cual es consistente con la medición experimental reportada en la Figura 4.21. Una explicación cualitativa de este desplazamiento hacia bajas frecuencias puede basarse en el hecho de que la respuesta Raman se relaciona con la coherencia de modos vibracionales de largo alcance y la presencia de los poros reduce la constante de fuerza restauradora efectiva entre átomos lejanos, en consecuencia, el modo activo Raman principal disminuye su frecuencia.

Por último, en la Figura 4.22 también se observa el crecimiento de un pico alrededor de 490  $\text{cm}^{-1}$ , el cual puede deberse al modelo de superceldas donde la periodicidad artificial introduce dobleces ficticios de la primera zona de Brillouin incrementando el número de modos vibracionales en el punto gamma.

# Conclusiones

A lo largo de esta tesis hemos estudiado las espectroscopías Raman e infrarroja en silicio poroso (PSi) mediante la teoría cuántica de sólidos a primeros principios empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT), así como la síntesis de PSi vía anodización electroquímica y su caracterización por medio de las mencionadas espectroscopías. Las principales conclusiones pueden resumirse como sigue.

En primer término, nuestros resultados *ab-initio* predicen una expansión estructural del PSi pasivado con átomos de hidrógeno en concordancia con lo reportado experimentalmente. Asimismo, dichos resultados revelan una brecha energética del PSi creciente con la porosidad debido al confinamiento cuántico ocurrido en el esqueleto que puede describirse mediante un pozo de potencial infinito, y además pasa de ser indirecta a casi directa dada la reducción del tamaño de la primera zona de Brillouin al incrementar el tamaño de la supercelda.

En forma paralela, los resultados obtenidos de la DFPT-LDA pronostican relaciones de dispersión fonónicas de c-Si extremadamente cercanas a lo reportado en la literatura. Además, los modos normales de vibración correspondientes al PSi pasivado con hidrógeno se encuentran en frecuencias cercanas a 600 y 2100  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que se prevé para el PSi oxidado los modos vibracionales del tipo estiramiento asimétrico de oxígeno adicionales en frecuencias alrededores de 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Por otro lado, hemos elaborado muestras de PSi mediante anodización electroquímica variando la densidad de corriente aplicada, cuyas porosidades medidas vía gravimetría presentan una buena coincidencia con la obtenida vía espectroscopía. Adicionalmente, la DFPT-LDA predice un solo modo activo Raman en c-Si alrededor de 520  $\text{cm}^{-1}$  que es confirmado en nuestro espectrómetro micro-Raman. Así mismo, para el PSi, el cálculo *ab-initio* basado en superceldas de 72 átomos anuncia un desplazamiento del pico principal Raman hacia bajas frecuencias al aumentar la porosidad, lo cual fue revalidado por la espectroscopía Raman en muestras de PSi sintetizadas con diferentes corrientes eléctricas. En tanto que la espectroscopía infrarroja confirma los tres modos vibracionales ubicados alrededor de 600, 900 y 2100  $\text{cm}^{-1}$  predichos por los cálculos a primeros principios.

En resumen, la DFT y DFPT parecen ser una vía apropiada para la predicción *ab-initio* de espectroscopías Raman e infrarroja. Sin embargo, los códigos de DFPT implementados en diferentes softwares son generalmente inestables, produciendo frecuencias imaginarias en estructuras frágiles o PSi con alta porosidad. Recientemente, se ha reportado una alternativa para la eliminación de dichas frecuencias imaginarias mediante la anarmonicidad [Zhao,2020]. En otro orden de cosas, los espectros obtenidos en PSi revelan una presencia parcial del principio de mutua exclusión entre espectroscopías Raman e infrarroja, ya que nuestras muestras no presentan un centro de inversión requerido por dicho principio.

Por último, quisiera comentar que me llena de satisfacción haber realizado un estudio teórico-experimental y obtener resultados consistentes.

# Bibliografía

- [Aarons,2011] J. Aarons. A New CASTEP and ONETEP Geometry Optimiser, [hector.ac.uk/cse/distributedcse/reports/castep-geom/castep-geom/HTML/dCSE\\_project.html](http://hector.ac.uk/cse/distributedcse/reports/castep-geom/castep-geom/HTML/dCSE_project.html) (2011).
- [Adamo,1998] C. Adamo y V. Barone, Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW model, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [Arcos,2017] M. R. Arcos y C. Wang, Fluorine etching in porous silicon: An ab-initio molecular dynamics study. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, 172-177 (2017)
- [Arfken,2005] G. B. Arfken y H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6th Ed. (Elsevier, 2005) p. 459.
- [Atkins,2005] P. Atkins y J. de Paula, *Physical Chemistry*. 8th Ed. (Oxford University Press, 2005) p.393.
- [Atkins,2018] P. Atkins y J. de Paula, *Physical Chemistry*, 11th Ed. (Oxford University Press, 2018) p.393.
- [Authier,2014] A. Authier y G. Chapuis, *A Little Dictionary of Crystallography* (International Union of Crystallography, 2014).
- [Baroni,2001] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso y P. Giannozzi, Phonons Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515-562 (2001).
- [Barreto,2019] O. I. Barreto Quintanar, *Localización y Transporte de Fonones en Nanoestructuras Aperiódicas*, Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM (TESIUNAM, 2019) p. 13-15.
- [Barzilai,1988] J. Barzilai y J. M. Borwein. 2-Point step size gradient methods, *IMA J. Numer. Anal.* **8**, 141-148 (1988).
- [Becke,1986] A. D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986)
- [Becke,1988] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [Becke,1993] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density functional theories, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [Bisi,2000] O. Bisi, S. Ossicini y L. Pavesi, Porous Silicon: A Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectrics, *Surface Science Reports* **38**, 1-126 (2000).
- [Bonder,2006] Y. Bonder y C. Wang, A First-principles Model of Birefringent Porous Silicon, *J. Appl. Phys.* **100**, 044319 (5pp) (2006).
- [Bruggeman,1935] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Annalen der Physik* **24**, 636-664 (1935).
- [Callaway,1974] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* (Academic Press, 1974) pp. 1-10.
- [Canham,1990] L. T. Canham, Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046-1048 (1990).
- [Canham,1997] L. T. Canham, *Properties of Porous Silicon* (The Institution of Electrical Engineers, 1997) p. 85.

- [Canham,2018] L. T. Canham (Ed.), *Handbook of Porous Silicon*, 2nd Ed. (Springer, 2018).
- [Ceperley,1980] D. M. Ceperley y B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566-569 (1980).
- [Charmard,2001] V. Chamard, C. Pichat y G. Dolino, Formation of Porous Silicon: An in situ Investigation with High-Resolution X-ray Diffraction, *Eur. Phys. J. B* **21**, 185-190 (2001).
- [Chen,2020] J. Chen, Z. Xu y Y. Chen, *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals* (Central South University Press, 2020) p. 1
- [Christophersen,2001] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jäger, W. Jäger y H. Föll, Crystal Orientation Dependence and Anisotropic Properties of Macropore Formation of p and n-type Silicon, *J. Electrochem. Soc.* **148**, E267 (2001).
- [Cisneros,2007] R. Cisneros, C. Ramírez y C. Wang, Ellipsometry and ab initio Approaches to the Refractive Index of Porous Silicon, *J. Phys.: Condensed Matter* **19**, 395010 (9pp) (2007).
- [Cisneros,2010] R. Cisneros, H. Pfeiffer y C. Wang, Oxygen Absorption in Free-Standing Porous Silicon: A Structural, Optical and Kinetic Analysis, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 686-691(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, First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005).
- [Coblentz Society,2018] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7647010&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>
- [Del Sole,1993] R. Del Sole y R. Girlanda, Optical properties of semiconductors within the independent quasiparticle approximation, *Phys. Rev. B* **48**, 11789-11795 (1993).
- [Economou,2006] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, 3rd Ed. (Springer, 2006) p. 89.
- [Fan,1956] H. Y. Fan, Infra-red Absorption in Semiconductors, *Rep. Prog. Phys.* **19**, 107-155 (1956).
- [Feynman,1939] R. P. Feynman, Forces in Molecules, *Phys. Rev.* **56**, 340-343 (1939).
- [Goldstein,2001] H. Goldstein, C. P. Poole y J. L. Safko, *Classical Mechanics*, 3rd Ed. (Addison Wesley, 2001) p. 368-375
- [Goryachev,2000] D. N. Goryachev, L. V. Belyakov y O. M. Sreseli, On the mechanism of porous silicon formation, *Semiconductors* **34**, 1090-1093 (2000).
- [Hamann,1979] D. H. Hamann, M. Schlüter y C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494-1497 (1979).
- [Hellmann,1937] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Franz Deuticke, 1937) y su reimpresión por Springer en 2015.
- [Hohenberg,1964] P. Hohenberg y W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136**, 864-871 (1954).
- [Hollas,2004] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4th Ed. (John Wiley & Sons, 2004) pp. 1-2, 173.
- [Hybertsen,1986] M. S. Hybertsen y S. G. Louie, Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies, *Phys. Rev. B* **34**, 5390-5413 (1986).
- [Kittel,2005] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition (John Wiley & Sons, New York, 2005) pp. 95-98, 141, 167.
- [Kohn,1965] W. Kohn y L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

- [Langreth,1983] D. C. Langreth y M. J. Mehl, Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1809-1834 (1983).
- [Lehmann,1991] V. Lehmann and U. Gösele, Porous silicon formation: A quantum wire effect, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856-858 (1991).
- [Lehmann,2002] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon* (Wiley-VCH, 2002) p. 117.
- [Levy,1989] M. Levy, Asymptotic Coordinate Scaling Bound for Exchange-Correlation Energy in Density-Functional Theory, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 617-619 (1989).
- [Jones,2015] R. O. Jones, Density Functional Theory: Its Origins, Rise to Prominence, and Future, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 897-923 (2015).
- [Parr,1994] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press,1994) pp. 8, 52-53, 275.
- [Palavicini,2018] A. Palavicini y C. Wang, Ab-initio determination of porous silicon refractive index confirmed by infrared transmittance measurements of an omnidirectional multilayer reflector, *Appl. Phys. B* **124**, 65 (8pp) (2018).
- [Perdew,1981] J. P. Perdew y A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [Perdew,1986a] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous gas, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986)
- [Perdew,1986b] J. P. Perdew y Y. Wang, Accurate and simple density functional for the electronic Exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [Perdew,1992] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh y C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* **46**, 6671-6687 (1992).
- [Perdew,1996] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [Pfrommer,1997] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie y M. L. Cohen, Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton-Method, *J. Comput. Phys.* **131**, 233-240 (1997).
- [Phillips,1959] J. C. Phillips y L. Kleinman, Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [Probert,2003] M. I. J. Probert, Improved algorithm for geometry optimization using damped molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* **191**, 130-146 (2003).
- [Ratcliff,2017] L. E. Ratcliff, S. Mohr, G. Huhs, T. Deutsch, M. Masella y L. Genovese, Challenges in large scale quantum mechanical calculations, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **7** (1), e1290 (2017).
- [Sakoda,2004] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, 2nd Ed. (Springer, 2004) p 5-7
- [Segall,2002] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clarck y M.C Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 2717 (2002).
- [Smith,1873] W. Smith, Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current, *Nature* **7**, 303 (1873).
- [Sousa,2007] S. F. Sousa, P. A. Fernandes y M. J. Ramos, General Performance of Density Functionals, *J. Phys. Chem. A.* **111**, 1043 (2007).
- [Sutton,1993] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Oxford University Press, 1993) p. 61.

- [Troullier,1991] N. Troullier y J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [Uhlir,1965] A. Uhlir. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *Bell Labs Technical Journal* **35** (2), 333-347 (1956).
- [Wollack,2020] E. J. Wollack, G. Cataldo, K. H. Miller y M. A. Quijada, Infrared properties of high-purity silicon, *Optics Letters* **45** (17), 4935-4938 (2020).
- [Yeh,2005] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media* (J. Wiley & Sons, 2005) pp. 102-110.
- [Zhao,2020] Y. Zhao, C. Lian, S. Zeng, Z. Dai, S. Meng y J. Ni, Anomalous electronic and thermoelectric transport properties in cubic  $\text{Rb}_3\text{AuO}$  antiperovskite, *Phys. Rev. B* **102**, 094314 (13pp) (2020).