



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio *ab initio* de Silicio Poroso
Birrefringente

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

YURI BONDER GRIMBERG



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTOR DE TESIS: DR. CHUMIN WANG CHEN

2004





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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
 "Estudio ab initio de silicio poroso birrefringente"

realizado por Bonder Grimberg Yuri

con número de cuenta 40004307-4 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
 Propietario

Dr. Chumin Wang Chen

Propietario

Dr. Rubén Santamaría Ortiz

Propietario

Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

Suplente

Dra. Vicenta Sánchez Morales

Suplente

Dr. Gerardo García Naumis

Consejo Departamental de Física

M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ
 Coordinadora de Licenciatura



A mis padres:
Jorge y Dina,

a mis hermanos:
Irit y Ariel,

y a Pola

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Chumin Wang Chen por haber dirigido y revisado este trabajo de tesis, por el apoyo que me ha brindado para tener las mejores condiciones como estudiante, por sus enseñanzas y, de forma muy especial, por su amistad.

A los profesores que integran el jurado: Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente, Dr. Rubén Santamaría Ortiz, Dr. Gerardo García Naumis y Dra. Vicenta Sánchez Morales, por sus valiosos comentarios que contribuyeron a mejorar el trabajo escrito y a ampliar mi perspectiva sobre el tema.

A la Secretaría de Desarrollo Institucional por la beca que me otorgaron dentro del Programa de Becas para la Elaboración de Tesis de Licenciatura en Proyectos de Investigación (Probeta).

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por todas las facilidades y el buen trato que me dieron durante mi estancia, así como por la beca que recibí dentro del Programa de Becas para Tesis de Licenciatura del IIM 2004.

Al CONACYT y a la DGAPA por el apoyo recibido a través de los proyectos CONACYT-41492F y DGAPA-IN122704, respectivamente.

A Cesar Díaz Torrejón por el soporte técnico en cuestiones de cómputo.

También quiero aprovechar la oportunidad para agradecer a Fernando, Samuel, Rocío, Alejandro y Rodolfo por su incondicional apoyo y amistad.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	3
INTRODUCCIÓN	5
CAPÍTULO 1. SEMICONDUCTORES	8
1.1. Teoría de bandas	8
1.2. Masa efectiva	9
1.3. Semiconductores dopados	11
1.4. El semiconductor por excelencia	12
CAPÍTULO 2. SILICIO POROSO	14
2.1. Proceso de síntesis	14
2.2. Estructura microscópica	15
2.3. Propiedades ópticas	17
2.4. Confinamiento cuántico	18
CAPÍTULO 3. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	22
3.1. Aproximación adiabática	24
3.2. Energía electrónica mediante la DFT	24
3.2.1. La aproximación de Hartree-Fock	25
3.2.2. Los teoremas de Hohenberg y Kohn	26
3.2.3. El método de Kohn y Sham	29
3.2.4. La aproximación de densidad local	31
3.3. Modelo de superceldas	33
3.4. La aproximación del pseudopotencial	36
CAPÍTULO 4. EL CÓDIGO CASTEP	38
4.1. Algoritmo del código	38
4.2. Parámetros importantes	39
4.3. Propiedades del estado base	41
4.3.1. Configuración de mínima energía	41
4.3.2. Estructura de bandas electrónicas	41
4.3.3. Teoría de la respuesta óptica	42
4.4. Cálculos del silicio cristalino	43
CAPÍTULO 5. SILICIO POROSO BIRREFRINGENTE	45
5.1. Modelando la anisotropía	45
5.2. Resultados	46

5.2.1. Configuración del estado base	47
5.2.2. Bandas electrónicas	47
5.2.3. Respuesta óptica	48
CONCLUSIONES	53

RESUMEN

El silicio poroso es un material nanoestructurado que ha sido ampliamente estudiado por ser eficientemente foto- y electro-luminiscente dentro del espectro visible a temperatura ambiente y que se obtiene por medio de la anodización electroquímica de obleas de silicio. Además, la compatibilidad del silicio poroso con la electrónica y los tejidos vivos, así como la facilidad con la que se sintetiza, sugiere que tendrá una enorme cantidad de aplicaciones. Recientemente se ha demostrado que usando obleas de silicio cristalino altamente dopadas tipo p cuyo plano superficial es (110) se obtienen muestras de silicio poroso cuyas propiedades ópticas muestran una anisotropía debida a la posición preferencial de los poros en las direcciones [100] y [010]. A este material se le conoce como silicio poroso birrefringente y podría utilizarse para crear sensores cuya anisotropía óptica sea sensible a pequeñas porciones de gases, así como para desarrollar dispositivos ópticos dependientes de la polarización.

Por otro lado, en los últimos años se han desarrollado métodos a primeros principios, también llamados *ab initio*, capaces de predecir la energía y otras propiedades de materiales en su estado base con bastante precisión. En particular, la teoría del funcional de la densidad (DFT) basada en la aproximación local de la densidad (LDA) ha mostrado ser un método sumamente confiable para estimar dichas propiedades. En este trabajo se realiza un estudio a primeros principios de silicio poroso birrefringente mediante la DFT-LDA y el pseudopotencial de Troullier-Martins, a través del paquete computacional CASTEP.

Primeramente, se calcula la estructura de bandas electrónicas y varias propiedades ópticas del silicio cristalino hasta ajustar algunos parámetros con datos experimentales obteniéndose, al incluir un operador tijeras de 0.7 eV, una brecha energética indirecta cuyo ancho es 1.1 eV y propiedades ópticas que concuerdan con datos experimentales.

Para modelar el silicio poroso birrefringente se parte de una supercelda de 32 átomos de silicio cristalino con orientación (110), se remueven columnas de ocho átomos en las direcciones [100] y [010] formando poros elípticos y se saturan los enlaces libres con átomos de hidrógeno. Posteriormente, se buscan las configuraciones de mínima energía de la celda unitaria con la cual se calculan la estructura de bandas electrónicas y algunas propiedades ópticas para luz incidente con distintas polarizaciones.

Durante la relajación geométrica se encuentra que las celdas unitarias de silicio poroso birrefringente se expanden en la dirección normal a la superficie. Este fenómeno también se detecta en los experimentos hechos con silicio poroso cuyos poros son paralelos a la dirección de crecimiento de las celdas unitarias.

La estructura de bandas electrónicas calculada para el silicio poroso birrefringente incrementa el ancho de su brecha prohibida respecto a la del silicio cristalino, además, dicha brecha se vuelve prácticamente directa. Este mismo comportamiento se ha

observado experimentalmente en muestras de silicio poroso y es de suma importancia para que presente una foto- o electro-luminiscencia en el visible.

Los cálculos de las propiedades ópticas muestran una anisotropía para distintas polarizaciones de la luz. En particular, se analiza el comportamiento de la parte real del índice de refracción y el coeficiente de absorción para luz incidente normal a la superficie (110) polarizada en las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[001]$. Se muestra que los cálculos de las propiedades ópticas concuerdan con datos experimentales, a pesar de que dichos datos corresponden a muestras con porosidades y morfologías diferentes. También, se hace un análisis de la parte real del índice de refracción para distintas polarizaciones de la luz incidente donde se nota que los valores mínimos de dicha magnitud física están relacionados con la morfología de los poros.

Finalmente, se dan posibles interpretaciones de las conclusiones obtenidas durante este estudio de silicio poroso birrefringente.

INTRODUCCIÓN

Los avances en la ciencia y la tecnología han vuelto factible el diseño, teórico y experimental, de materiales novedosos capaces de soportar condiciones extremas y de cumplir funciones que antes de su existencia ni siquiera habían sido imaginadas. A su vez, los adelantos científicos y tecnológicos requieren de la existencia de materiales adecuados. Por ejemplo: la construcción de naves espaciales fue posible gracias al desarrollo de materiales ligeros que resisten enormes fuerzas a temperaturas muy elevadas. Por esas razones, el descubrimiento de nuevos materiales nos permite tener una mejor calidad de vida y nos abre la posibilidad de alcanzar un mayor desarrollo.

En particular, la electrónica a escala de micrómetros y más recientemente de nanómetros, constituye una parte fundamental de la tecnología moderna y su creciente importancia se debe al estudio y desarrollo de un tipo de materiales muy peculiar: los semiconductores. Éstos, como su nombre lo indica, tienen una conductividad intermedia entre los conductores y los aislantes, además sus propiedades se manipulan fácilmente al doparlos con una pequeña cantidad de impurezas. Dentro de la amplia gama de semiconductores existentes, el silicio es, sin lugar a dudas, el semiconductor más conocido y utilizado en la actualidad y está presente en la mayoría de los aparatos electrónicos que nos rodean.

Por otra parte, el tamaño de los materiales puede modificar drásticamente sus propiedades cuando se encuentran en la escala nanométrica debido a que los portadores de carga están confinados en espacios reducidos y además la proporción de átomos superficiales aumenta considerablemente. A estas nuevas estructuras se les conoce como nanomateriales e incluyen películas ultradelgadas, nanotubos, puntos y alambres cuánticos, entre otros [1]. Actualmente se están desarrollando sistemas macroscópicos compuestos por nanoestructuras en los que se busca que muestren un fuerte comportamiento cuántico, este es el caso del silicio poroso.

El silicio poroso se obtiene por medio de la anodización electroquímica de obleas de silicio cristalino y es un material formado por alambres cuánticos interconectados y que, a diferencia del silicio cristalino, tiene una alta foto- y electro-luminiscencia en el visible a temperatura ambiente [2]. La foto- y electro-luminiscencia son fenómenos luminiscentes en los cuales la energía activadora es, respectivamente, fotónica y electrónica. En particular, en los materiales fotoluminiscentes, la luz es absorbida durante un tiempo significativo y la emisión posterior posee una longitud de onda notablemente menor a la frecuencia de la energía activadora. Por dicho comportamiento peculiar, este material podría ser utilizado para fabricar dispositivos ópticos complejos. Además, debido a que el silicio es la base de la electrónica moderna y por ser compatible con los tejidos vivos, el silicio poroso podría utilizarse en la optoelectrónica y en la medicina.

Recientemente se descubrió un tipo de silicio poroso que muestra una anisotropía

en sus propiedades ópticas, es decir, cuya respuesta depende de la polarización de la luz incidente [3]. A este nuevo material se le denominó silicio poroso birrefringente y podría servir para fabricar sensores que detecten átomos y moléculas en cantidades casi insignificantes [4] y para la construcción de dispositivos ópticos dependientes de la polarización [3][5].

El objetivo de este trabajo es predecir algunas características del silicio poroso birrefringente a partir de cálculos a primeros principios. Los métodos *ab initio* o a primeros principios emplean la mecánica cuántica para predecir las propiedades de un material sin requerir datos experimentales y podrían utilizarse para el diseño de nuevos materiales. Sin embargo, aún para sistemas sencillos, estos cálculos tienen un alto costo computacional, especialmente cuando se incluyen todos los electrones. Usando aproximaciones tales como la de los pseudopotenciales y el formalismo del funcional de la densidad, aunado a la potencia de las computadoras modernas, se ha vuelto factible abordar sistemas de hasta varios centenares de átomos. Algunas de las propiedades que se calculan son: los parámetros de red, la estructura de bandas electrónicas, así como algunas propiedades ópticas.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una herramienta extremadamente exitosa para describir las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales [6]. Sus fundamentos fueron establecidos formalmente por Hohenberg, Kohn y Sham entre 1964 y 1965. Su idea básica es describir un sistema de fermiones interactuantes a través de su densidad, es decir, sin requerir la convergencia de la fase correspondiente a la función de onda. En el formalismo de la DFT, las energías de intercambio y de correlación se calculan a partir de modelos específicos, entre ellos el más utilizado es la aproximación de densidad local (LDA), en la cual se estima dicha energía a partir de un gas electrónico con densidad localmente constante. En la actualidad, la DFT es ampliamente utilizada en la química cuántica y la ciencia de materiales, así como en varias ramas de la física y biología. El gran éxito del método de la DFT condujo a Walter Kohn a obtener el Premio Nóbel de química en 1998.

Los cálculos presentados en este trabajo se llevaron a cabo por medio del paquete computacional CASTEP, desarrollado en la Universidad de Cambridge [7]. Este paquete utiliza el formalismo de la DFT para calcular distintas propiedades de sistemas periódicos expandiendo las funciones de onda en una serie de ondas planas. El CASTEP calcula de forma confiable configuraciones de mínima energía, estructura de bandas electrónicas, densidad de estados y propiedades ópticas.

Esta tesis se estructura de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se define un semiconductor desde el punto macroscópico y microscópico (por medio de la teoría de bandas) y se estudian los efectos causados por la introducción de impurezas. Una parte del capítulo se dedica específicamente al silicio cristalino.

El capítulo 2 está dedicado a hacer una descripción detallada de las principales propiedades del silicio poroso, entre ellas destaca su proceso de síntesis, su estructura

microscópica y sus propiedades ópticas. También se hace un breve recuento sobre las posibles causas de los fenómenos de foto- y electro-luminiscencia, profundizando en el desarrollo de la hipótesis del confinamiento cuántico.

La meta del capítulo 3 es establecer las ideas centrales de la DFT, para ello es necesario introducir primero la aproximación adiabática para separar las coordenadas electrónicas de las iónicas. Posteriormente se enfoca a resolver el problema de un sistema de electrones interactuantes bajo la acción de un potencial externo, para ello, se esboza el método de Hartree-Fock, se demuestran formalmente los teoremas de Hohenberg y Kohn y se desarrolla el método de Kohn y Sham. También se incluyen los fundamentos de la LDA. Finalmente se describe la manera como se transforman las funciones de onda en sumas de ondas planas (mediante el teorema de Bloch) y la utilidad de la aproximación de los pseudopotenciales.

El programa CASTEP se describe en el capítulo 4. Se incluye una descripción de su algoritmo y sus principales parámetros, así como los valores dados dentro de esta investigación. También se detalla el cálculo de algunas de las propiedades del estado base, especialmente, las propiedades ópticas. Finalmente, se ejemplifica con cálculos de la estructura de bandas electrónicas y de las propiedades ópticas realizados para el silicio cristalino, los cuales se comparan con mediciones experimentales.

En el capítulo 5 se define el silicio poroso birrefringente y se describe su proceso de formación. Se explica el modelo utilizado para reproducir las propiedades de este material a través de la DFT-CASTEP y se presentan los resultados calculados para el silicio poroso birrefringente con diferentes morfologías y porosidades, los cuales se comparan con datos experimentales.

Al final, en la sección de conclusiones, se enumeran los avances más importantes obtenidos en esta investigación, incluyendo sus posibles perspectivas y aplicaciones.

Capítulo 1

SEMICONDUCTORES

Todos los materiales se pueden clasificar según su conductividad en conductores, semiconductores y aislantes, en consecuencia, muchos libros de textos se refieren a los semiconductores como un material cuya conductividad se encuentra entre la de un aislante y la de un conductor. Los materiales que muestran un comportamiento semiconductor se encuentran formados por distintas estructuras y composiciones químicas. Algunos de ellos, los llamados semiconductores elementales, son materiales cristalinos conformados por un solo tipo de átomos, los más comunes son el silicio y el germanio, aunque también el fósforo, el selenio y el telurio, por citar algunos ejemplos que se encuentran dentro de dicha categoría. Otro tipo de semiconductores son los binarios formados al combinar elementos de las familias III y V; entre ellos destaca el arsénico de galio. Recientemente se han sintetizado semiconductores binarios que se forman al combinar elementos de las familias II y VI, I y VII. En las últimas décadas se han descubierto semiconductores en óxidos, materiales orgánicos y magnéticos e incluso algunos formados por tres o más elementos de distintas familias.

En la física del estado sólido se define a un semiconductor -desde un punto de vista microscópico- como un material en el que la energía de Fermi se encuentra en una brecha energética prohibida y cuyo ancho es menor que 3 eV [8]. Esta definición se basa en la teoría de bandas, la cual se describe a continuación.

1.1. Teoría de bandas

Desde 1860, Bunsen y Kirchhoff notaron que los espectros atómicos eran discretos. A finales del siglo XIX, tras numerosas propuestas anteriores, Robert Rydberg propuso una fórmula general obtenida empíricamente para predecir la posición de las líneas espectrales del hidrógeno, sin embargo, fue hasta 1913 cuando Niels Bohr pudo explicar teóricamente este fenómeno proponiendo la cuantización de los orbitales atómicos. Posteriormente, con el desarrollo de la mecánica cuántica se logró justificar las ideas de Bohr y demostrar que los electrones de un átomo sólo pueden acceder a niveles de energía discretos [9].

Hoy en día, el comportamiento de los sólidos cristalinos se describe mediante la teoría de bandas, la cual se basa en la cuantización de los niveles de energía atómicos y en el desdoblamiento de dichos niveles al acercar varios átomos. En un sólido se agrupan del orden de 10^{23} átomos por lo que el desdoblamiento de los niveles energéticos genera bandas cuasi-continuas de energía accesibles a los electrones que llamaremos bandas electrónicas. Por otra parte, los electrones no pueden ocupar los

niveles energéticos que se encuentran entre las bandas electrónicas; a tales regiones se les llama brechas prohibidas.

Uno de los grandes éxitos de la teoría de bandas es la posibilidad de explicar la diferencia entre un conductor y un aislante desde un punto de vista microscópico, debido a que las bandas que están totalmente llenas no participan en el proceso de conducción [10]. Así, se define a un conductor como aquel cuya energía de Fermi -la máxima energía que puede tener un electrón a temperatura cero- está dentro de una banda permitida de energía, por lo que ésta se encuentra parcialmente llena. Por el contrario, en un aislante la energía de Fermi está dentro de una brecha prohibida y todas sus bandas están totalmente llenas o totalmente vacías. Además, a las bandas que se encuentran inmediatamente debajo y encima de la energía de Fermi se les conoce como banda de valencia y banda de conducción, respectivamente.

Un semiconductor a temperatura cero es en realidad un aislante, pero cuando un electrón de la banda de valencia absorbe la energía suficiente -térmica o de algún otro tipo- éste puede pasar la brecha y llegar a la banda de conducción. De esta forma, se pueden clasificar experimentalmente a los semiconductores como aquellos materiales cuya conductividad aumenta con la temperatura. Este mismo proceso desde el punto de vista espacial puede visualizarse como si un electrón adquiere suficiente energía para vencer la fuerza que lo mantiene ligado a un ion y abandona su posición dejando un enlace suelto o un hueco. A los electrones de los átomos vecinos les resulta relativamente fácil dejar su lugar para llenar este hueco. Asimismo, otro electrón ocupará el nuevo hueco y así sucesivamente. Así, los huecos contribuyen a la corriente con una trayectoria en sentido opuesto a la de los electrones, razón por la cual se les asigna una carga positiva. En la física del estado sólido, un hueco se refiere a la ausencia de un electrón en la banda de valencia y es un concepto muy útil para describir eficientemente el movimiento colectivo de los electrones de valencia. La dinámica de ambos, electrones y huecos, puede ser considerada como la de partículas libres con una masa modificada por medio de la teoría de masa efectiva, la cual se estudia a continuación.

1.2. Masa efectiva

La masa efectiva es una herramienta matemática que permite tratar a los electrones y huecos de un cristal como si en realidad estuvieran libres. Esta masa tiene poca relación con la masa del electrón y puede tomar valores tanto positivos como negativos. Para entender el concepto de masa efectiva se presenta una deducción semiclásica [11].

Como indica la mecánica cuántica, la dinámica de los electrones es ondulatoria y su velocidad es la velocidad de grupo

$$\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}), \quad (1.1)$$

donde $\omega(\mathbf{k})$ es la relación de dispersión del electrón y $E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})$. Derivando la ecuación (1.1) respecto al tiempo se obtiene

$$\frac{d\mathbf{v}_g(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \frac{dE(\mathbf{k})}{dt}. \quad (1.2)$$

Si ahora usamos la relación clásica

$$\frac{dE(\mathbf{k})}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_g(\mathbf{k}), \quad (1.3)$$

y sustituimos la ecuación (1.3) en (1.2) obtenemos

$$\frac{d\mathbf{v}_g(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar} (\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_g(\mathbf{k})) \cdot \mathbf{F}, \quad (1.4)$$

donde se ha utilizado que la fuerza es independiente de \mathbf{k} . Sustituyendo $\mathbf{v}_g(\mathbf{k})$ por su definición en el lado derecho de la ecuación (1.4) tenemos que

$$\frac{d\mathbf{v}_g(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} (\nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})) \cdot \mathbf{F}. \quad (1.5)$$

Por lo que, en analogía con la segunda ley de Newton, se definen las componentes del tensor inverso de masa efectiva por

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E(\mathbf{k})}{dk_i dk_j} \right). \quad (1.6)$$

En los semiconductores, los huecos y los electrones se encuentran próximos al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción, respectivamente. Sea \mathbf{k}^v el punto donde la energía de la banda de valencia es máxima y \mathbf{k}^c donde la energía de la banda de conducción es mínima, entonces, para \mathbf{k} cercanos a dichos puntos podemos hacer el siguiente desarrollo en serie de Taylor:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k} + \mathbf{k}^\alpha) &= E(\mathbf{k}^\alpha) + \sum_i \left(\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_i} \right)_{\mathbf{k}^\alpha} k_i + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}^\alpha} k_i k_j + \mathcal{O}(k^3), \end{aligned} \quad (1.7)$$

donde $\alpha = v, c$. Como únicamente nos interesa una vecindad cercana a \mathbf{k}^α , podemos despreciar los términos con potencia cúbica en k . Además, el término lineal en k es cero ya que la derivada se evalúa en puntos extremos. Finalmente, es posible notar que los coeficientes de los términos cuadráticos son proporcionales al inverso de la masa efectiva por un factor \hbar^2 .

El movimiento de los electrones y huecos en un semiconductor se puede describir con ayuda de una masa efectiva constante que, en general, depende de la dirección. Para los electrones, el tensor de masa efectiva es real y simétrico, por lo que se puede encontrar un conjunto de ejes principales tal que dicho tensor es diagonal [12] y cuyas componentes las denotaremos con m_x^* , m_y^* y m_z^* . De esta forma se tiene que

$$E_e(\mathbf{k}) = E_e(\mathbf{k}^c) + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_x - k_x^c)^2}{m_x^*} + \frac{(k_y - k_y^c)^2}{m_y^*} + \frac{(k_z - k_z^c)^2}{m_z^*} \right]. \quad (1.8)$$

Un proceso análogo se puede aplicar en los huecos donde además, debido a que éstos en la mayoría de los semiconductores tienen un comportamiento isotrópico, todas las componentes diagonales del tensor de masa efectiva son iguales y las representamos con m_h^* . Entonces, se tiene que

$$E_h(\mathbf{k}) = E_h(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}, \quad (1.9)$$

donde \mathbf{k}^v se encuentra en el punto Γ , es decir, en el origen del espacio \mathbf{k} .

Es importante notar que la masa efectiva es una aproximación que únicamente describe apropiadamente a los portadores en las cercanías de los bordes de las bandas.

1.3. Semiconductores dopados

Una propiedad importante de los semiconductores es que sus propiedades electrónicas son fácilmente manipulables con una mínima porción de impurezas, las cuales incrementan el número de electrones de conducción o de huecos. Por ejemplo, si a una muestra cristalina de silicio se le añaden algunos átomos de Arsénico (Boro), los cuales tienen más (menos) electrones en su última capa, entonces, el electrón (hueco) sobrante se encuentra débilmente ligado a la impureza y, a temperatura ambiente, se comporta esencialmente como una partícula libre cuya masa efectiva está determinada por la curvatura de la banda de conducción (valencia) correspondiente. A las impurezas que incrementan el número de electrones de conducción se les conoce como donadoras o tipo n , mientras que las aceptoras o tipo p son las que aumentan el número de portadores de carga positivos (huecos).

Los semiconductores dopados tipo n y tipo p cobraron una enorme importancia a partir de que en 1947 John Bardeen, Walter Brattain y William Shockley desarrollaron el transistor (una junta semiconductor $n-p-n$ o $p-n-p$) para sustituir a los bulbos, ya que, desde entonces, la electrónica se ha basado en estos dispositivos por su consumo de energía significativamente menor. Posteriormente, en 1958 Jack Kilby propuso integrar en un mismo pedazo de material semiconductor distintos elementos electrónicos en lo que llamó un circuito integrado. Actualmente, los semiconductores constituyen la base de la tecnología electrónica por lo que la investigación de sus propiedades ocupa a una gran cantidad de científicos alrededor del mundo.

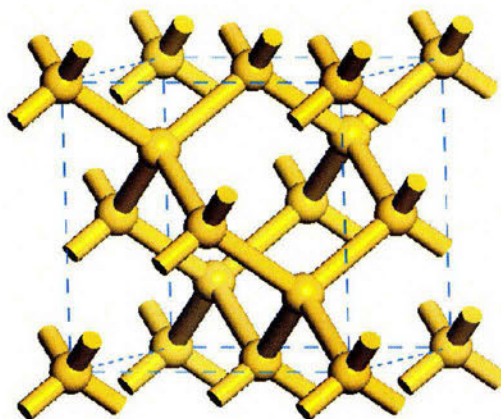


FIGURA 1.1. La celda unitaria del silicio cristalino se puede ver como una fcc con una base formada por dos átomos de Si.

La existencia de una gama tan amplia de semiconductores muestra que son una parte fundamental dentro de la física de estado sólido. Sin embargo, el semiconductor más conocido y utilizado es, sin duda, el silicio, el cual es el motivo de este trabajo y será discutido en detalle en la siguiente sección.

1.4. El semiconductor por excelencia

El silicio (Si) es el segundo elemento más común en la corteza terrestre después del oxígeno, a pesar de que no se encuentra Si cristalino en estado natural. Su número atómico es 14, su masa atómica es 28.086 y su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, donde las capas $1s$, $2s$ y $2p$ están completas por lo que los electrones en las capas $3s$ y $3p$ son los responsables de sus propiedades químicas, incluyendo la formación de los enlaces.

El Si puro puede existir en forma cristalina (*c*-Si) o amorfa (*a*-Si). Como el Si tiene cuatro electrones de valencia, el *c*-Si tiene una estructura formada por enlaces tetraédricos similar a la del diamante, es decir, la celda unitaria del *c*-Si (figura 1.1) es una cúbica centrada en las caras (fcc) donde cada punto de la base representa dos átomos desplazados entre sí por una distancia de un cuarto de la diagonal de la celda unitaria sobre la dirección $[111]$.

El primer intento para aislar Si fue hecho por Gay-Lussac y Thenard en 1809 al calentar tetrafluoruro de silicio en presencia de potasio. Posteriormente, Berzelius obtuvo la primera muestra de Si puro agregando un proceso de filtrado. A principios del siglo veinte, Potter estudió la interacción de silicatos y carbono encontrando un método para obtener Si para usos comerciales. Hoy en día, el Si se obtiene fundiendo dióxido de silicio (cuarzo).

Por otra parte, el Si en su forma cristalina fue preparado por primera vez por

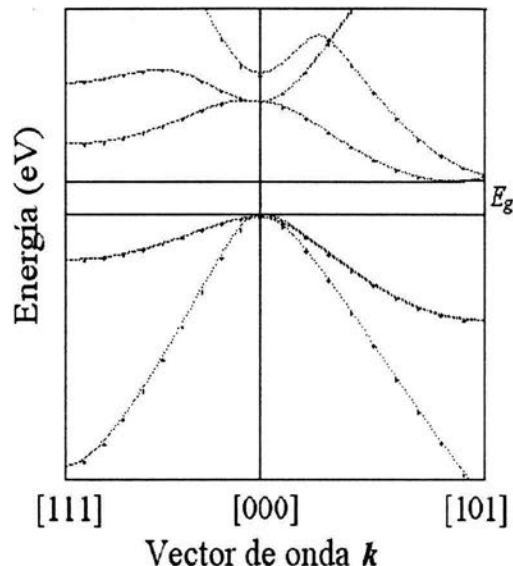


FIGURA 1.2. Diagrama de la estructura de bandas electrónicas del *c*-Si graficadas en el espacio recíproco. El ancho de la brecha prohibida se representa por E_g .

Deville en 1854 a través de la electrólisis de cloruro de sodio-aluminio impurificado en un 10 % con Si. En la actualidad el *c*-Si se produce a través del método de Czochralski que consiste en introducir una pequeña “semilla” de *c*-Si en un recipiente que contiene Si fundido y que se hace girar muy lentamente al tiempo que la temperatura disminuye.

Como todo cristal, el *c*-Si tiene bandas de energía bien definidas que determinan sus propiedades electrónicas y ópticas. La brecha del *c*-Si es indirecta, es decir, el máximo de la banda de valencia no se encuentra en el mismo vector de onda (\mathbf{k}) que el mínimo de la banda de conducción. Por tal motivo, para que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción es necesaria la asistencia de un fonón (cuánto de vibración de la red cristalina) para que, además de la conservación de la energía, se cumpla con la del momento lineal. Más aún, dicha brecha tiene un ancho $E_g = 1.1$ eV. La estructura de bandas del *c*-Si, graficada en el espacio \mathbf{k} (o espacio recíproco), se muestra en la figura 1.2.

En el *c*-Si, las componentes de la masa efectiva transversal (m_{\perp}^*) y longitudinal (m_{\parallel}^*) respecto a \mathbf{k}^c de los electrones, en términos de la masa del electrón en el vacío m_0 , son respectivamente $m_t^* = 0.19m_0$ y $m_l^* = 0.92m_0$. Luego, como en el máximo de la banda de valencia existe un rompimiento de la degeneración de 0.04 eV debido a la interacción espín-órbita, los huecos pueden ser ligeros o pesados, así, las masas efectivas de los huecos son, respectivamente, $m_-^* = 0.16m_0$ y $m_+^* = 0.52m_0$ [13].

Capítulo 2

SILICIO POROSO

El conocimiento de la versión porosa del silicio no es reciente: desde 1957, Uhler estudió al Si con forma porosa pero su uso fue limitado a la microelectrónica y especialmente a la tecnología de “aislamiento sobre silicio” [14]. Durante la década de los ochentas se hicieron estudios más detallados acerca de sus propiedades ópticas y se detectó fotoluminiscencia -una luminiscencia en la que la energía activadora es de origen electromagnético- en el infrarrojo a bajas temperaturas. Fue hasta 1990 cuando Leigh T. Canham reportó una intensa señal foto-luminiscente en el visible a temperatura ambiente [2] que se le dio importancia a la investigación de este material formado por alambres de diámetros nanométricos, denominados alambres cuánticos, obtenidos mediante el ataque electroquímico de una oblea de *c*-Si. A este nuevo material se le denominó silicio poroso (PSi). Posteriormente se encontró que, además de las propiedades de fotoluminiscencia (PL), el PSi también es electro-luminiscente (EL), es decir, que responde de forma luminiscente ante la excitación causada por el paso de corrientes eléctricas.

El silicio poroso tiene un potencial económico muy significativo como un eficiente emisor en el visible incorporado a los dispositivos microelectrónicos. Esto se debe a su bajo costo y relativa facilidad de fabricación y a su versatilidad en las aplicaciones tecnológicas. También el PSi podría ser utilizado en dispositivos multicapas con la propiedad de guiar distintas frecuencias de luz en direcciones específicas. Además, es biocompatible por lo que se piensa que podría servir como conexión entre prótesis y tejidos humanos capaz de transmitir señales nerviosas. Por otro lado, cuando se saturan sus poros con distintas moléculas sus propiedades electrónicas se modifican notablemente, de esta forma sería posible generar sensores. Uno de los aspectos que más ha llamado la atención es el proceso mediante el cual se forma el silicio poroso; tema que se trata en la siguiente sección.

2.1. Proceso de síntesis

Una de las grandes ventajas del PSi es que se sintetiza mediante un proceso sencillo de realizar, aunque bastante complejo de entender. Dicha síntesis se lleva a cabo mediante la oxidación anódica de obleas impurificadas de *c*-Si en un medio con ácido fluorhídrico (HF) y metanol, dentro de una celda electrolítica como la que se muestra en la figura 2.1.

Hasta la fecha no se cuenta con un modelo que explique con detalle la formación del PSi. Sin embargo, se piensa que un elemento central para que se genere el ataque

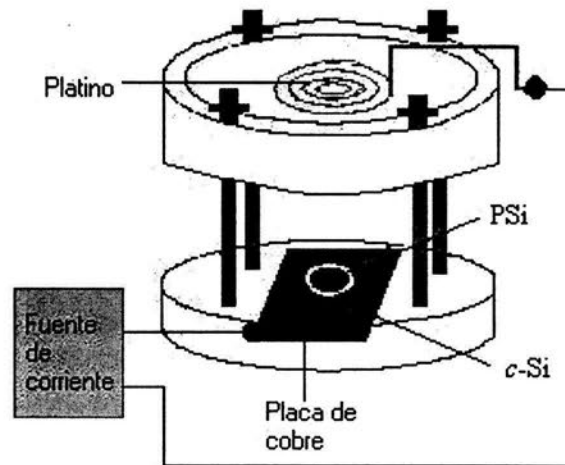


FIGURA 2.1. Diagrama de la celda electrolítica utilizada para la síntesis del PSi.

químico es la presencia de los huecos. La reacción química causante de la disolución de los enlaces del *c*-Si se muestra en la figura 2.2 [15]. El hecho de que los huecos se comporten como partículas cargadas sugiere que tienden a acumularse en zonas con mayor curvatura, por lo que el crecimiento de los poros se genera en su punta y no en sus paredes.

Los resultados del ataque electroquímico son influenciados por distintos factores: la composición de la solución ácida, el tipo de oblea de *c*-Si (resistividad, impurezas, orientación), los elementos que saturan los enlaces libres, así como la densidad de corriente y el tiempo de anodización. Los dos últimos parámetros son sencillos de manipular y en general repercuten directamente en la porosidad y el grueso de las capas porosas, respectivamente [16].

La porosidad en el PSi se define a partir de la fracción de Si restante y normalmente se calcula midiendo la diferencia en la masa. La porosidad es una medida macroscópica y no proporciona información sobre la estructura, es decir, sobre la distribución, la forma y el tamaño de los poros. Se han hecho estudios experimentales con los que se ha logrado conocer las formas que adquiere el PSi, su descripción se hace en la siguiente sección.

2.2. Estructura microscópica

El hecho de que mediante un proceso electroquímico se observe un cambio tan drástico en las propiedades del material se debe a la estructura del PSi: un esqueleto de *c*-Si formado por una complicada red de alambres con diámetros nanométricos interconectados que se asemejan a un coral marino (figura 2.3).

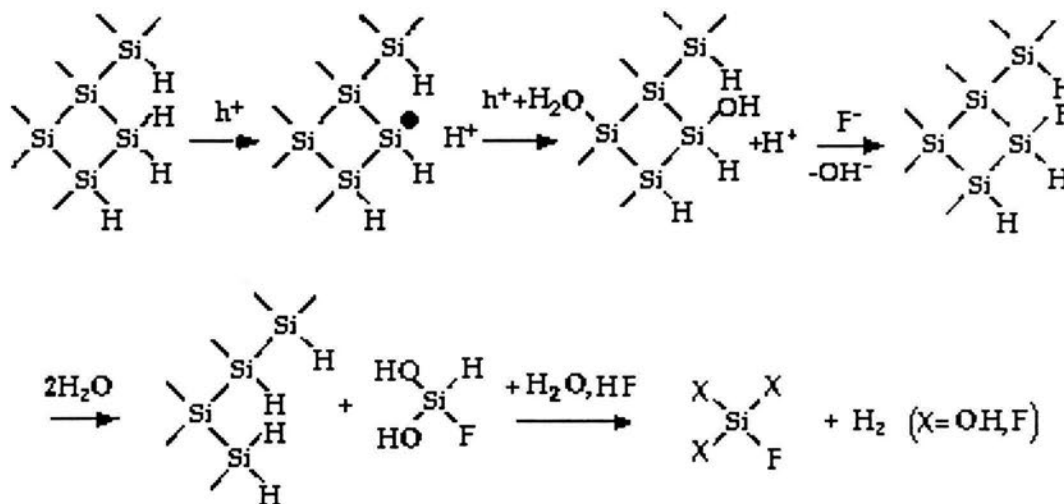


FIGURA 2.2. Reacción electroquímica por medio de la cual se produce el *c*-Si.

Los poros se clasifican por tamaño de la siguiente manera:

Diámetro (nm)	Tipo de poro
< 2	Microporo
2 – 50	Mesoporo
> 50	Macroporo

Actualmente, la gran mayoría de P*Si* luminiscente que se estudia es mesoporoso. Además, es sabido que para generar muestras microporosas es necesario anodizar dentro de un medio con alta concentración de HF [17].

Una propiedad muy interesante del P*Si* es que los poros tienden a formarse paralelos a las direcciones cristalinas equivalentes a [100] [16][18]. Esto es debido a que, por la geometría del cristal, los huecos tienden a acumularse en ciertas regiones de la celda unitaria, en las cuales se lleva a cabo la reacción química que causa la disolución de los enlaces. Esto se ve claramente en la figura 2.4 donde se muestran esquemáticamente los poros producidos en obleas orientadas en las direcciones [100] y [110], en los incisos (a) y (b), respectivamente. Como se verá en el capítulo 5, esta propiedad es fundamental para la existencia del P*Si* birrefringente.

Por obvias razones, la cantidad de superficie en un material poroso es muy grande y depende del tamaño y la densidad de los poros. Un material macro-poroso tiene una superficie menor a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que un material microporos puede llegar a tener hasta $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Esto quiere decir que en 1 cm^3 de P*Si* hay una superficie de $200 - 600 \text{ m}^2$. Por esta razón, los efectos superficiales juegan un papel muy importante

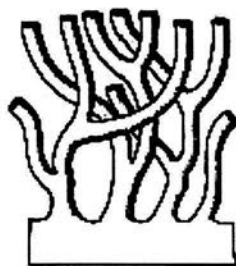


FIGURA 2.3. El PSi está conformado por alambres nanométricos de *c*-Si entrelazados cuya forma se asemeja a la de un coral marino.



FIGURA 2.4. Ilustración esquemática de morfologías típicas de PSi hecho sobre obleas orientadas en la dirección (a) [100] y (b) [110].

para entender las propiedades del PSi.

Durante la reacción electroquímica, los átomos de Si que se encuentran en la superficie son saturados, en su mayoría, por átomos de hidrógeno (H). Posteriormente, cuando el PSi interactúa con el medio ambiente, la superficie de Si se oxida. Las propiedades eléctricas y ópticas del PSi dependen también de las moléculas con las que se saturan los enlaces libres que quedan en la superficie. Por ejemplo, el proceso de oxidación genera un corrimiento del espectro hacia altas frecuencias.

La estructura microscópica del PSi está estrechamente relacionada con sus propiedades ópticas. En la siguiente sección se hace una recapitulación del comportamiento óptico del PSi.

2.3. Propiedades ópticas

Al introducir poros en el *c*-Si se producen cambios en la estructura de bandas electrónicas y en la composición del material: debido al confinamiento de los electrones y huecos, la brecha energética se ensancha [19], además, dicha brecha se vuelve prácticamente directa, es decir, el máximo de la banda de valencia está en el mismo punto *k* que el mínimo de la banda de conducción. En consecuencia, se modifican drásticamente las propiedades ópticas del *c*-Si. En particular, la parte real de su índice de

refracción debe ser menor que la del *c*-Si [20]. Incluso, al saturar los enlaces libres con oxígeno, la parte real del índice de refracción disminuye ya que en el óxido de silicio dicha cantidad física es menor al del *c*-Si. Por otra parte, la absorción óptica en el PSi, produce un corrimiento del coeficiente de absorción hacia regiones de mayor energía [21]. Finalmente, la parte imaginaria de la función dieléctrica del PSi también se modifica volviendo más pequeños y anchos a sus picos característicos debido a la presencia de las moléculas que saturan a los enlaces libres [22].

Por sus posibles aplicaciones tecnológicas, la característica más importante del PSi es su eficiente foto-luminiscencia (PL) que va desde el infrarrojo cercano, pasando por el visible y hasta el ultravioleta. Como se dijo en la sección anterior, la variación en el espectro de PL se puede controlar modificando principalmente la porosidad y el saturador de la muestra. Por ejemplo, una muestra altamente porosa emite de color verde-azul, mientras que una muestra menos porosa emite luz roja.

En el caso de la electro-luminiscencia (EL) una corriente se hace pasar a través de una unión *n-p* formada con PSi. Los electrones de dicha corriente son inyectados en la banda de conducción por lo que al recombinarse con huecos emiten fotones.

Gran parte de la investigación que actualmente se dedica al PSi está dirigida al entendimiento de la foto- y electro-luminiscencia. Hasta la fecha, el modelo más aceptado para entender dichos fenómenos es el del confinamiento cuántico, mismo que se discute en la siguiente sección.

2.4. Confinamiento cuántico

Confinar a una partícula significa limitar el espacio en el que se puede mover; mas aún, el confinamiento cuántico implica que dicho espacio es suficientemente pequeño para que la separación entre los niveles de energía conduzca a propiedades físicas totalmente nuevas. El PSi está formado por alambres cuánticos de *c*-Si interconectados en los que se encuentran los portadores de carga. Como dichos alambres cuánticos tienen la propiedad de tener un diámetro pequeño, es posible considerar que los portadores de carga en el PSi están confinados cuánticamente.

Un modelo simple para entender los efectos del confinamiento cuántico en el PSi es considerar un electrón de conducción está dentro de en un alambre cuántico cuadrado. Esta situación se puede representar por un potencial rectangular de altura infinita, el cual, dentro de la aproximación de la masa efectiva es de la forma

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{si } |x| < a, \quad |y| < a, \\ \infty, & \text{otros casos.} \end{cases} \quad (2.1)$$

Entonces, la ecuación de movimiento para electrones que se encuentran alrededor del mínimo de la banda de conducción (\mathbf{k}^c), puede escribirse como

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{m_x^*} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{m_y^*} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{m_z^*} \frac{d^2}{dz^2} \right] \Psi(x, y, z) = [E_e - E_e(\mathbf{k}^c)] \Psi(x, y, z), \quad (2.2)$$

donde E_e representa a la energía y m_q^* es la masa efectiva del electrón a lo largo de la dirección $q = x, y, z$.

Proponemos una solución separable para la ecuación (2.2) cuya forma es

$$\Psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z), \quad (2.3)$$

y, mediante el método tradicional de separación de variables [23] encontramos que

$$-\frac{\hbar^2}{2m_q^*} \frac{d^2}{dq^2} Q(q) = E_q Q(q), \quad (2.4)$$

donde $Q(q)$ representa a $X(x)$, $Y(y)$ o $Z(z)$ y además,

$$E_e - E_e(\mathbf{k}^c) = E_x + E_y + E_z. \quad (2.5)$$

Las condiciones de frontera requieren que $X(a) = X(-a) = 0$, y $Y(a) = Y(-a) = 0$, por lo que la función de onda unidimensional que satisface a la ecuación (2.4) en las direcciones x y y son de la forma

$$X(x) = A_x \sin(\kappa_x x), \quad (2.6)$$

y

$$Y(y) = A_y \sin(\kappa_y y), \quad (2.7)$$

con A_x y A_y constantes de normalización; además, para n_x y n_y enteros es necesario que

$$\kappa_x \equiv \frac{\sqrt{2m_x^* E_x}}{\hbar} = \frac{n_x \pi}{a}, \quad (2.8)$$

y

$$\kappa_y \equiv \frac{\sqrt{2m_y^* E_y}}{\hbar} = \frac{n_y \pi}{a}. \quad (2.9)$$

De las ecuaciones (2.8) y (2.9) encontramos que

$$E_x(n_x) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_x^* a^2} n_x^2, \quad (2.10)$$

y

$$E_y(n_y) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_y^* a^2} n_y^2. \quad (2.11)$$

Por otra parte, como en la dirección z el movimiento no está restringido, el electrón se comporta como una partícula libre, es decir,

$$Z(z) = A_z \exp\{i(k_z - k_z^c)z\}, \quad (2.12)$$

y

$$E_z = \frac{\hbar^2 (k_z - k_z^c)^2}{2m_z^*}, \quad (2.13)$$

donde A_z es una constante y k_z es una variable continua.

Por lo tanto, cuando las dimensiones del sistema en las direcciones x y y se reducen hasta un valor a , la ecuación (2.5) se reescribe como

$$E_e(n_x, n_y, k_z) = E_e(\mathbf{k}^c) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{n_x^2}{m_x^*} + \frac{n_y^2}{m_y^*} \right) + \frac{\hbar^2 (k_z - k_z^c)^2}{2m_z^*}. \quad (2.14)$$

Además, la energía mínima de la banda de conducción está dada por

$$E_e(1, 1, k_z^c) = E_e(\mathbf{k}^c) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_x^*} + \frac{1}{m_y^*} \right), \quad (2.15)$$

por lo que la mínima energía de la banda de conducción crece al confinar al electrón (disminuir a). Un análisis análogo se puede hacer para los huecos en el alambre cuántico cuadrado, por lo que su energía puede escribirse como

$$E_h(n_x, n_y, k_z) = E_h(\mathbf{0}) - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2 m_h^*} (n_x^2 + n_y^2) - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_h^*}. \quad (2.16)$$

Entonces, para este caso la máxima energía de la banda de valencia se expresa por

$$E_h(1, 1, 0) = E_h(\mathbf{0}) - \frac{\hbar^2 \pi^2}{a^2 m_h^*}, \quad (2.17)$$

con lo que dicha energía máxima disminuye al hacer pequeño el valor de a . Por estos motivos, la brecha energética en el sistema confinado, dada por

$$\begin{aligned} E_g &= E_e(1, 1, k_z^c) - E_h(1, 1, 0) = \\ &= E_e(\mathbf{k}^c) - E_h(\mathbf{0}) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_x^*} + \frac{1}{m_y^*} + \frac{2}{m_h^*} \right), \end{aligned} \quad (2.18)$$

incrementa su valor al disminuir a . Más aún, como el ancho de la brecha prohibida en el c -Si está dado por

$$E_g^{c-Si} = E_e(\mathbf{k}^c) - E_h(\mathbf{0}), \quad (2.19)$$

el crecimiento de la brecha respecto al sistema infinito al confinar el movimiento de los portadores de carga en alambre cuántico cuadrado es

$$E_g^{c-Si} - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_x^*} + \frac{1}{m_y^*} + \frac{2}{m_h^*} \right), \quad (2.20)$$

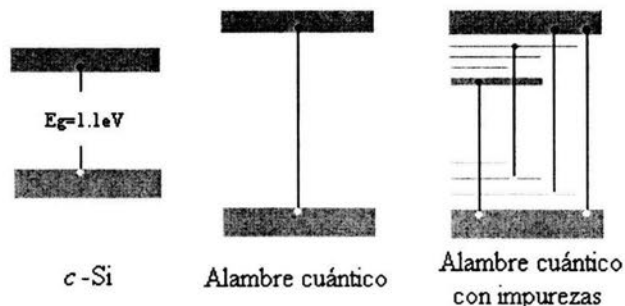


FIGURA 2.5. Comparación esquemática de la estructura de bandas electrónicas del *c*-Si, el alambre cuántico de Si y un alambre cuántico de Si que toma en cuenta los efectos de los saturadores.

En resumen, con este sencillo modelo podemos afirmar que el confinamiento cuántico causa el ensanchamiento de la brecha energética lo cual, es necesario para que exista la PL en el visible. Sin embargo, el ensanchamiento de la brecha por sí solo no es suficiente para explicar la PL.

Para describir la PL del PSi es necesario incluir la participación de la gran cantidad de moléculas que se encuentran en la superficie [24]. Estas moléculas actúan como impurezas por lo que sus niveles energéticos se encuentran dentro de la brecha y la vida media de la luminiscencia del material depende de la naturaleza de dichas moléculas. Un electrón excitado en la banda de conducción frecuentemente se quedará atrapado en alguno de los niveles de impurezas por lo que, cuando regrese a la banda de valencia, emitirá un fotón que se encuentra en el visible o en el infrarrojo. En la figura 2.5 se puede notar las diferencias entre la estructura de bandas electrónicas del *c*-Si, la de un alambre cuántico de Si y la de un alambre cuántico cuya superficie ha sido saturada por distintas moléculas.

El objetivo de este trabajo es predecir algunas características del PSi, particularmente nos enfocaremos en el silicio poroso birrefringente. Esto se hará a través de la Teoría del Funcional de la Densidad, un método a primeros principios para calcular propiedades de átomos, moléculas y sólidos. Por esta razón, el formalismo de dicha teoría se trata en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La mecánica cuántica ha demostrado ser una teoría extremadamente exitosa para explicar fenómenos que no se pueden entender con la llamada física clásica, como son: los espectros atómicos, la dependencia del calor específico de los sólidos a bajas temperaturas, la superconductividad y el cambio drástico que sufren los materiales cuando sus dimensiones son nanométricas. Por otra parte, cuando se estudian sistemas -clásicos o cuánticos- que comprenden tres o más cuerpos, es imposible resolverlos exactamente utilizando los métodos matemáticos actuales por lo que es necesario recurrir a métodos numéricos y a otras aproximaciones. Específicamente, para calcular las propiedades de un sólido es necesario trabajar -en principio- con 10^{23} partículas, por lo que, inclusive con las computadoras más modernas, esto es imposible de realizar. La física del estado sólido ha creado aproximaciones con el objetivo de volver viable el cálculo de las propiedades de los sólidos; éstas se dividen en tres categorías: empíricas, semi-empíricas y *ab initio*.

Los modelos empíricos parten directamente de los resultados experimentales para obtener expresiones algebraicas que relacionan las variables macroscópicas del sistema, ajustándose a los datos experimentales. Por otro lado, los métodos semi-empíricos utilizan la teoría microscópica e incluyen parámetros ajustables a los datos experimentales con el fin de poder describir un gran número de materiales. Por último, aquellos que sólo requieren la especificación de los átomos presentes en el sólido, así como su ordenamiento y, en los que todos los cálculos se hacen mediante mecánica cuántica, son llamados métodos *ab initio* o a primeros principios. Estos últimos tienen la virtud de poder predecir propiedades de materiales inexistentes por lo que son parte fundamental en el diseño de materiales.

El método *ab initio* más utilizado actualmente para el estudio de materiales es, sin ninguna duda, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). El surgimiento de la DFT se remonta a 1927 cuando se estudiaron gases electrónicos con el método de Thomas-Fermi y donde, por primera vez, la densidad electrónica es la que tiene el papel fundamental (en lugar de la función de onda) y el sistema de electrones se vislumbra como un líquido clásico. Este acercamiento es la idea central de la DFT y fue demostrado formalmente en los trabajos que hicieron Hohenberg, Kohn y Sham entre 1964 y 1965. La DFT ha probado ser enormemente eficiente para el cálculo de distintas propiedades en moléculas y una gran variedad de sólidos en su estado base. Sin embargo, esta teoría falla para sistemas donde los electrones están fuertemente correlacionados, como son los sistemas magnéticos y los superconductores.

El sistema físico en consideración está constituido por N_i iones y N electrones, que

interactúan entre sí, a temperatura de 0 K. Sean M_l y m la masa del l -ésimo ion y de los electrones, respectivamente, y $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_i})$ y $\mathbf{r}_e \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, donde \mathbf{R}_l representa la posición de el l -ésimo ion y \mathbf{r}_j la del j -ésimo electrón. Como únicamente trabajaremos con sistemas no-magnéticos, las coordenadas \mathbf{R}_l y \mathbf{r}_j representan la posición de las partículas y la coordenada de espín será tomada en cuenta al pensar que cada estado puede estar ocupado hasta por dos fermiones. El problema que se pretende resolver es el del cálculo de la energía total del sistema (E_{total}), por lo que se debe resolver la ecuación de Schrödinger estacionaria dada por

$$\left[-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \sum_{l=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + V_{ee}(\mathbf{r}_e) + V_{ii}(\mathbf{R}) + V_{ei}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}) \right] \Psi = E_{total} \Psi, \quad (3.1)$$

donde V_{ee} , V_{ii} y V_{ei} representan, respectivamente, los potenciales coulombianos de interacción electrón-electrón, ion-ion y electrón-ion, que pueden escribirse como

$$V_{ee}(\mathbf{r}_e) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.2)$$

$$V_{ii}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,m=1 \\ l \neq m}}^{N_i} \frac{Z_l Z_m e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m|}, \quad (3.3)$$

y

$$V_{ei}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^{N_i} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|}, \quad (3.4)$$

siendo $Z_l e$ la carga eléctrica del l -ésimo ion.

Para resolver la ecuación (3.1) usando la DFT, en esta tesis se emplean las siguientes aproximaciones:

1. La aproximación adiabática se basa en la idea de que los electrones responden inmediatamente al movimiento de los iones permitiendo separar las coordenadas electrónicas de las iónicas.
2. Una vez separadas las ecuaciones de las coordenadas iónicas de las electrónicas, resolvemos estas últimas usando la DFT y suponiendo que las posiciones de los iones son fijas.
3. Con el fin de abordar sistemas infinitos y enfatizar en la interconectividad de los alambres cuánticos, se utiliza el modelo de superceldas.

4. Para simplificar el cálculo de las interacciones electrón-ion, el potencial generado por los iones (núcleos y electrones internos) se sustituye por un pseudopotencial de tipo no-local y conservador de norma, que tiene la virtud de poder reproducir correctamente la dispersión.

En las próximas secciones se expone con cierto detalle las aproximaciones antes mencionadas, comenzando con la aproximación adiabática.

3.1. Aproximación adiabática

La aproximación adiabática fue propuesta por Born y Oppenheimer en 1927 y se basa en el hecho de que la masa de los electrones es al menos 1/1800 veces más pequeña que la de los iones. De esta forma, la posición de los electrones se ajusta casi instantáneamente al movimiento de los iones por lo que, para el estudio de la dinámica de los electrones, se puede suponer que los iones están fijos. Esto permite separar las coordenadas electrónicas de las iónicas en la función de onda mediante la siguiente separación de variables

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R})\varphi(\mathbf{R}). \quad (3.5)$$

Siguiendo el método tradicional de la separación de variables se obtiene que la ecuación del sistema de electrones interactuantes, en presencia de los iones, es

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ee}(\mathbf{r}_e) + V_{ei}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}), \quad (3.6)$$

donde $E(\mathbf{R})$ es la energía del sistema multielectrónico dentro del potencial creado por los iones y por ellos mismos. Asimismo, la ecuación para los iones está dada por

$$\left[-\sum_{l=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + V_{ii}(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{R}) = E_{total}\varphi(\mathbf{R}), \quad (3.7)$$

siendo E_{total} la energía total del sistema.

Desgraciadamente, la ecuación (3.6) es tan compleja que no se puede resolver de forma exacta. El motivo de la siguiente sección es describir la forma por la cual se obtiene la energía electrónica del estado base por medio de la DFT.

3.2. Energía electrónica mediante la DFT

La DFT es una aproximación *ab initio* mediante el cual se resuelve el problema de un sistema de electrones interactuantes dentro de la aproximación de campo medio incluyendo la energía de intercambio y correlación (E_{xc}). Desde cierto punto de vista, la DFT es una alternativa del método de Hartree-Fock por lo que es necesario conocer dicho modelo para entender algunos conceptos fundamentales.

3.2.1. La aproximación de Hartree-Fock

El primer intento exitoso para resolver el problema de electrones interactuantes fue hecho por Hartree y Fock al proponer que la función de onda del sistema de N electrones sea el producto de las funciones propias de las partículas independientes y así, demostrar formalmente que este problema se puede transformar en N problemas de una partícula, cada una de las cuales se mueve dentro de un potencial $v(\mathbf{r}_i)$ determinado por el resto de las partículas. Este primer intento se complementa tomando en cuenta que por el principio de exclusión en un sistema de N electrones la función de onda que los describe debe ser totalmente antisimétrica ante la trasposición de cualquier par de electrones. Para garantizar que se cumpla con la antisimetría en la función de onda se propuso utilizar,

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.8)$$

un determinante de Slater donde las ψ_i son soluciones de la ecuación de Schrödinger para un solo electrón dentro del potencial $v(\mathbf{r})$ [26].

El valor esperado de la energía dentro de la aproximación de Hartree-Fock es [6]

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.9)$$

donde

$$H_i \equiv \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) + v(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i, \quad (3.10)$$

$$J_{ij} \equiv \int \int \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j, \quad (3.11)$$

y

$$K_{ij} \equiv \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_i) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}_j) \psi_j^*(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j. \quad (3.12)$$

A la J_{ij} se le llama integral de Coulomb y para la discusión en secciones posteriores es importante notar que en realidad depende de las densidades $\rho_i = \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_i^*(\mathbf{r}_i)$, mientras que a la K_{ij} la llamamos integral de intercambio y representa un fenómeno netamente cuántico. Es fácil notar que

$$J_{ii} = K_{ii}, \quad (3.13)$$

lo que permite escribir el potencial de interacción electrón-electrón como

$$\langle V_{ee} \rangle = J - K,$$

donde

$$J \equiv 2 \sum_{k,l=1}^{N/2} J_{kl}, \quad (3.14)$$

y

$$K \equiv 2 \sum_{k,l=1}^{N/2} K_{kl}. \quad (3.15)$$

El principio de exclusión causa una separación entre los electrones con el mismo espín reduciendo la energía coulombiana, a esa variación se le conoce como energía de intercambio (E_x) y dentro de la aproximación de Hartree-Fock se calcula de forma exacta. La desventaja del método de Hartree-Fock es no tomar en cuenta otro importante fenómeno cuántico: la correlación. De esta forma, se puede definir la energía de correlación (E_c) como

$$E_c = E - E_{HF}, \quad (3.16)$$

donde E representa la energía real del sistema multielectrónico sin incluir efectos relativistas.

En la siguiente sección se desarrollan los aspectos fundamentales para resolver el problema de la energía del estado base de un sistema a través de la DFT.

3.2.2. Los teoremas de Hohenberg y Kohn

El formalismo de la DFT permite calcular la energía del estado base de un gas de N electrones interactuantes dentro de un potencial externo (no necesariamente coulombiano), que incluye el potencial generado por los iones, tomando en cuenta los efectos de intercambio y correlación. Hohenberg y Kohn demostraron formalmente que la energía total de dicho gas es un funcional que depende únicamente de la densidad electrónica y que el valor mínimo de dicho funcional se obtiene al evaluarlo en la densidad del estado base. De esta forma reemplazaron formalmente el problema de muchos cuerpos por un sistema de ecuaciones autoconsistentes de un sólo electrón. Esto lo hicieron mediante dos teoremas, el primero legitima el uso de la densidad electrónica como la variable principal a considerar en nuestro problema, mientras que el segundo establece el principio variacional que debe seguir la energía. Ambos teoremas se presentan a continuación:

Teorema 1. *La densidad como variable básica:*

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

Demostración. (*Reductio ad absurdum*) Supongamos que hay dos potenciales $v(\mathbf{r})$ y $v'(\mathbf{r})$ tales que difieren entre sí por más de una constante y que generan la misma

densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ en el estado base. Entonces, se pueden construir dos hamiltonianos distintos \hat{H} y \hat{H}' cuyas funciones propias en su estado base ψ y ψ' también son distintas entre sí, esto es

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (3.17)$$

y

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle. \quad (3.18)$$

Debido a que $\psi \neq \psi'$ y como la energía del estado base es una cota inferior a E , se tiene que

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

y

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle = \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Sumando (3.19) y (3.20) obtenemos que $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, lo cual es claramente una contradicción. En conclusión, no existen dos potenciales externos distintos por más que una constante aditiva que conduzcan a la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ del estado base. ■

En general, $\rho(\mathbf{r})$ establece el número de electrones mediante la expresión

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.21)$$

además, se sigue del teorema 1 que $\rho(\mathbf{r})$ determina un único potencial externo $v(\mathbf{r})$, el cual a su vez establece un hamiltoniano específico cuya solución ψ del estado base. De esta forma, $\rho(\mathbf{r})$ conduce a la función de onda ψ del estado base, mientras que partiendo de ψ es posible construir $\rho(\mathbf{r})$ de la forma tradicional, es decir, usando la expresión

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi|^2. \quad (3.22)$$

Un funcional F es una relación matemática tal que a cada función $f(\mathbf{r})$ le asocia un único valor $F[f(\mathbf{r})]$. Debido a que existe una relación biunívoca entre ψ y $\rho(\mathbf{r})$, es claro que dada una $\rho(\mathbf{r})$, se obtiene una única ψ . Equivalentemente, la función de onda del estado base es un funcional $\psi[\rho(\mathbf{r})]$ de la densidad electrónica del estado base $\rho(\mathbf{r})$. Por lo tanto, los valores esperados de cualquier observable \hat{O} en el estado base son funcionales de $\rho(\mathbf{r})$, es decir,

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi[\rho] | \hat{O} | \psi[\rho] \rangle \equiv O[\rho]. \quad (3.23)$$

En consecuencia, la densidad electrónica del estado base $\rho(\mathbf{r})$ constituye la variable básica del sistema [27]. Por ejemplo, para un sistema de electrones interactuantes en su estado base sometido a un potencial externo $v(\mathbf{r})$, la energía cinética $T[\rho]$ y las energías potenciales $V_{ee}[\rho]$ y $V_{ei}[\rho]$ son funcionales de la densidad $\rho(\mathbf{r})$. En consecuencia, la energía total de dicho sistema, dada por

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ei}[\rho], \quad (3.24)$$

también es un funcional de la densidad. Además, la forma explícita de los funcionales de energía potencial es

$$V_{ee}[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (3.25)$$

y

$$V_{ei}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.26)$$

A continuación, se enuncia el segundo teorema fundamental de la DFT, de la misma forma como hace en la referencia [28] de Kohn.

Teorema 2. *El principio variacional:*

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

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

$$E_0 = E_v[\psi] = \min_{\tilde{\psi}} \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle, \quad (3.27)$$

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

$$E_0 = E_v[\rho] = \min_{\tilde{\rho}} E_v[\tilde{\rho}], \quad (3.28)$$

donde $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ son densidades arbitrarias. Además, por ser un sistema no degenerado en su estado base, sólo existe una densidad correcta $\rho(\mathbf{r})$ tal que $E_v[\rho] = E_0$ [29], por lo que el teorema se sigue. ■

Dado un potencial externo $v(\mathbf{r})$, el teorema 2 permite obtener la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza $E_v[\rho]$ a partir del principio variacional. Usando un multiplicador de Lagrange μ asociado a la restricción dada por la ecuación (3.21), la densidad electrónica del estado base debe cumplir con [23]

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (3.29)$$

Debido a que μ y N son constantes y su variacional es nulo, encontramos que

$$\delta E_v[\rho] = \mu \delta \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.30)$$

Como la variación de una función $\rho(\mathbf{r})$ cumple con la condición

$$\delta \rho(\mathbf{r}) = \delta \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.31)$$

tenemos finalmente que

$$\delta E_v[\rho] = \mu \delta \rho(\mathbf{r}). \quad (3.32)$$

La ecuación (3.32) nos conduce a la de Euler-Lagrange que debe cumplir μ ; la cual se expresa de la siguiente forma

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.33)$$

Por lo tanto, la densidad electrónica del estado base debe satisfacer la ecuación (3.33), en la cual es posible demostrar que μ corresponde al potencial químico [6].

Hasta ahora se ha hecho un tratamiento para sistemas cuya densidad electrónica en el estado base es no degenerada. Sin embargo, existen extensiones de los teoremas presentados en esta sección para estados degenerados como se discute en la referencia [30].

En resumen, para el estado base, la densidad electrónica es la variable fundamental de un sistema de electrones interactuantes y toda observable es un funcional que depende únicamente de dicha densidad. En particular, la energía total es uno de estos funcionales cuyo mínimo se obtiene cuando se evalúa en la densidad del estado base. Nótese que los teoremas de Hohenberg y Kohn nos aseguran la existencia de la energía del estado base como funcional de la densidad, sin embargo, no muestran su forma explícita. En la siguiente sección se revisa la propuesta con la que Kohn y Sham solucionaron este inconveniente.

3.2.3. El método de Kohn y Sham

Hasta ahora hemos expresado los términos de la energía potencial del sistema de electrones como funcionales de la densidad electrónica, sin embargo, esta misma tarea no se ha logrado realizar con la energía cinética. Kohn y Sham crearon un método ingenioso para expresar la energía cinética del gas de electrones como un funcional de la densidad electrónica. Para ello, propusieron unos orbitales con los que la energía cinética se calcula de forma sencilla, dejando un residuo que se maneja a parte. Su idea consta en suponer un sistema de electrones no-interactuantes cada uno de ellos sujeto a un potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r}_j)$ y cuyo hamiltoniano es

$$H_s = \sum_{j=1}^N \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \right) + v_{ext}(\mathbf{r}_j) \right]. \quad (3.34)$$

La función de onda del estado base se escribe como

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.35)$$

donde ψ_j son los eigenestados correspondientes a las energías (ϵ_j) más pequeñas que cumplen con

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + v_{ext}(\mathbf{r}_j) \right] \psi_j = \epsilon_j \psi_j. \quad (3.36)$$

Considerando el espín electrónico, es decir, que puede haber dos electrones en cada estado espacial, la energía cinética para el estado base está dada por

$$T_s[\rho] = \left\langle \Phi_s \left| \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \right| \Phi_s \right\rangle = 2 \sum_{j=1}^{N/2} \int \psi_j^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_j^2 \psi_j d\mathbf{r}. \quad (3.37)$$

Para incluir los efectos de las interacciones electrón-electrón se define el término de energía intercambio y correlación como

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (3.38)$$

donde $J[\rho]$ es la integral de Coulomb dada por la ecuación (3.11) expresada como funcional de la densidad. Nótese que el primer paréntesis de la ecuación (3.38) es la diferencia entre la energía cinética real y la del caso no-interactuante, mientras que el segundo paréntesis se refiere a la energía de intercambio descrita en la sección 3.2.1.

Como aún no hemos podido construir $T[\rho]$, entonces tampoco conocemos una forma exacta para E_{xc} , lo cual representaría haber resuelto de forma exacta el problema. No obstante, hay que notar que el método de Kohn y Sham tiene una enorme ventaja: permite calcular un importante porcentaje de la energía cinética ya que, en una gran variedad de sistemas, $T[\rho] - T_s[\rho]$ es muy pequeña [6] y la E_{xc} se puede cuantificar mediante métodos aproximados.

Usando las ecuaciones (3.24) y (3.38) podemos expresar la energía total del sistema como

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho] = 2 \sum_{j=1}^{N/2} \int \psi_j^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_j^2 \psi_j d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + e^2 \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (3.39)$$

por lo que la ecuación (3.33) toma la forma

$$\mu = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.40)$$

donde el potencial externo es

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (3.41)$$

siendo $v_H(\mathbf{r})$ el potencial de Hartree y $v_{xc}(\mathbf{r})$ el potencial de intercambio y correlación definidos por

$$v_H(\mathbf{r}) \equiv e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3.42)$$

y

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.43)$$

Es importante notar que el método de Kohn y Sham incluye las interacciones electrón-electrón dentro del potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$.

La ecuación (3.40) con la constricción (3.21) es exactamente igual a la que se obtiene al aplicar la DFT a un sistema de electrones que no interactúan y que se encuentran bajo la acción de un potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, por lo que, se puede obtener la $\rho(\mathbf{r})$ que satisface (3.40) resolviendo N ecuaciones de un electrón de la forma

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_j = \varepsilon_j \psi_j, \quad (3.44)$$

y además,

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} |\psi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (3.45)$$

Para poder plantear -y por lo tanto resolver- el problema del gas de electrones interactuantes debemos primero construir un funcional $E_{xc}[\rho]$ lo más preciso posible. La manera más común de hacerlo es mediante la aproximación de densidad local que fue propuesta por Kohn y Sham dentro del mismo artículo en el que desarrollaron el resto del método.

3.2.4. La aproximación de densidad local

En esta sección, se discute la forma más simple de calcular la energía de intercambio y correlación de los electrones ($E_{xc}[\rho]$) en función de la densidad: la aproximación de densidad local (LDA), donde la $E_{xc}[\rho]$ se construye asumiendo que dicha energía por electrón ($\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$) es igual a la de un gas electrónico homogéneo $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ que tiene la misma densidad en el punto \mathbf{r} que el sistema real [31]. Entonces, se tiene que

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.46)$$

y

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.47)$$

donde

$$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.48)$$

Para encontrar la $\epsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ se utiliza una relación desarrollada por Dirac que tiene la forma [6]

$$\epsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.49)$$

Por otra parte, la energía de correlación se obtiene por medio del método paramétrico de Perdew y Zunger [32]. La expresión que encontraron para la energía de correlación de un gas electrónico con densidad uniforme es

$$\epsilon_c^{\text{hom}}(r_s) = A \left\{ \ln \left(\frac{x^2}{X(x)} \right) + \frac{2b}{Q} \arctan \left(\frac{Q}{2x+b} \right) + \right. \\ \left. - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \left(\frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \arctan \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\}, \quad (3.50)$$

donde r_s es el radio de una esfera cuyo volumen es el efectivo de un electrón, es decir, r_s es tal que,

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (3.51)$$

y de igual forma,

$$x \equiv \sqrt{r_s}, \quad (3.52)$$

$$X(x) \equiv x^2 + bx + c, \quad (3.53)$$

y

$$Q \equiv 4c - b^2. \quad (3.54)$$

Además, los parámetros A , x_0 , b y c se ajustan interpolando a partir de los obtenidos usando el método de Monte Carlo en los límites de alta y baja densidad. Es importante saber que la ecuación (3.50) es aceptada como la forma más precisa de calcular la energía de correlación de un gas electrónico homogéneo [6].

La LDA ignora correcciones a $E_{xc}[\rho]$ debidas a inhomogeneidades en la densidad del gas electrónico cercanas al punto \mathbf{r} . Es sorprendente que, a pesar de la naturaleza inexacta de esta aproximación, proporciona resultados aceptables con la máxima sencillez. Más recientemente se han empezado a incluir correcciones usando expansiones de gradientes, llamadas aproximaciones de gradientes generalizados (GGA). Sin embargo, se ha observado que en muchos sistemas los resultados obtenidos a partir de la GGA pueden ser más lejanos a los valores experimentales que aquellos calculados por medio de la LDA. El éxito de la LDA se puede atribuir a que conduce a la regla de suma correcta para el hueco de correlación e intercambio [25][27], el cual es

una cuasi-partícula que describe la disminución de la densidad electrónica alrededor de la posición del electrón causada por la interacción coulombiana y el principio de exclusión de Pauli [33].

Hasta aquí, hemos desarrollado las bases teóricas para calcular la energía del estado base de un sistema de electrones interactuantes dentro del formalismo de la DFT usando la LDA. En la siguiente sección se extiende la teoría desarrollada a sistemas con simetría traslacional.

3.3. Modelo de superceldas

En sistemas periódicos conformados por la repetición de superceldas se puede hacer uso del teorema de Bloch [10] según el cual las funciones de onda electrónicas se pueden escribir de la forma

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \exp \{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} u_j(\mathbf{r}), \quad (3.55)$$

donde j es el índice de banda de energía, \mathbf{k} es el vector de onda y $u_j(\mathbf{r})$ es una función con la misma periodicidad que la red. Esto último implica, por el teorema de Fourier, que $u_j(\mathbf{r})$ se puede expandir como una combinación lineal de ondas planas de vectores \mathbf{G} del espacio- \mathbf{k} ,

$$u_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{G}} \exp \{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}\}, \quad (3.56)$$

donde $C_{j,\mathbf{G}}$ son constantes. Sustituyendo (3.56) en (3.55), se obtiene

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp \{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\}. \quad (3.57)$$

Con el teorema de Bloch se cambia el problema de calcular un número infinito de funciones de onda electrónicas por el de calcular un número finito de ellas en un número infinito de puntos \mathbf{k} . Las funciones de onda electrónicas en puntos \mathbf{k} muy cercanos entre sí son prácticamente idénticas, por lo que es posible representar a todas ellas con la función de onda en un solo punto \mathbf{k} y así, usar un número reducido de puntos \mathbf{k} para resolver el problema. Además, se han desarrollado varios métodos para escoger los puntos \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin de forma eficiente. En este trabajo la selección de puntos \mathbf{k} se realiza con el método de Monkhorst y Pack [34] en el que se genera una malla uniforme en el espacio recíproco y a cada uno de los puntos de dicha malla se le asigna un peso correspondiente a la zona del espacio recíproco que representa a causa de la simetría de la supercelda. Por ejemplo: considere una red cuadrada cuya primera zona de Brillouin se muestra delimitada por la línea punteada en la figura 3.1. Debido a las simetrías presentes en dicho sistema, todos los puntos de la primera zona de Brillouin tienen un punto equivalente dentro de la región

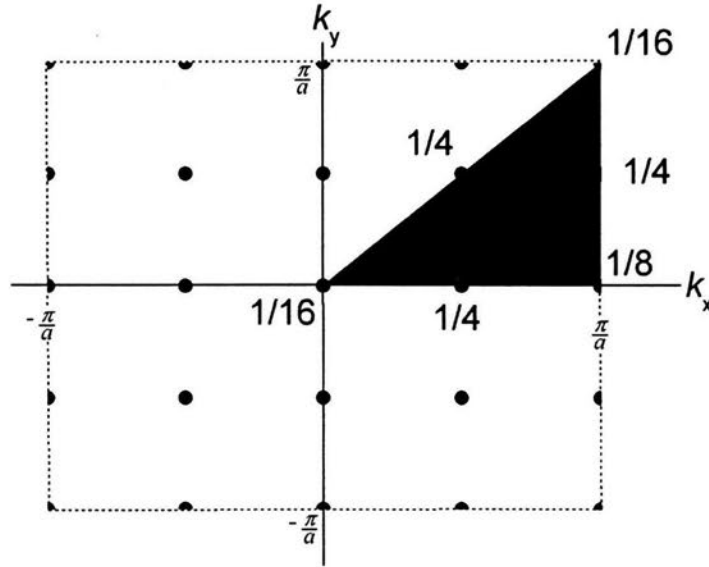


FIGURA 3.1. Primera zona de Brillouin de una red bidimensional cuadrada (delimitada con líneas punteadas). Se muestra también una malla de 4×4 puntos los cuales pueden ser representados por aquellos que están dentro de la región sombreada si se les asocia el peso que se encuentra junto a cada uno de ellos.

sombreada. De esta forma, si trazamos una malla de 4×4 puntos \mathbf{k} (representada con círculos negros), basta con tomar en cuenta aquellos puntos que se encuentran dentro de la zona sombreada si se les asigna un peso normalizado proporcional a la cantidad de puntos que representa (mostrado junto a cada punto). El punto $\Gamma = (0, 0)$ no tiene puntos equivalentes por lo que su peso es $1/16$. Se divide entre 16 para que la suma de todos los pesos sea uno. Análogamente, el punto $\mathbf{X} = (\frac{\pi}{a}, 0)$ tiene un peso $1/8$ ya que representa a los puntos en las posiciones $(-\frac{\pi}{a}, 0)$, $(0, \frac{\pi}{a})$ y $(0, -\frac{\pi}{a})$, así como a él mismo¹.

Es bien sabido que los coeficientes de las ondas planas con baja energía cinética son más importantes que aquellos con una energía cinética alta. Esto quiere decir que la base se puede truncar para incluir sólo aquellas ondas planas que tienen energías cinéticas menores que alguna energía de corte (E_{cutoff}), es decir, podemos calcular la función de onda hasta los vectores \mathbf{G} tales que

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}| < E_{cutoff}. \quad (3.58)$$

Cuando se usan ondas planas como base para las funciones de onda electrónicas,

¹Nótese que todos puntos equivalentes de \mathbf{X} tienen un valor de $1/2$ ya que se encuentran sobre la frontera de la primera zona de Brillouin.

las ecuaciones de Kohn y Sham toman una forma sencilla. Para ello, se sustituye la ecuación (3.57) en (3.44) y se conmuta el operador laplaciano con la suma hasta obtener

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right) \exp \{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} \right] \\ = \varepsilon_j \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp \{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\}, \end{aligned} \quad (3.59)$$

donde se usa la relación

$$\nabla^2 \exp \{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} = -|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \exp \{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\}. \quad (3.60)$$

Multiplicando toda la expresión por $\exp \{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}\}$ e integrando sobre \mathbf{r}

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \int \exp \{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r} + \right. \\ \left. + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \exp \{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r} \right) \\ = \varepsilon_j \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \int \exp \{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Como

$$\int \exp \{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}, \quad (3.62)$$

y

$$\int v_{ext}(\mathbf{r}) \exp \{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r} = \tilde{v}_{ext}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}), \quad (3.63)$$

donde $\tilde{v}_{ext}(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ es la transformada de Fourier de $v_{ext}(\mathbf{r})$, entonces llegamos a la expresión

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \tilde{v}_{ext}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \right] C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_j C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}. \quad (3.64)$$

La solución de la ecuación (3.64) se obtiene diagonalizando la matriz hamiltoniana cuyos elementos $(H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}})$ están dados por los términos dentro del corchete en la ecuación (3.64). Una vez diagonalizada la matriz $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ se obtienen los coeficientes $C_{j,\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ y con ellos las funciones de onda ψ_j [Ec. (3.57)], además, por medio de las ecuaciones (3.45) y (3.39) se puede expresar la densidad electrónica y la energía total del estado base. El tamaño de la matriz $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ está determinado por la E_{cutoff} y será demasiado grande para problemas que contengan a todos los electrones de los átomos; este problema se resuelve por medio de la aproximación del pseudopotencial, la cual se describe en la siguiente sección.

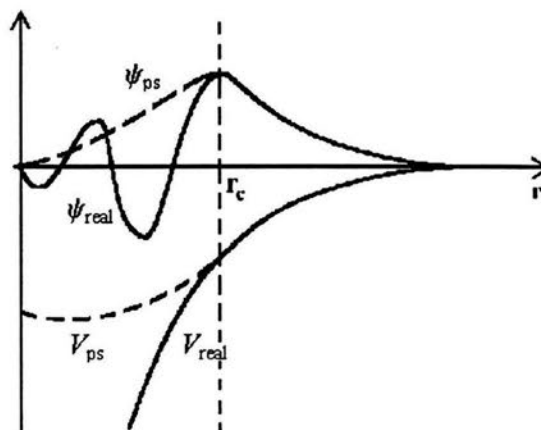


FIGURA 3.2. Ilustración esquemática del potencial real (línea continua) y de un pseudopotencial (línea punteada), así como de sus correspondientes funciones de onda (línea continua y punteada, respectivamente) [25]. Las pseudo-funciones de onda son suaves y fáciles de expandir con ondas planas, además, son iguales a las reales para radios mayores a r_c .

3.4. La aproximación del pseudopotencial

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para varios átomos se consideran tres elementos con propiedades bastante diferentes: los núcleos atómicos, los electrones internos y los electrones externos. Los electrones externos son los responsables de formar los enlaces químicos en el sólido y -como su nombre lo indica- están localizados en las capas más externas de los átomos. Mientras que los electrones internos, localizados en las capas más profundas de los átomos, se comportan como si fueran inertes. La aproximación del pseudopotencial se basa en estas ideas y reemplaza al potencial causado por los electrones internos y el núcleo por un pseudopotencial (V_{ps}) que actúa sobre un conjunto de pseudofunciones (ψ_{ps}) en lugar de las funciones reales de los electrones externos [25].

Los pseudopotenciales deben construirse de forma tal que, para distancias al centro del núcleo mayores a un cierto radio de corte r_c , los pseudopotenciales y las pseudofunciones coincidan, respectivamente, con el potencial y la función de onda reales, los cuales excluyen los efectos debidos a los electrones internos. En la región interna del átomo, la función de onda tiene una gran cantidad de nodos los cuales requieren un gran número de puntos de la red recíproca en la expansión en ondas planas, haciendo que el cálculo sea muy lento. Las pseudofunciones son generalmente suaves por lo que se expanden con un número relativamente pequeño de ondas planas, ahorrando tiempo de cómputo (ver figura 3.2).

Por la forma en la que se construyen, los pseudopotenciales se clasifican en tres grupos: (i) empíricos, (ii) semi-empíricos, y (iii) generados a partir de primeros princi-

pios. Por otra parte, cuando se comportan frente a la dispersión igual que el potencial original son llamados pseudopotenciales conservadores de norma (*norm conserving*). El nombre se debe a que deben cumplir con la condición de que la integral de 0 a r_c de la norma al cuadrado de sus correspondientes pseudofunciones de onda es igual a la misma integral para la función de onda real. Por otra parte, se les llama locales cuando usan el mismo potencial para todas las componentes del momento angular de la función de onda y únicamente dependen de la distancia al centro del núcleo. En este trabajo se utilizan pseudopotenciales no-locales, conservadores de norma, generados a primeros principios llamados Troullier-Martins [35].

Los cálculos realizados en este trabajo se llevaron a cabo por medio del paquete computacional CASTEP, el cual es estudiado en el capítulo siguiente.

Capítulo 4

EL CÓDIGO CASTEP

El CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) es un paquete de cómputo que se basa en la mecánica cuántica para cuantificar la energía total de materiales cristalinos. También se utiliza para calcular la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos, así como las propiedades ópticas y puede incluir métodos de dinámica molecular para encontrar la configuración del estado base, las fuerzas que actúan sobre los átomos y la presión dentro de la celda unitaria. Para ello utiliza pseudopotenciales, la expansión de las funciones de onda en la base de ondas planas y la DFT para incluir las interacciones interelectrónicas. El potencial de intercambio y correlación lo puede calcular por medio de las aproximaciones LDA o la GGA.

4.1. Algoritmo del código

El programa CASTEP utiliza las cuatro aproximaciones discutidas en el capítulo anterior para calcular la energía total de un sistema periódico dada una configuración iónica fija [7]:

1. Utiliza la aproximación adiabática para separar las coordenadas iónicas de las electrónicas.
2. Sustituye los potenciales iónicos por pseudopotenciales.
3. Supone una colección de coeficientes $C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ generada al azar. Calcula la función de onda con la ecuación (3.57) y por medio de la ecuación (3.45) genera la densidad electrónica .
4. Calcula por medio de la LDA o la GGA el potencial de intercambio y correlación $[v_{xc}(\mathbf{r})]$.
5. Hace una transformación de Fourier rápida (FFT) del potencial externo $[v_{ext}(\mathbf{r})]$.
6. Selecciona, usando el desarrollo de Monkhorst y Pack, un conjunto apropiado de puntos \mathbf{k} dentro de la primera zona de Brillouin.
7. Expande a las funciones de onda en la base de ondas planas, truncando dicha expansión para una energía de corte (E_{cutoff}) dada.
8. Resuelve la ecuación (3.64) diagonalizando la matriz $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ y, por medio de las ecuaciones (3.45) y (3.39), calcula la densidad y la energía del gas electrónico.

9. Toma la nueva densidad electrónica generada en el paso anterior, la mezcla con la que ya existía y regresa al paso 4. Los pasos 4 a 8 los repite tantas veces sea necesario hasta que el cambio en los eigenvalores ε_j de la ecuación (3.64) sea menor que un parámetro preestablecido, proceso que se conoce como autoconsistencia.
10. Calcula la energía total del sistema resolviendo la ecuación (3.7).

El código CASTEP cuenta con la ventaja de incluir una serie de verificaciones donde asegura que los cálculos con los parámetros seleccionados convergen y con las facilidades para correr en paralelo. Nótese que en este trabajo no se corrió en paralelo por no contar con licencias para hacerlo. Además, el programa se maneja por medio de ventanas a través del ambiente Cerius². Por otro lado, todos algoritmos que utiliza están altamente optimizados por programadores profesionales. Sus mayores limitaciones se heredan del uso de la DFT por lo que no es confiable para realizar cálculos que incluyan estados excitados ni para sistemas magnéticos.

4.2. Parámetros importantes

El CASTEP tiene una gran cantidad de parámetros libres que pueden ser modificados por el usuario para permitir un uso flexible del paquete. Con el fin de que los cálculos presentados en este trabajo puedan ser reproducidos con exactitud, se incluye el valor asignado a cada uno de dichos parámetros a lo largo de esta investigación en la siguiente tabla:

Parámetro	Valor utilizado
Cálculo de $v_{xc}(\mathbf{r})$	LDA
E_{cutoff}	900 eV
Distancia entre puntos \mathbf{k}	0.04 \AA^{-1}
Malla FFT	$60 \times 60 \times 80^1$
Criterio de convergencia: cambio de la energía total	$2 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}$
Criterio de convergencia: fuerza promedio sobre los átomos	0.05 eV/ \AA
Criterio de convergencia: desplazamiento promedio	0.001 \AA
Criterio de convergencia: estrés promedio	10^8 Pa
Pseudopotenciales	generados a primeros principios conservadores de norma no-locales representados en el espacio \mathbf{k}

La E_{cutoff} escogida es la mínima posible con la que se garantiza que los cálculos hechos para sistemas que contienen átomos de Si y de H son precisos. Por otra parte, los pseudopotenciales utilizados, con todas las características mencionadas en la tabla anterior, se generan a través de un método ideado por Troullier y Martins [35].

Como se explicó en la sección anterior, CASTEP encuentra la energía del estado base partiendo de una densidad electrónica tomada al azar a la que le aplica las ecuaciones de Kohn y Sham hasta obtener una nueva densidad y un nuevo valor de la energía. Luego, a esa nueva densidad le aplica nuevamente las mismas ecuaciones y obtiene otra. Este proceso lo repite varias veces hasta que los eigenvalores ε_j de la ecuación (3.64) varían por una cantidad menor a un parámetro al que llamamos tolerancia de energía y que en este trabajo es de $2 \times 10^{-6} \text{ eV}$. A esta forma de encontrar la solución de un problema complejo se le llama método de autoconsistencia y es muy importante para resolver un gran número de problemas físicos numéricamente.

En esta tesis, la autoconsistencia se hizo mediante el método de minimización electrónica llamado mezcla de densidades (*density mixing*) usando la opción para aislantes. Esta técnica es ampliamente recomendada para ser utilizada en cualquier tipo de sólidos por ser eficiente y robusta. El esquema de mezcla de densidad de carga usado es Pulay-CG [36], el cual calcula la nueva densidad de carga mediante una combinación lineal de las densidades iniciales utilizadas en un cierto número de pasos previos. En este caso se tomaron en cuenta 20 pasos previos, una amplitud de mezcla de 0.8 y un vector de corte (*cutoff vector*) de 1.5 \AA^{-1} .

¹ Este valor sólo se utilizó en las celdas unitarias cuyo tamaño es igual a la de 32 átomos de Si. Para celdas unitarias más pequeñas se utilizaron mallas equivalentes.

El CASTEP no solamente calcula la energía total del sistema a temperatura cero, también permite la relajación geométrica del sistema y el cálculo de propiedades electrónicas y ópticas. La siguiente sección está dedicada a la revisión del cálculo de las propiedades que fueron utilizadas en este estudio.

4.3. Propiedades del estado base

4.3.1. Configuración de mínima energía

Una de las funciones que realiza el CASTEP es la relajación geométrica con la cual modifica la estructura de la celda unitaria, conservando todos los enlaces atómicos originales, hasta encontrar la forma que minimiza a la energía. Para ello, calcula la energía total del sistema para diversas configuraciones y compara la energía de cada una de ellas. Específicamente, se utiliza el algoritmo para minimizar funciones BFGS, que es una generalización al espacio de configuración de la celda unitaria del método numérico de minimización de Newton [37]. Esta función permite someter a la celda unitaria a presiones externas constantes así como fijar algunos parámetros de constricción como la posición de ciertos átomos o algunas longitudes y ángulos de la celda unitaria. Además, se verifica que la configuración de mínima energía cumpla con todos los criterios de convergencia mencionados en la tabla anterior.

4.3.2. Estructura de bandas electrónicas

Una vez encontrada la configuración de menor energía, la estructura de bandas electrónica se obtiene al resolver la ecuación (3.64) usando las funciones de onda ψ_j del estado base. Para cada punto \mathbf{k} fijo, ϵ_j es la energía de la j -ésima banda. Es bien sabido que el formalismo de la DFT es una teoría diseñada para el estado base por lo que no cuantifica correctamente la energía de los estados excitados. Consecuentemente, en los semiconductores no calcula correctamente el ancho de la brecha energética (E_g). Este problema se soluciona a través de un operador tijeras (*scissors operator*) el cual aumenta rígidamente la energía en la banda de conducción respecto a la banda de valencia incrementando de forma artificial el valor de E_g hasta obtener el ancho experimental correcto. Se puede demostrar, comparando cálculos computacionales de DFT con otros métodos, que para los semiconductores, incluyendo el operador tijeras adecuado, se reproduce con precisión la estructura de bandas [38][39].

Por otra parte, siempre podemos obtener la densidad de estados a partir de la estructura de bandas mediante la integral de los estados permitidos en cada nivel de energía. Como los efectos de los fonones y los errores causados por los pseudopotenciales no han sido tomados en cuenta, así como para incluir los efectos causados por impurezas y la energía térmica, se utiliza un operador de embarradura (*smearing operator*). Esto lo hace multiplicando el número de estados energéticos permitidos por una campana gaussiana durante el proceso de integración antes mencionado.

4.3.3. Teoría de la respuesta óptica

Los efectos generados por una onda electromagnética dentro de diferentes materiales pueden ser descritos por una constante dieléctrica compleja

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (4.1)$$

Es posible obtener una expresión para ϵ_2 para luz incidente cuya polarización está en la dirección del vector unitario $\hat{\mathbf{u}}$ a partir de primeros principios por medio de [7]

$$\epsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k},v,c} |\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - E), \quad (4.2)$$

donde

$$\delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - E) = \begin{cases} 1, & \text{si } E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - E = 0, \\ 0, & \text{otros casos,} \end{cases} \quad (4.3)$$

Ω es el volumen de la celda unitaria, ϵ_0 es la permeabilidad del vacío y los superíndices v y c representan bandas de valencia y de conducción respectivamente. Esta expresión es análoga a la regla de oro de Fermi y puede ser vista como la suma de las transiciones posibles entre estados electrónicos ocupados y desocupados [40]. Además, como la constante dieléctrica describe una respuesta causal, se puede obtener ϵ_1 a partir de ϵ_2 por medio una transformación de Kramers-Kronig [41].

Una vez que se tiene ϵ_1 y ϵ_2 es posible obtener cualquier propiedad óptica. Por ejemplo, en medios no-magnéticos, *i. e.*, materiales cuya permeabilidad magnética es cercana a uno, el índice de refracción

$$n = n_1 + in_2, \quad (4.4)$$

se relaciona con la constante dieléctrica mediante la expresión

$$\epsilon \simeq n^2. \quad (4.5)$$

Igualando las partes reales e imaginarias de la ecuación (4.5) se obtiene que

$$\epsilon_1 = n_1^2 - n_2^2, \quad (4.6)$$

y

$$\epsilon_2 = 2n_1n_2. \quad (4.7)$$

Por otro lado, el coeficiente de absorción (α) estima la fracción de energía transformada en calor por efecto Joule al pasar la onda electromagnética por unidad de espesor del material y se obtiene a partir de n_2 utilizando la relación [41]

$$\alpha = \frac{2n_2\omega}{c}, \quad (4.8)$$

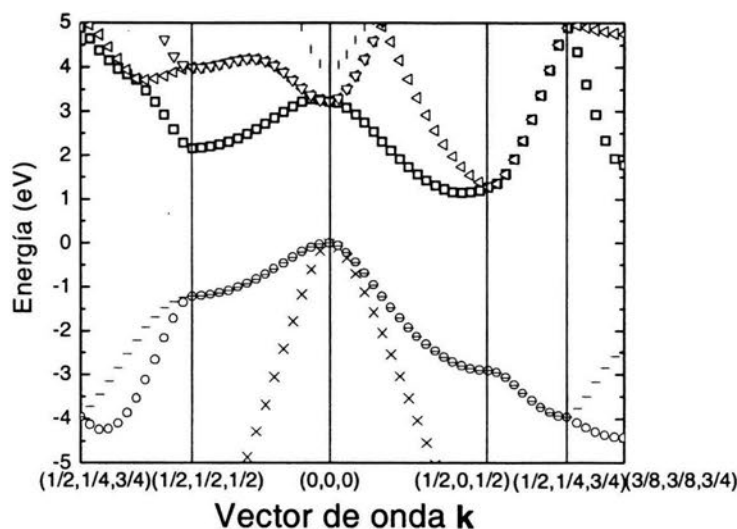


FIGURA 4.1. Estructura de bandas electrónicas del *c*-Si calculadas con la DFT usando la LDA. Para reproducir el valor del ancho de la brecha se utilizó un operador tijeras de 0.7 eV.

donde ω es la frecuencia de la luz y c la velocidad de la luz en el vacío.

El cálculo de las propiedades ópticas se basa en la estructura de bandas, por lo que es necesario introducir operadores tijeras y de embarradura para utilizar la estructura de bandas electrónicas correcta e incluir los efectos térmicos y las impurezas. A modo de ejemplo, se calculó la estructura de bandas y ϵ_2 para el *c*-Si, los resultados se presentan en la sección siguiente.

4.4. Cálculos del silicio cristalino

Usando una celda unitaria de *c*-Si, se calculan la estructura de bandas electrónicas y la parte imaginaria de la función dieléctrica. Se utilizan los parámetros descritos en la sección 4.2, un operador tijeras de 0.7 eV y un operador de embarradura de 0.5 eV. La estructura de bandas se muestra en la figura 4.1 contra una trayectoria usual del espacio recíproco. Así mismo, en la figura 4.2 se muestra la ϵ_2 calculada usando la LDA (círculos abiertos) y la GGA (triángulos abiertos), ambas comparadas con datos experimentales (círculos sólidos) obtenidos por Aspnes y Studna [42]. Para estos cálculos se tomaron en cuenta 12 bandas de energía electrónicas y puntos k separados entre sí por una distancia de 0.04 \AA^{-1} .

De los cálculos hechos para el *c*-Si podemos concluir varias cosas importantes. Primero, la estructura de bandas mostrada en la figura 4.1 es parecida a la estructura de bandas real del *c*-Si: su brecha es indirecta, y, por medio del operador tijeras, se reproduce su ancho. Más aún, tiene una forma similar a la estructura de bandas

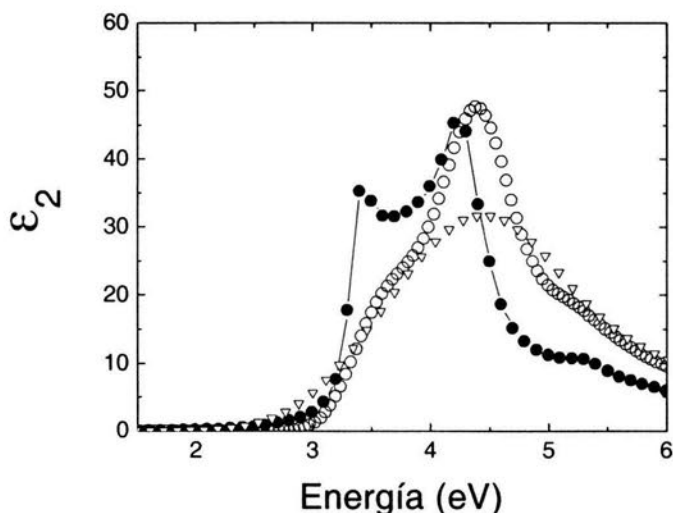


FIGURA 4.2. La parte imaginaria de la función dieléctrica del *c*-Si calculada usando la LDA (círculos abiertos) y la GGA (triángulos abiertos). Los cálculos se comparan con datos experimentales (círculos sólidos).

calculada con el método semi-empírico de amarre fuerte mostrada en la figura 1.2. También, vemos en la figura 4.2 que la ϵ_2 calculada por medio de la LDA esboza los picos experimentales y es del mismo orden de magnitud, mientras que la calculada usando la GGA no muestra estructura y es más pequeña. Esto quizá se debe a la cancelación de errores que se genera al utilizar la LDA como consecuencia de llevar a cabo correctamente la regla de suma para el hueco de correlación e intercambio (ver la sección 3.2.4). Además, es posible notar que, tanto la estructura de bandas electrónicas como las propiedades ópticas del *c*-Si, se calculan de buena forma por medio de la LDA con los parámetros mencionados en la sección 4.2, incluyendo un operador tijeras de 0.7 eV y un operador de embarradura de 0.5 eV. Por ejemplo, en el límite estático ($\omega \rightarrow 0$) el valor calculado de ϵ_1 es 12.2, mientras que el dato experimental es 11.7 [10].

Los cálculos realizados en esta tesis fueron llevados a cabo en una computadora Silicon Graphics modelo O², con procesador R1200 y 256MB de memoria RAM. El tiempo de cómputo utilizado en los cálculos del *c*-Si fue de 26 minutos, 32.9 segundos para el cálculo de la estructura de bandas y 1 hora, 46 minutos, 44.7 segundos para las propiedades ópticas.

En vista de que las propiedades del *c*-Si se calculan de buena forma con los parámetros utilizados en esta sección, mismos que no intervienen al comparar la respuesta óptica para distintas polarizaciones, dichos parámetros se utilizan durante todos los cálculos del siguiente capítulo cuyo objetivo es modelar al P*Si* birrefringente.

Capítulo 5

SILICIO POROSO BIRREFRINGENTE

Desde las primeras investigaciones acerca de PSi se notó que los poros tienden a formarse paralelos a las direcciones cristalográficas equivalentes a $[100]$ (ver figura 2.4) [16][18]. Recientemente se demostró que usando obleas de c -Si orientadas en la dirección $[110]$ altamente dopadas tipo p , las muestras de PSi tienen una anisotropía en la parte real del índice de refracción (n_1) causada por el crecimiento preferencial de los poros [3]. Además, en los espectros reportados, n_1 alcanza su valor máximo cuando la luz incidente está polarizada a lo largo de la dirección cristalográfica $[1\bar{1}0]$, es decir, cuando el vector del campo eléctrico de la luz se encuentra sobre los planos que contienen a los poros. A este tipo de PSi se le conoce como silicio poroso birrefringente (PSi- b) debido a que sus propiedades ópticas responden anisotrópicamente y se cree que es una buena alternativa para fabricar sensores de distintos gases en cantidades extremadamente pequeñas, así como dispositivos ópticos sensibles a la polarización. El objetivo de esta investigación es modelar, a través de cálculos *ab initio*, las propiedades del PSi- b incluyendo la dependencia de las propiedades ópticas con la polarización de la luz incidente, y comparar los resultados obtenidos con los datos experimentales.

5.1. Modelando la anisotropía

Con el fin de realizar un estudio a primeros principios del PSi- b dentro del formalismo de la DFT-LDA por medio del programa computacional CASTEP, es necesario construir un modelo periódico que contenga sus principales características pero que a la vez esté formado por superceldas con un tamaño razonable tal que permita realizar los cálculos con el equipo de cómputo utilizado y en un tiempo relativamente corto. Para ello, en este trabajo se parte de una supercelda de c -Si con 32 átomos orientada en la dirección $[110]$ y posteriormente se remueven columnas de átomos de Si formando muestras con poros en las direcciones $[100]$ y $[010]$. Los enlaces libres fueron saturados con átomos de hidrógeno (H) como sucede en las muestras frescas de PSi y de forma análoga a lo hecho en las referencias [40][43].

El estudio se hizo para un modelo, el cual se muestra en la figura 5.1. Es importante notar que la supercelda esta conformada por 24 átomos de Si y 20 átomos de H, así como también, que los poros tiene una forma elíptica. Así, si se define la porosidad como el número de átomos de Si de la supercelda entre 32, el número de átomos de Si en la supercelda antes de introducir los poros, la porosidad del modelo es de 25 %. Nótese que, a pesar de que estamos despreciando la masa de los átomos de H, esta

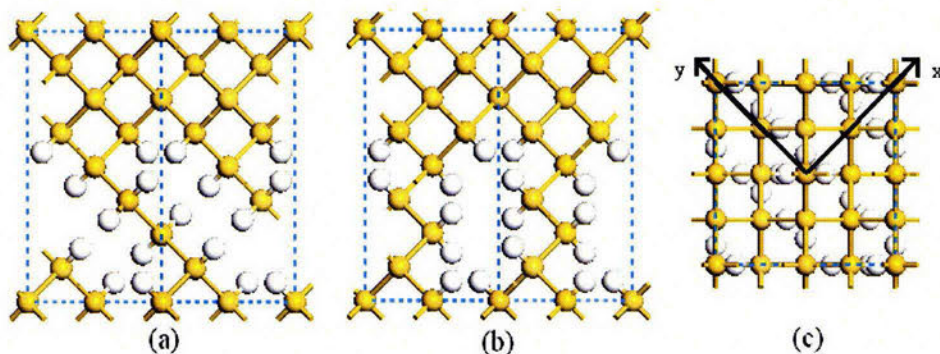


FIGURA 5.1. Vistas (a) $[100]$, (b) $[010]$ y (c) $[001]$ de la supercelda (delimitada por las líneas punteadas) del modelo de P*Si-b* el cual tiene una porosidad del 25 % y contiene 24 átomos de Si (bolas amarillas) y 20 átomos de hidrógeno (bolas blancas). Los poros tienen una forma elíptica. En el inciso (c) se muestran también las direcciones de los ejes x y y .

forma de estimar la porosidad es similar a la manera experimental donde se mide la razón de la masa de la muestra porosa y la oblea cristalina.

Con miras a que los cálculos se realicen en un tiempo razonable, el modelo tiene poros cuyo diámetro es un orden de magnitud más pequeños que el de los microporos reales, además, su distribución y su forma son totalmente regulares. Por otra parte, las formas elípticas de los poros no se encuentran comúnmente [17]. Sin embargo, este modelo simplificado predice acertadamente el comportamiento del P*Si-b* e incluso permite obtener nuevas predicciones acerca de este material. Es importante notar que en una región de la supercelda se mantiene la estructura del *c*-Si, lo cual quizá sucede dentro de los alambres cuánticos de Si donde los efectos superficiales son despreciables.

En este trabajo, es de suma importancia tener presente la geometría del sistema, incluyendo a las posibles polarizaciones de la luz. Para ello se incluye la figura 5.2 donde se muestran las direcciones más importantes: la luz incide en la dirección $[110]$, los poros se encuentran sobre los ejes x y y , mientras que la componente del campo eléctrico de la luz está sobre las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[001]$.

5.2. Resultados

En la sección 4.4 se puede notar que la DFT-LDA con los parámetros utilizados conduce a resultados cercanos a los experimentales para el *c*-Si. Por tales motivos, en esta tesis los cálculos del P*Si-b* son realizados con dichos parámetros, excepto que ahora se usa la supercelda mostrada en la figura 5.1. También es importante notar que se utilizó la misma computadora que en los cálculos anteriores. Primeramente se

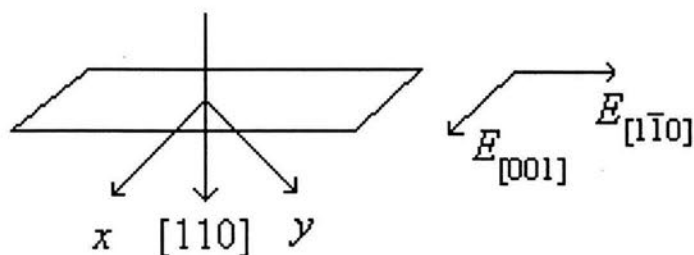


FIGURA 5.2. Algunas direcciones importantes. Nótese que cuando el campo eléctrico está en la dirección $[1\bar{1}0]$ se encuentra sobre el plano que contiene a los poros, mientras que la dirección $[001]$ es ortogonal a dicho plano.

ha relajado dicha supercelda y los resultados se presentan a continuación.

5.2.1. Configuración del estado base

La supercelda de P*Si-b* fue sometida a una relajación geométrica para encontrar sus posiciones atómicas de mínima energía. Para ser congruente con las condiciones experimentales sólo se permite la expansión de la supercelda en la dirección perpendicular a la superficie, *i. e.*, a lo largo de la dirección $[110]$. Se observa que la longitud de la celda unitaria relajada en la dirección $[110]$ sufre un crecimiento de 0.44047 \AA , que corresponde a un cambio de 5.4% .

Por otro lado, Buttard *et al.* [44] encontraron experimentalmente un crecimiento en la dirección $[001]$ en muestras de P*Si* cuyos poros son paralelos a dicha dirección. Nótese que para el modelo de P*Si-b*, los poros no son paralelos a la dirección $[110]$, sin embargo, también encontramos un crecimiento a lo largo de la dirección de los poros que se traduce en una expansión normal a la superficie.

En este caso es irrelevante comentar el tiempo de cómputo total ya que éste depende de la configuración inicial de la supercelda. Sin embargo, es interesante notar que el tiempo de cómputo necesario en cada iteración de autoconsistencia fue, en promedio, 3 horas.

5.2.2. Bandas electrónicas

El cálculo de la estructura de bandas se hizo incluyendo 174 bandas y un operador tijeras de 0.7 eV y utilizó 75 horas, 38 minutos 47.2 segundos de tiempo de cómputo. Los resultados se muestran en la figura 5.3. Es interesante notar que la brecha prohibida se ensanchó respecto a la del *c-Si* hasta llegar a un valor $E_g = 1.66 \text{ eV}$, además, dicha brecha se observa prácticamente directa. Este fenómeno es conocido para el P*Si* y es necesario para la existencia de la PL y la EL en el visible. El corrimiento del mínimo de la banda de conducción se puede deber a que, por la introducción de poros dentro del *c-Si*, la supercelda mostrada en la figura 5.1 se convierte en la celda

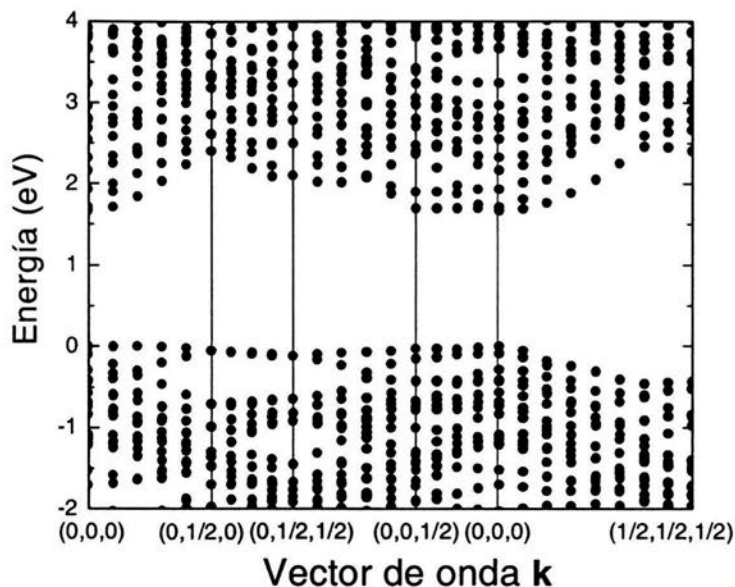


FIGURA 5.3. Estructura de bandas del modelo de P-Si-*b* utilizando un operador tijeras de 0.7 eV.

unitaria primitiva, por lo que su correspondiente primera zona de Brillouin disminuye sus proporciones. Por tales motivos, las bandas electrónicas sufren un desdoblamiento hacia el punto Γ acercando al mínimo de la banda de conducción hacia el máximo de la banda de valencia. Este resultado se ha observado experimentalmente y además es congruente con lo obtenido a través de cálculos semi-empíricos por los autores de la referencia [19].

5.2.3. Respuesta óptica

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades ópticas calculadas para el modelo de P-Si-*b* incluyendo los mismos operados tijeras y de embarradura usados en los cálculos para el *c*-Si. Además, con el fin de tener certidumbre en el espectro presentado, se tomaron en cuenta 174 bandas. Para realizar dichos cálculos se necesitaron 11 días, 8 horas, 21 minutos, 6.6 segundos de tiempo de cómputo. En la figura 5.4 se muestran los cálculos de n_1 para luz incidente a lo largo de la dirección $[110]$ con polarizaciones en $[1\bar{1}0]$ (cuadrados) y $[001]$ (círculos). Se observa que para longitudes de onda cortas (~ 200 nm) ambos n_1 son prácticamente iguales y en el límite estático ($\omega \rightarrow 0$) se encuentra que $n_{1_{[1\bar{1}0]}} = 2.45$ y $n_{1_{[001]}} = 2.41$. Los valores experimentales de n_1 de una muestra mesoporosa de P-Si-*b* con 40% de porosidad son 2.55 y 2.39 para luz incidente con polarización paralela a las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[001]$, respectivamente [3]. Es interesante notar que los cálculos a primeros principios y las

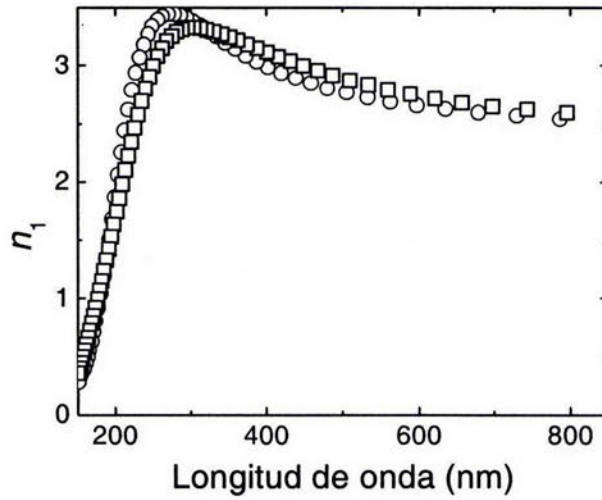


FIGURA 5.4. Gráfica de n_1 calculado con el modelo de P*Si-b* y donde la luz está polarizada a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ (cuadros) y $[001]$ (círculos).

mediciones experimentales obtienen que en el límite estático $n_{1[1\bar{1}0]} > n_{1[001]}$. Por otro lado, se observa un cruzamiento de las respuestas ópticas para las dos polarizaciones analizadas cuando la longitud de onda es 320.3 nm; el origen de dicho cruzamiento está actualmente bajo estudio.

Si ahora definimos

$$\Delta n_1 \equiv n_{1[1\bar{1}0]} - n_{1[001]}, \quad (5.1)$$

y

$$\langle n_1 \rangle \equiv \frac{1}{2} (n_{1[1\bar{1}0]} + n_{1[001]}), \quad (5.2)$$

entonces, el cociente de (5.1) y (5.2) decae al crecer la longitud de onda, como se muestra en la figura 5.5. Observe que este comportamiento se encuentra de acuerdo con lo reportado experimentalmente para muestras mesoporosas (círculos sólidos) [45].

También realizamos cálculos del coeficiente de absorción (α) para luz incidente en la dirección $[110]$, los cuales se muestran en la figura 5.6 para ambas polarizaciones siguiendo la notación de los cuadrados y los círculos de la figura 5.4. Al igual que en la gráfica 5.4 se observa un cruzamiento de los valores de α para las dos polarizaciones analizadas en 5.3 eV y, para altas energías, los resultados de las distintas polarizaciones son similares. Estos resultados se comparan con datos experimentales [46] en la figura 5.7, donde las líneas sólida y punteada representan a los espectros de absorción medidos para luz polarizada a lo largo de las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[001]$, respectivamente. Desafortunadamente no contamos con datos experimentales para

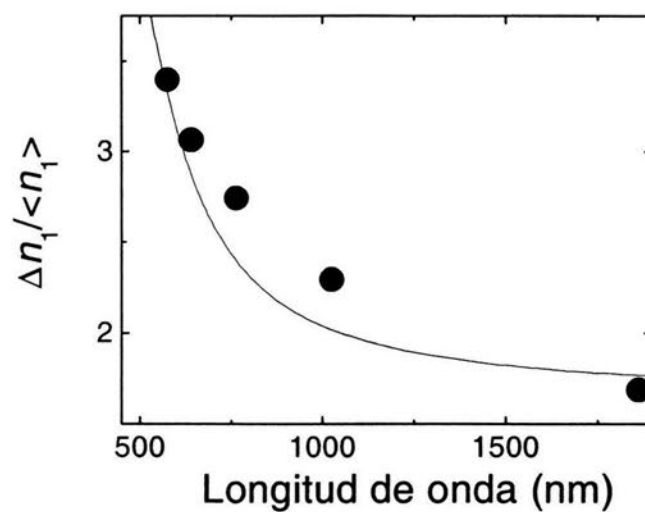


FIGURA 5.5. La curva de $\Delta n_1 / \langle n_1 \rangle$ comparada con datos experimentales (círculos sólidos).

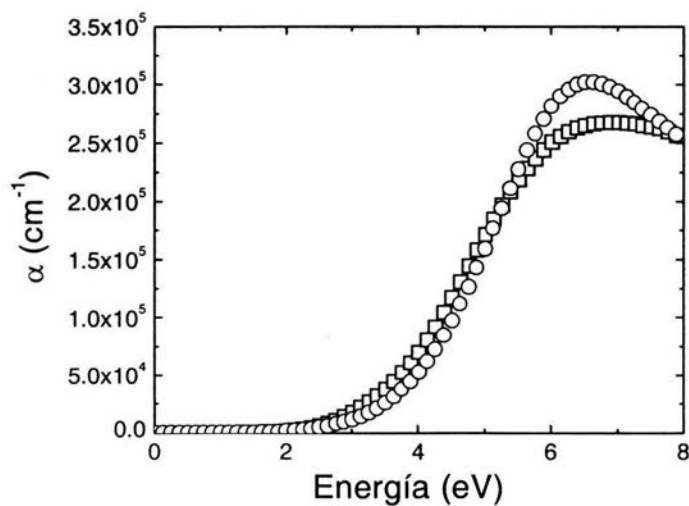


FIGURA 5.6. Cálculos de α para luz incidente polarizada en las direcciones $[\bar{1}\bar{1}0]$ (cuadrados) y $[001]$ (círculos).

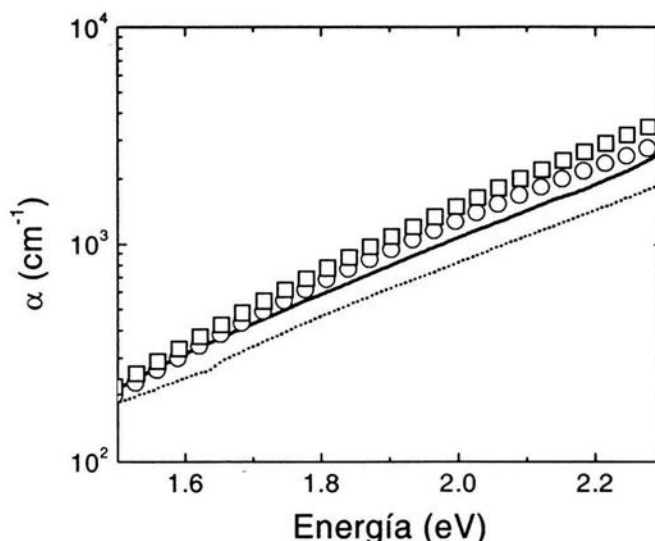


FIGURA 5.7. Comparación del espectro de absorción con mediciones experimentales. Los cuadros y los círculos representan el α calculado teóricamente y los datos experimentales se muestran con líneas sólida y punteada, ambos para las polarizaciones $[1\bar{1}0]$ y $[001]$, respectivamente.

comparar en el resto del espectro. Sin embargo, podemos ver que en esta región los resultados teóricos tienen un comportamiento muy similar a los datos experimentales y además, en ambos casos $\alpha_{[1\bar{1}0]} > \alpha_{[001]}$.

En la figura 5.8 se presentan resultados de n_1 graficados en forma polar. Los datos corresponden a una longitud de onda fija $\lambda = 543.47$ nm y las distintas polarizaciones barren todo el plano (110) donde el ángulo 0° equivale a la dirección de polarización $[1\bar{1}0]$, así mismo, la dirección $[001]$ se representa con un ángulo de 90° .

Llama la atención el corrimiento angular que muestra la gráfica 5.8 donde el mínimo se encuentra alrededor de los 60° (así como en su ángulo equivalente de 240°). Parece que este comportamiento está íntimamente relacionado con la morfología de los poros, hecho que podría emplearse para determinar experimentalmente la estructura microscópica de los poros, al menos en promedio.

En resumen, existe una diferencia significativa entre los resultados para luz incidente polarizada en las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[001]$, por lo que pensamos que nuestro modelo representa el comportamiento anisotrópico del PSi-*b*. Inclusive, los resultados obtenidos reproducen el comportamiento de los datos experimentales a pesar de que estos últimos son tomados en muestras con porosidades mayores.

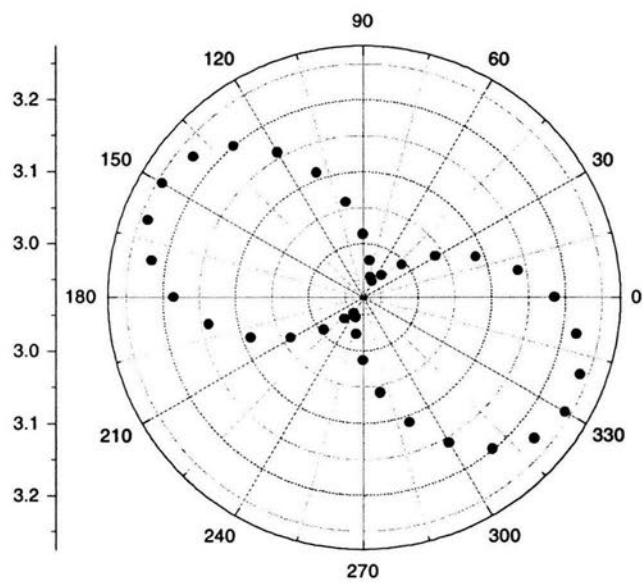


FIGURA 5.8. Valores de n_1 calculados para todas las polarizaciones del plano (110). El ángulo 0° representa la dirección de polarización $[1\bar{1}0]$.

CONCLUSIONES

Durante el transcurso de esta investigación y después de revisar la enorme cantidad de bibliografía existente a la fecha, me he dado cuenta de que los semiconductores, y en especial el silicio, son fundamentales para la tecnología actual y quizá sean los materiales más estudiados. Una nueva forma de silicio, llamada silicio poroso (PSi) y conformada por un esqueleto de alambres nanométricos, ha cobrado una gran importancia por ser un material foto- y electro-luminiscente en el visible a temperatura ambiente. Estos fenómenos se deben a un efecto combinado del confinamiento cuántico de sus portadores de carga y las impurezas que saturan su extensa superficie. Recientemente ha cobrado importancia una versión del PSi donde, debido a la orientación de sus poros en las direcciones [100] y [010], existe una respuesta anisotrópica en sus propiedades ópticas ante la polarización de la luz incidente. A este PSi se le llama silicio poroso birrefringente (PSi-*b*).

En esta tesis se estudia el comportamiento del PSi-*b* por medio de un método *ab initio*: la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para realizar dicho estudio se parte de una estructura periódica y se utilizan pseudopotenciales no-locales, conservadores de norma mediante el paquete de cómputo CASTEP.

En la primera parte de esta investigación, hemos verificado el método a través de un estudio de la estructura de bandas electrónicas y las propiedades ópticas del silicio cristalino (*c*-Si). Los resultados obtenidos muestran que:

1. Los parámetros presentados en la sección 4.2 son apropiados para reproducir las propiedades electrónicas y ópticas del *c*-Si.
2. En particular, la estructura de bandas electrónicas calculada, introduciendo un operador tijeras (*scissors operator*) de 0.7 eV, tiene una brecha prohibida indirecta cuyo ancho corresponde con el valor experimental.
3. Las propiedades ópticas se modelan de forma más apropiada utilizando la aproximación de densidad local (LDA) para conocer el potencial de intercambio y correlación, en lugar de la aproximación de gradientes generalizados (GGA). Esto probablemente se debe a que con la LDA se cancelan los errores.

Para modelar el PSi-*b* hemos partido de un modelo de superceldas y removimos columnas elípticas de átomos en las direcciones [100] y [010]. Además, para calcular sus propiedades utilizamos los parámetros que funcionaron en el caso del *c*-Si, incluyendo al operador tijeras de 0.7 eV y el uso de la LDA. La energía de corte (E_{cutoff}) fue determinada debido a la presencia de los átomos de hidrógeno. Los resultados arrojados por este estudio permiten concluir que:

1. Durante la relajación geométrica se encontró un crecimiento de la supercelda en la dirección normal a la superficie congruente con investigaciones experimentales.
2. La estructura de bandas electrónicas del modelo muestra una brecha cuyo ancho de 1.66 eV es considerablemente mayor al del *c*-Si, además, la brecha es prácticamente directa. Ambas modificaciones en la estructura de bandas electrónicas suceden debido a la presencia de los poros y son necesarias para la existencia de la foto- y electro-luminiscencia del P*Si* en el espectro visible.
3. El estudio basado en la DFT-LDA reprodujo de manera certera la anisotropía de la parte real del índice de refracción y del coeficiente de absorción del P*Si*-*b*. De hecho, los resultados del estudio *ab initio* concuerdan con datos experimentales a pesar de la diferencia en la porosidad con el modelo teórico.
4. También se hizo un análisis de la parte real del índice de refracción como función del ángulo de polarización en el que se sugiere que la orientación de sus valores extremos podrían estar ligados con la morfología de los poros.

Pienso que este último punto propone un nuevo método que permitiría conocer -en promedio- la morfología de los poros en muestras de P*Si*, birrefringente o no. No obstante, para fundamentar dicho método se debe realizar un estudio más detallado.

Finalmente, el estudio de esta tesis puede extenderse para mayores porosidades y distintas morfologías, así como utilizando diversos saturadores. Dichas extensiones se encuentran actualmente bajo estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. P. Poole y F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, (Nueva York, John Wiley & Sons Inc., 2003).
- [2] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [3] J. Diener, N. Künzner, D. Kovalev, E. Gross, V. Yu. Timoshenko, G. Polisski y F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3887 (2001).
- [4] E. Gross, D. Kovalev, N. Künzner, V. Yu. Timoshenko, J. Diener y F. Koch, *J. Appl. Phys.* **90**, 3529 (2001).
- [5] D. Kovalev, G. Polisski, J. Diener, H. Heckler, N. Künzner y F. Koch, *Phys. Stat. Sol. (a)* **180**, R8 (2000).
- [6] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Nueva York, Oxford University Press, 1989).
- [7] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya y R. H. Nobes, *Int. J. Quant. Chem.* **77**, 895 (2000).
- [8] P. Y. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, (Berlin, Springer-Verlag, 2001).
- [9] M. Alonso y E. J. Finn, *Fundamentos Cuánticos y Estadísticos*, Volumen III, (Mexico, Addison Wesley Longman, 1999).
- [10] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7a. edición, (Nueva York, John Wiley & Sons Inc., 1996).
- [11] M. Balkanski, *Semiconductor Physics and Applications*, (Nueva York, Oxford University Press, 2000).
- [12] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, (Berlin, Springer Series in Solid-State Sciences 2, Springer-Verlag, 1981).
- [13] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, (Nueva York, John Wiley & Sons Inc., 1987).
- [14] A. Uhlir, *Bell. Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [15] P. Allongue, en *Properties of Porous Silicon*, editado por L. T. Canham (Londres, IEEE, 1997).

- [16] A. G. Cullis, L. T. Canham y P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
- [17] L. T. Canham, en *Properties of Porous Silicon*, editado por L. T. Canham (Londres, IEEE, 1997).
- [18] S. -F. Chuang, S. D. Collins y R. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 675 (1989).
- [19] M. Cruz, C. Wang, M. R. Beltrán y J. Tagüeña-Martínez, *Phys. Rev. B* **53**, 3827 (1996).
- [20] W. Theiss y S. Hilbrich, en *Properties of Porous Silicon*, editado por L. T. Canham (Londres, IEEE, 1997).
- [21] J. von Behren y P. M. Fauchet, en *Properties of Porous Silicon*, editado por L. T. Canham (Londres, IEEE, 1997).
- [22] N. Koshida, en *Properties of Porous Silicon*, editado por L. T. Canham (Londres, IEEE, 1997).
- [23] G. B. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, 3a. edición, (San Diego, Academic Press Inc., 1985).
- [24] F. Koch, en *Silicon-Based Optoelectronic Material*, editado por M. A. Tischler, R. T. Collins, M. L. Thewalt, y G. Abstreifer, MRS Symposia Proceedings No. 298 (Pittsburgh, Materials Research Society, 1993).
- [25] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias y J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [26] L. de la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, (México, Continental, 1979).
- [27] R. M. Dreizler y E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, (Berlin, Springer-Verlag, 1990).
- [28] W. Kohn, en *Density Functional Theory*, editado por E. K. U. Gross y R. M. Dreizler (Nueva York, Plenum Press, 1995).
- [29] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [30] Á. Nagy y M. Levy, *Phys. Rev. A* **63**, 52502 (2001).
- [31] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [32] J. P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [33] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, (Nueva York, Oxford University Press, 1993).

- [34] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [35] N. Troullier y J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [36] G. Kresse y J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [37] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky y W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, (Cambridge, Cambridge University Press, 1986).
- [38] M. S. Hybertsen y S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [39] R. Del Sole y R. Girlanda, *Phys. Rev. B* **48**, 11789 (1993).
- [40] M. Cruz, M. R. Beltrán, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez y Y. G. Rubo, *Phys. Rev. B* **59**, 15381 (1999).
- [41] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3a. edición, (Nueva York, Wiley, 1999).
- [42] D. E. Aspnes y A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [43] E. Vázquez, J. Tagüeña-Martínez, L. E. Sansores y C. Wang, *J. Appl. Phys.* **91**, 3085 (2002).
- [44] D. Buttard, D. Bellet, y G. Dolino, *J. Appl. Phys.* **83**, 5814 (1998).
- [45] D. Kovalev, G. Polisski, J. Diener, H. Heckler, N. Künzner, V. Yu. Timoshenko y F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 916 (2001).
- [46] V. Yu. Timoshenko, L. A. Osminkina, A. I. Efimova, L. A. Golovan, P. K. Kashkarov, D. Kovalev, N. Künzner, E. Gross, J. Diener y F. Koch, *Phys. Rev. B* **67**, 113405 (2003).