



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**EXCITACIONES ELECTRÓNICAS, FONÓNICAS Y
FOTÓNICAS EN SILICIO POROSO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C A

P R E S E N T A:

Andrea Gómez Beltrán



**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Chumin Wang Chen**

Ciudad Universitaria, CDMX, Diciembre 2021



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.

Hoja de Datos del Jurado

1.- Datos del alumno

Gómez

Beltrán

Andrea

Tel: 5543505032

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

No. Cuenta.313005361

2.- Datos del tutor

Dr.

Chumin

Wang

Chen

3.- Datos del Sinodal 1

Dr.

Gerardo Jorge

Vázquez

Fonseca

4.- Datos del Sinodal 2

Dra.

Lucía

Medina

Gómez

5.- Datos del Sinodal 3

Dr.

José Eduardo

Barrios

Vargas

6.- Datos del sinodal 4

Dr.

Fernando

Sánchez

Rueda

7.- Datos del trabajo escrito

Título: Excitaciones electrónicas, fonónicas y fotónicas en silicio poroso

Número de páginas: 80

Año: 2021

A mi hermano, Oscar

AGRADECIMIENTOS

A través de estas líneas quiero manifestar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que con sus aportaciones científicas y humanas contribuyeron en la realización de esta tesis.

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutor, el Dr. Chumin Wang Chen, por compartir conmigo sus conocimientos durante la licenciatura, por el tiempo y la paciencia que dedicó a lo largo de esta investigación. Sin su orientación y soporte la culminación satisfactoria de este trabajo no se hubiera conseguido.

A todos los docentes que me impartieron clase, por aportar sus conocimientos a mi formación académica, por la motivación e inspiración para continuar mi desarrollo como científica.

A los integrantes del jurado, el Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca, la Dra. Lucía Medina Gómez, el Dr. José Eduardo Barrios Vargas y el Dr. Fernando Sánchez Rueda por la revisión de esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a la Facultad de Ciencias y al Instituto de Investigaciones en Materiales por ser mi segundo hogar y brindarme todos los recursos para continuar mis estudios. Orgullosamente UNAM. A los proyectos CONACyT-252943 y PAPIIT-IN110020 de la UNAM por su apoyo a nuestra investigación.

A mis padres, Yolanda Alicia Beltrán Peña y Oscar José Gómez Neri por apoyarme desde la elección de mi licenciatura, así como por la comprensión, el cariño, los consejos y motivación incondicional. Este logro se ha conseguido gracias a ustedes.

A mi hermano, Oscar Gómez Beltrán por su compañía esencial en mi vida. Gracias por las aportaciones, calor humano, los buenos deseos y por siempre ofrecerme las mejores conversaciones.

A mis amistades que me han acompañado desde que escucharon mi sueño de ser Física, en especial a Abigail Mancilla Mercado y Donovan Alexis Herrera Santillán por mantener su amistad y confianza en mí a lo largo de este trayecto. A los amigos que hice durante la licenciatura quienes me brindaron su apoyo y calidez, en particular a José David Jiménez Orbe, Christian Ramírez Martínez, Emiliano Ramírez Soto y Germán Emiliano López Fernández, gracias por darle alegría a mi etapa universitaria.

A las personas encargadas del Centro de Cómputo Alberto López Vivas, Alejandro Pompa García y Caín González Sánchez, así como a Yolanda Flores Salgado y Silvia Elizabeth Frausto Del Río por asistencia técnica para llevar a cabo las corridas en Supercómputo Miztli.

Resumen

La mecánica cuántica, desarrollada en los últimos cien años, brinda una visión revolucionaria de la materia a través de las excitaciones elementales, es decir, los estados excitados de la materia pueden describirse a través del conteo de dichas excitaciones o cuantos, tales como fonón, magnón, polarón, plasmón, entre otros. Hoy en día sabemos que la materia está constituida por electrones, protones y neutrones, los cuales son fermiones con masas en reposo. En cambio, los fotones –cuantos del campo electromagnético- y los fonones -modos normales de vibración o cuantos del campo vibracional- son bosones sin masa en reposo. Además, los fotones pueden existir en el vacío, a diferencia de los fonones que sólo pueden hallarse en materia. Cabe mencionar que las características de los electrones y los fotones pueden ser significativamente diferentes cuando éstos se encuentran en la materia, por ejemplo, los electrones en un sólido responden a campos externos mediante una masa efectiva que difiere de su masa inercial en el vacío, así mismo, las ondas electromagnéticas se propagan con una velocidad significativamente inferior en medios materiales que en el vacío.

En las últimas décadas, el vertiginoso desarrollo de la microelectrónica se basa en los semiconductores, donde el silicio constituye el elemento principal debido a su abundancia en la corteza terrestre y su compuesto óxido de silicio es un excelente aislante eléctrico necesario para la fabricación de transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET). Sin embargo, el silicio cristalino posee una brecha energética indirecta de 1.1 eV, la cual inhibe transiciones ópticas eficientes. En los últimos años, se ha encontrado que un alótropo del silicio con estructura porosa puede tener una eficiente foto- y electro- luminiscencia, cuya brecha energética incrementa debido al confinamiento cuántico mientras que el desorden estructural invalida al espacio recíproco. Además, el índice de refracción del silicio poroso (PSi) puede lograrse bajo diseño a través de la porosidad y en consecuencia, una amplia gama de dispositivos fotónicos se encuentra en desarrollo a partir de PSi.

En esta tesis se estudian las excitaciones electrónicas, fonónicas y fotónicas en el PSi a partir de métodos *ab-initio*, tales como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT), las cuales tienen la virtud de ser computacionalmente eficientes y no requerir datos experimentales. Los resultados de la DFT indican que el PSi hidrogenado se expande estructuralmente con la porosidad acorde con los datos experimentales, así mismo la brecha energética incrementa y tiende a ser casi directa, lo cual es consistente con las mediciones de foto y electro luminiscencias. Además, la masa efectiva de los huecos crece con la porosidad de acuerdo con el incremento de la resistividad eléctrica observada en PSi. Por otro lado, los resultados de la DFPT muestran una disminución en la velocidad de sonido con la porosidad, mientras que los espectros de absorción infrarroja y de dispersión inelástica Raman exhiben los estados vibracionales correspondientes a los enlaces silicio-hidrógeno. Con respecto a los fotones, los resultados de índice de refracción señalan una disminución sistemática con la porosidad, lo cual coincide cuantitativamente con los resultados derivados de los modelos de medio efectivo basados en el electromagnetismo clásico. Finalmente, los resultados obtenidos a primeros principios en esta tesis pueden aplicarse en el diseño de dispositivos electrónicos y fotónicos basados en PSi, tales como espejos dieléctricos omnidireccionales de amplio espectro y microcavidades de Fabry-Perot.

Contenido

| | |
|---|-----------|
| Introducción | 6 |
| Capítulo 1 Física de Semiconductores | 8 |
| 1.1 Estructura cristalina | 8 |
| 1.2 Silicio poroso | 12 |
| 1.3 Fotones en medios dieléctricos | 14 |
| 1.4 Modos normales de vibración | 18 |
| Capítulo 2 Electromagnetismo Clásico y Teoría Cuántica a Primeros Principios | 27 |
| 2.1 Respuesta óptica de semiconductores | 27 |
| 2.2 Teoría del funcional de la densidad | 30 |
| 2.3 Formalismo de Kohn-Sham | 35 |
| 2.4 Teoría perturbativa del funcional de la densidad | 41 |
| Capítulo 3 Propiedades Electrónicas y Ópticas de Silicio Poroso | 45 |
| 3.1 Espectroscopía infrarroja y Raman | 45 |
| 3.2 Propiedades del silicio cristalino | 54 |
| 3.3 Excitaciones en el silicio poroso | 59 |
| Conclusiones | 74 |
| Bibliografía | 75 |

Introducción

La primera observación de un semiconductor fue realizada por Michael Faraday en 1833 al encontrar un aumento en la conductividad eléctrica con la temperatura en el sulfuro de plata, lo cual es totalmente contrario a lo ocurrido en el cobre y otros metales. Hoy en día, se sabe que en un semiconductor la energía de Fermi -la máxima energía que puede poseer un electrón en un sólido a cero Kelvin- se encuentra en una banda prohibida y con el aumento de la temperatura hay un incremento exponencial de portadores de carga en la banda de conducción, lo cual supera los efectos de mayor cantidad de colisiones entre electrón y fonón con la temperatura, siendo éstos últimos la principal causa del aumento de resistividad eléctrica en los metales.

Otro hecho histórico importante fue la observación de fotoconductividad en semiconductores que fue reportada por Wilioughby Smith en 1873 al hallar un aumento de la conductividad eléctrica del selenio tras incidir la luz solar sobre el material [Smith,1873]. Este suceso confirma la existencia de una brecha energética alrededor de la energía de Fermi en los semiconductores y establece la base para el desarrollo de las celdas solares.

Hoy en día, el silicio constituye el elemento básico para la microelectrónica, debido a su abundancia en la corteza terrestre y su brecha energética de 1.1 eV, mientras que el óxido de silicio es uno de los mejores aislantes eléctricos para transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET). No obstante, el silicio cristalino (c-Si) posee una brecha indirecta en el espacio recíproco, la cual inhibe una absorción y emisión eficiente de fotones ya que se requiere de la asistencia de un fonón para la conservación de momento lineal.

Por otro lado, la Física de Materiales se está direccionando hacia escalas nanométricas, donde el confinamiento cuántico de las excitaciones desempeña un papel fundamental en su comportamiento y en consecuencia los efectos cuánticos pueden apreciarse fácilmente en escala macroscópica. De hecho, la nanotecnología ya está presente en nuestra vida cotidiana, por ejemplo, la telecomunicación móvil actual utiliza transistores de 5 nm.

Entre las estructuras alotrópicas del silicio se encuentra el silicio poroso (PSi), el cual se obtiene a partir de c-Si mediante un proceso de ataque químico empleando ácido fluorhídrico. El PSi es un esqueleto o esponja de silicio con una porosidad superable al 90% manteniendo el orden de largo alcance debido a la rigidez de los enlaces silicio-silicio del tipo sp^3 , lo cual ha sido confirmado mediante la difracción de Rayos X. Una de las propiedades interesantes del PSi es su eficiente foto- y electroluminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente, ya que el confinamiento cuántico incrementa la brecha energética y la presencia de los poros deshabilita el espacio recíproco, es decir, la conservación de momento lineal durante la absorción y emisión de fotones deja de ser un impedimento.

Otra propiedad atractiva del PSi es la posibilidad de manipular su índice de refracción a través de la porosidad, lo cual brinda la oportunidad de fabricar dispositivos fotónicos capaces de confinar, amplificar y modular ondas electromagnéticas. Por ejemplo, se han construido espejos dieléctricos omnidireccionales de amplio espectro basados en PSi [Palavicini,2018], así como microcavidades de Fabry-Perot para confinar fotones [Palavicini,2020].

En esta tesis se estudia el comportamiento de las excitaciones electrónicas, fonónicas y fotónicas en PSi, así como sus consecuencias en propiedades medibles tales como el índice de refracción y los

espectros de absorción infrarroja y dispersión inelástica Raman. Dicho estudio fue llevado a cabo dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) a través del código CASTEP dentro del software Materials Studio. En general, las investigaciones de primeros principios tienen la virtud de no requerir datos experimentales, cuyos resultados pueden utilizarse para el diseño de materiales y dispositivos, a pesar de su costo computacional en comparación con el modelaje semiempírico.

La presente tesis se compone de tres capítulos. En el primero se revisan los fundamentos de la Física del Estado Sólido, así como las alotropías del silicio tales como silicio cristalino, amorfo y poroso. En el segundo capítulo, se presentan las teorías del electromagnetismo clásico y de la mecánica cuántica. En particular, se introducen el método de Hartree-Fock, la DFT y la DFPT, así como el formalismo de Kohn-Sham incluyendo los pseudopotenciales y los funcionales de intercambio y correlación. En el capítulo tres se discuten los fundamentos de la absorción infrarroja y la dispersión inelástica Raman, además de introducir el código CASTEP. Así mismo, se exponen los resultados obtenidos de c-Si y de PSi basado en superceldas de 8 y 32 átomos de silicio. Algunos de éstos se comparan con los datos experimentales. Finalmente, se presentan las conclusiones de esta investigación.

Capítulo 1 Física de Semiconductores

Los semiconductores son materiales aislantes a temperatura 0 K y presentan una baja conductividad eléctrica a temperatura ambiente en comparación con los conductores convencionales. Un ejemplo representativo es el silicio cristalino (c-Si) debido a su basta presencia en la corteza terrestre. El estudio de los semiconductores ha potencializado la fabricación de dispositivos electrónicos revolucionando la ciencia y la tecnología de la actualidad, ya que constituyen la base de la ingeniería informática y de telecomunicaciones. La electrónica del estado sólido surgió con la invención del primer transistor en el año de 1947 desarrollado por John Bardeen y Walter Houser Brattain al trabajar con William Shocley en el Bell Lab. Previo a este hallazgo, los equipos electrónicos utilizaban bulbos para la amplificación de señales eléctricas. En dicho laboratorio, en 1959 se desarrolló el MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) un transistor basado en silicio monocristalino siendo uno de los dispositivos semiconductores más empleados en el mundo hoy en día [Sah,1988].

El silicio, con número atómico 14, es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre cubriendo un 25.7% de ésta, el cual en forma impura y amorfa fue descubierto en 1811 por Gay Lussac y Louis Jacques Thénard, químicos de origen francés. La producción de silicio puro se le acredita a Jöns Jacob Berzelius, químico sueco, en 1824 al calentar Potasio con tetrafluoruro de silicio y eliminando los fluosilicatos después de enjuagar varias veces el producto para obtener un resultado purificado [Rumble,1914].

La presencia de este elemento en la naturaleza no se encuentra aislado, pues es un metaloide que se representa principalmente como óxido en arena, cuarzo, cristal de roca, amatista, entre otros; y como silicatos se aprecia en granito, arcilla, mica, asbestos, etc. Debido a su abundancia y diferentes manifestaciones, el silicio es uno de los elementos más utilizados por el hombre, empleado para la fabricación de materiales de construcción hasta en la manufactura de pantallas planas, equipos de cómputo y teléfonos móviles de última generación.

Para comprender los materiales semiconductores es necesario entender la organización de los electrones en dicho material. En el presente capítulo abordaremos la configuración de los semiconductores, partiendo de nociones de estado sólido y enfatizando en el caso del silicio poroso (PSi), así como la generación y transporte de la luz con este tipo de estructuras.

1.1 Estructura cristalina

Los sólidos constituyen un estado de la materia con mayor recurrencia para la tecnología moderna, preferidos por tener propiedades versátiles. La primera propuesta que se tiene sobre la composición de la materia fue de Demócrito, un filósofo griego quien postuló que los sólidos estaban formados por partículas indivisibles a las cuales denominó átomos. En el siglo XIX, el físico inglés J. Dalton retoma la idea de Demócrito para explicar la estructura fundamental de la materia. La comprobación de los postulados de Dalton sirvió para sentar las bases de la química futura, pues a finales del mismo siglo aparecieron las primeras evidencias de que los átomos sí eran divisibles.

Actualmente, se reconoce que los átomos poseen una estructura interna cuyo núcleo está conformado por neutrones y protones, rodeados por una nube de electrones. El desarrollo de la mecánica cuántica

permitió calcular la probabilidad de encontrar la ubicación de los electrones alrededor del núcleo usando como herramienta la ecuación de Schrödinger. Además, se determinó que cualquier estado cuántico puede ser ocupado únicamente por un solo electrón y dichos estados se caracterizan por cuatro números cuánticos: nivel de energía (n), momento angular orbital (l), su proyección en la dirección z (m_l) y la proyección del espín (m_s).

Las estructuras de los sólidos y muchas de sus propiedades son determinadas por los electrones de valencia, los cuales se encuentran en los orbitales atómicos más alejados del núcleo. Los enlaces interatómicos permiten generar estructuras que pueden ser regulares o irregulares. Los sólidos con patrón de difracción formado por puntos se denominan cristales, mientras que aquellos sólidos que carecen de orden a largo alcance se conocen como amorfos. Hoy en día, existen cristales periódicos y aperiódicos, los cuales tienen o no la simetría traslacional, pero siempre mantienen el orden a largo alcance, el cual da lugar al patrón de difracción en forma de puntos [Authier,2014].

La morfología de un cristal periódico consiste en un apilamiento consecutivo de una estructura idéntica -celda unitaria- en las tres dimensiones. El estudio de sus propiedades se consigue representando al cristal como una red geométrica de puntos matemáticos que representan grupos de átomos, denominados base, los cuales tienen entornos idénticos que forman la unidad estructural de la red. Las posiciones de dichos puntos se ubican por los vectores de posición $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, donde \mathbf{a}_j son los vectores de base de la red linealmente independientes y n_j son enteros. Para cristales periódicos, existen únicamente 14 formas de organizar los puntos mencionados, las cuales forman las redes de Bravais [Kittel,2005].

Las redes de Bravais constituyen la menor subdivisión de una red cristalina que conserva las características generales de toda la retícula, de modo que, por simple traslación, puede reconstruirse el sólido cristalino periódico completo. Todas las estructuras cristalinas tienen dos redes asociadas, la red cristalina y la red recíproca. Esta última es una red en el espacio de Fourier asociado al cristal, cuyos puntos vienen dados por el conjunto de vectores definidos como $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$, donde

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \text{ y } \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (1.1)$$

son los vectores de la red recíproca y $m_j \in \mathbb{Z}$. Existe una manera de reproducir toda la estructura del cristal mediante la celda unitaria de Wigner-Seitz, la cual puede construirse de la siguiente manera en el espacio tridimensional: Primero se trazan líneas que conecten a un punto de la red con los puntos vecinos. Posteriormente, en el punto medio de esas líneas, se trazan los planos que sean perpendiculares a la línea. El volumen más pequeño encerrado por los planos trazados genera una celda primitiva de Wigner-Seitz. Esta celda alrededor del origen en el espacio recíproco es la primera zona de Brillouin [Kittel,2005].

El silicio cristalino (c-Si) tiene una de las estructuras de Bravais siendo cúbica centrada en las caras (*fcc*, por sus siglas en inglés) con una constante de red de 5.43 Å, donde cada punto representa dos átomos. Los enlaces interatómicos son de naturaleza covalente, siendo uno de los enlaces fuertes y direccionales. Cada átomo de silicio posee 4 electrones de valencia, los cuales son compartidos con los átomos vecinos, por lo que se tienen 8 electrones en los orbitales de valencia. La red recíproca asociada es una red cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*).

El tratamiento mecánico cuántico de la estructura electrónica de átomos y moléculas permitió determinar que los niveles de energía discretos en los átomos, los cuales se convierten en bandas de energía a medida que la distancia interatómica de los átomos disminuye hasta formar un sólido. Las bandas se diferencian entre sí por el intervalo de energía prohibida (E_G) y la cantidad de electrones que pueden contener en cada banda se determina de acuerdo al principio de exclusión de Pauli.

En el caso del silicio cristalino, un semiconductor con hibridación sp^3 , la cual se consigue al combinar un orbital s con tres orbitales p (p_x, p_y, p_z) del mismo átomo, dando lugar a cuatro orbitales híbridos expresados de la siguiente manera

$$\begin{cases} |h_1\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \\ |h_2\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\ |h_3\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\ |h_4\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \end{cases} \quad (1.2)$$

La geometría de dicha hibridación es tetraédrica, permitiendo la formación de enlaces del mismo tipo presentes en estructuras como el diamante, la wurtzita o esfaleritas [Sutton,1993].

El modelo de enlace covalente afirma que hay un estado enlazante con energía $-\beta$ y otro estado antienlazante con energía $|\beta|$ para cada par de orbitales híbridos de átomos vecinos más cercanos. A la banda formada por los estados enlazantes y se encuentra por debajo de la energía de Fermi (E_F) se le conoce como banda de valencia (BV), mientras que al conjunto de estados antienlazantes por encima de E_F se le denomina banda de conducción (BC). En un semiconductor, existe una brecha de energía prohibida entre la BV y la BC, de modo que la BV al encontrarse llena de electrones, pueda ceder algunos a la BC que se encuentra vacía a temperatura 0 K, mediante excitaciones térmicas o la absorción de un fotón.

Un parámetro importante en la teoría de bandas es E_F definida como el nivel energético más alto ocupado por los electrones a temperatura cero (0 K). La posición de la E_F con respecto a las bandas de energía electrónica permite determinar las propiedades eléctricas de un sólido. Cuando la E_F se encuentra en una banda de energía permitida se tiene un material conductor. Por el contrario, si la E_F está situada en una banda prohibida, habiendo una gran brecha energética entre bandas ocupadas y desocupadas, el material se clasifica como un aislante eléctrico, ya que las bandas totalmente llenas no participan en la conducción [Ashcroft,1976].

A temperatura 0 K, los materiales solamente pueden ser aislantes o conductores, mientras que a temperatura ambiente, aproximadamente 300 K, si el material tiene una $E_G \equiv E_C - E_V < 3 \text{ eV}$, éste se cataloga como semiconductor, donde E_C y E_V son respectivamente la mínima energía de la banda de conducción y la máxima energía de la banda de valencia. Para el silicio cristalino se tiene un $E_G \approx 1.11 \text{ eV}$ a temperatura ambiente.

Los modelos para describir el comportamiento de los electrones no interactuantes en los sólidos cristalinos periódicos se basan en el teorema de Bloch. En 1928, Felix Bloch demostró formalmente que las soluciones de la ecuación de Schrödinger de un solo electrón en un potencial periódico son las funciones de onda denominadas funciones de Bloch dadas por [Kittel,2005]

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.3)$$

donde la función $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ posee la misma periodicidad que la red, es decir $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, siendo $\mathbf{R} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$ con $h, k, l \in \mathbb{Z}$ y $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ y \mathbf{a}_3 vectores base de la celda unitaria. En otras palabras, las eigenfunciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico son el producto de una onda plana y otra función periódica cuyo periodo es igual al de la red cristalina.

La transición de un electrón en la banda de valencia a la banda de conducción requiere como mínimo un impulso de energía equivalente al tamaño de la brecha energética E_G . Abordando un proceso de excitación óptica en el que se debe de conservar el momento lineal cristalino también, se tiene

$$\hbar\mathbf{k}_{\text{fotón}} + \hbar\mathbf{k}_v = \hbar\mathbf{k}_c \quad (1.4)$$

donde $\mathbf{k}_{\text{fotón}}$ es el vector de onda del fotón absorbido, \mathbf{k}_v y \mathbf{k}_c son vectores de onda del electrón cuando éste se encuentra en la banda de valencia y en la banda de conducción, respectivamente. Dado que para luz visible $|\mathbf{k}_{\text{fotón}}| \approx 2\pi/(500 \text{ nm})$, la cual es mucho menor que el tamaño de la primera zona de Brillouin $\sim 2\pi/a$ con $a \approx 0.2 \text{ nm}$. En otras palabras, para la absorción de luz visible se tiene $\mathbf{k}_c \approx \mathbf{k}_v$, la cual corresponde a las transiciones verticales en la estructura de bandas electrónicas.

En el caso que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se encuentren en el mismo punto \mathbf{k} , se tiene una brecha directa, pero de no ser así, la transición del electrón requiere la presencia de un fonón para poder conservar el momento cristalino, como ocurre en el caso del silicio.

Los semiconductores pueden clasificarse en elementales y compuestos, los de la primera categoría sólo contienen un tipo de átomos, mientras que los segundos están formados por dos o más elementos con proporciones semejantes. En general, los semiconductores elementales provienen del grupo IV A de la tabla periódica.

Los cristales de silicio puro no son tan efectivos para la aplicación electrónica, pero al introducir pequeñas cantidades de otros elementos, conocidos como impurezas con una concentración típica del orden de 10^{-6} o parte por millón (ppm), se modifica significativamente la conductividad del material. A la introducción diminuta de otros elementos en un cristal se le conoce como dopaje y a los átomos introducidos se les denomina dopante. El dopaje en el cristal puede transformarlo en uno de dos tipos de semiconductores: de tipo n o de tipo p ; el primer tipo se crea cuando el dopante es un elemento que contiene un mayor número de electrones; la letra n hace alusión al signo de portador de carga mayoritario *negativo*. El elemento de uso común para este propósito es el fósforo (P). En cambio, un semiconductor de tipo p se consigue al dopar al material huésped con átomos que tienen un menor número de electrones, por lo tanto, hay vacantes de electrones en la banda de valencia, conocidos como huecos. Debido a la ausencia de la carga negativa del electrón, se considera que el hueco tiene carga positiva; factor que atrae a cualquier electrón adyacente a entrar en el hueco y dejando desocupada su ubicación anterior, por lo

tanto, en un semiconductor tipo p , los huecos se mueven en dirección contraria ante la aplicación de un campo eléctrico externo. La designación p hace referencia al signo del portador de carga mayoritario *positivo* en el semiconductor.

Las propiedades del silicio cristalino son las más adecuadas para la fabricación de la microelectrónica del presente debido a tres hechos: (1) una brecha energética de 1.1 eV para su funcionamiento en la temperatura ambiente, (2) su abundancia en la corteza terrestre favoreciendo el bajo costo y (3) el óxido de silicio es uno de los mejores aislantes eléctricos conocidos en la actualidad. En las últimas décadas, se ha encontrado una nueva estructura o alótropo del silicio que se conoce como silicio poroso, cuyos poros pueden tener dimensiones nanométricas. En la siguiente sección discutiremos sus propiedades estructurales y aplicaciones.

1.2 Silicio poroso

El silicio tradicionalmente se presenta de forma cristalina o amorfa. Esta última se caracteriza por carecer del orden periódico a largo alcance, donde el desorden topológico se origina a partir del desorden espacial de los átomos que no forman la red. Para estudiar a los sólidos con desorden topológico, se emplea la función de distribución radial $\rho(r) dr$. Esta función mide la probabilidad de encontrar un átomo vecino en una distancia $r + dr$ con respecto a un átomo arbitrario, además actúa como una medición del nivel de desorden del sistema. La función de distribución radial puede obtenerse a partir de los experimentos de difracción de Rayos X o neutrones [Zallen,1983].

En 1958, Philip Warren Anderson sugirió la posibilidad de funciones de ondas localizadas en estructuras desordenadas [Anderson,1958]. Para 1979, E. Abrahams, junto con sus colaboradores, demostró usando el método de escalamiento dentro de la aproximación de electrones independientes que un desorden aleatorio infinitesimal localiza todos los estados en sistemas de una y dos dimensiones, mientras que para sistemas tridimensionales existe un desorden crítico δ_c y la localización de todos los estados ocurre sólo si $\delta > \delta_c$, implicando ausencia de transporte electrónico [Abrahams,1979]. Inclusive en esta situación, aún existe una conducción electrónica por saltos a temperatura infinita, cuya conductividad eléctrica tiene la forma $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ [Mott, 1979]. Una de las aplicaciones del silicio amorfo (a-Si) se encuentra en celdas solares, debido a que a-Si presenta una mayor actividad óptica en comparación con c-Si originado por la ausencia tanto del espacio recíproco como la brecha energética indirecta.

La primera muestra de silicio poroso (PSi) fue sintetizado en el año de 1956 por Arthur Uhlir en Bell Labs, mediante la técnica de ataque electroquímico usando ácido fluorhídrico (HF) [Uhlir,1956]. En 1990, Leigh Canham reinició el interés hacia este material tras haber observado que el PSi era capaz de presentar fotoluminiscencia visible a temperatura ambiente, en otras palabras, el PSi emitía luz roja al ser iluminado con UV [Canham,1990]. Los descubrimientos de PSi y su interacción con la luz abrieron la posibilidad de incorporarlo en circuitos integrados, emisores y detectores de luz. Otra de las características que generaron gran interés del PSi fue su área superficial alcanzando alrededor de 300 metros cuadrados por gramo [Cisneros,2007]. Además, PSi es bio-compatible [Bisi,2000], es decir que puede introducirse a un sistema biológico sin efectos tóxicos.

Estructuralmente el PSi puede visualizarse como una esponja o un esqueleto de c-Si, donde los poros son huecos de aire con diámetros clasificados en: (1) Microporoso, cuyo diámetro es menor a 2 nm; (2) Mesoporoso, con diámetro entre 2 y 50 nm; y (3) Macroporoso, cuando el diámetro de estos poros excede 50 nm [Canham,1997]. El diámetro de los poros depende de las condiciones empleadas durante el ataque electroquímico como la corriente eléctrica, la concentración del electrolito, las características del c-Si, así como la orientación del campo eléctrico aplicado con respecto a las direcciones cristalinicas del c-Si. Estos factores permiten la obtención de poros con distinta morfología y cuando las obleas de c-Si son de tipo *p* altamente dopadas, los poros son predominantemente cilíndricos con una orientación en la dirección [100] [Chrisophersen,2001].

PSi puede obtenerse colocando una oblea de c-Si entre dos electrodos, uno de cobre y otro de platino en un electrolito, el cual es comúnmente una combinación de ácido fluorhídrico y etanol. Se aplica una diferencia de potencial entre el cátodo de platino y el ánodo de cobre. La formación de los poros se logra mediante la aplicación de una corriente eléctrica circulando a través de los electrodos, produciendo un ataque químico removiendo átomos de silicio alrededor de la punta del poro, donde hay una acumulación de huecos con carga eléctrica positiva inducida por la diferencia de potencial aplicada. El resultado de este proceso electroquímico es un material semejante a una esponja llena de poros [Canham,2018].

La porosidad (P) se define como la fracción del volumen de los poros (V_p) con respecto al volumen total de la muestra (V_M), es decir, [Lehmann,2002]

$$P = V_p / V_M . \quad (1.5)$$

De modo que la porosidad puede clasificarse como baja de 0 a 30%, media de 30 a 70% y alta cuando es mayor a 70%. El volumen de la muestra se calcula a través de

$$V_M = A d , \quad (1.6)$$

donde d es el espesor de la capa porosa y A es el área de la misma. Por otro lado, se puede medir la cantidad de masa que se disolvió durante el ataque electroquímico $\Delta m = m_i - m_f$, siendo m_i y m_f las masas de la muestra antes y después del ataque químico. Así pues, el volumen que ocupan los poros se determina empleando la densidad del silicio,

$$V_p = \Delta m / \rho_{Si} \quad (1.7)$$

donde $\rho_{Si} = 2.328 \text{ g/cm}^3$ es la densidad del c-Si a temperatura ambiente. De las ecuaciones (1.5), (1.6) y (1.7), se puede calcular la porosidad de la siguiente forma

$$P = \frac{\Delta m}{\rho_{Si} A d} . \quad (1.8)$$

La existencia de poros en muestras de silicio cristalino modifica sus propiedades físicas extensamente, como ejemplo, la resistividad eléctrica del PSi con una porosidad mayor al 50% puede alcanzar $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. Cabe destacar que dicha resistividad en las obleas p^+ dopadas con Boro se encuentra en el rango de $10^{-1} - 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y tiende a aumentar con la oxidación debido a que la resistividad eléctrica del óxido de silicio puede alcanzar hasta 10 órdenes de magnitud mayor que la de c-Si. En general, la resistividad del PSi es anisotrópica, es decir, dicha resistividad en la dirección de los poros es diferente

a la perpendicular a éstos. Por otro lado, la conductividad térmica es alrededor de 5 órdenes de magnitud menor que la del c-Si [Korotcenkov,2010].

Otra característica de gran interés en el PSi es la posibilidad de obtener bajo diseño la función dieléctrica (ε) o índice de refracción ($n = \sqrt{\varepsilon}$) para materiales no magnéticos, ya que éstos son funciones de la porosidad. De hecho, para sólidos compuestos con dimensión de los componentes mucho menor que la longitud de onda, la función dieléctrica del compuesto puede calcularse mediante modelos de medio efectivo que parten de la ecuación de Clausius-Mossotti dada por [Jackson,1999]

$$\frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0}{\bar{\varepsilon} + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3} n \gamma_{mol}, \quad (1.9)$$

donde ε_0 es la constante dieléctrica del vacío y $\bar{\varepsilon}$ es la del sólido compuesto, $n = N/V$ es la densidad de dipolos y γ_{mol} es la polarizabilidad molecular.

Consideremos un sólido compuesto por dos componentes polarizables en una matriz o *host* con constante dieléctrica ε_h y la Ec. (1.9) se convierte en

$$\frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_h}{\bar{\varepsilon} + 2\varepsilon_h} = \frac{1}{3} \frac{N_1 \gamma_1^{mol} + N_2 \gamma_2^{mol}}{V} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_h}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_h}, \quad (1.10)$$

donde la fracción de llenado del j -ésimo componente es $f_j = V_j/V$ con $j = 1$ o 2 .

En el caso del modelo de Maxwell-Garnett, se considera una de las dos componentes como la matriz ($\varepsilon_h = \varepsilon_2$) y la otra como incrustación con constante dieléctrica ε_1 y fracción de llenado f , por lo que la ecuación (1.10) puede reescribirse como

$$\frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_2}{\bar{\varepsilon} + 2\varepsilon_2} = f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \quad (1.11)$$

la cual se utiliza para determinar $\bar{\varepsilon}$ del material compuesto dentro del modelo de Maxwell-Garnett.

Por otro lado, en el modelo de Bruggeman se consideran las dos componentes como incrustaciones y el medio efectivo como matriz ($\varepsilon_h = \bar{\varepsilon}$), entonces la ecuación (1.10) tiene la siguiente forma

$$0 = f \frac{\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_1 + 2\bar{\varepsilon}} + (1-f) \frac{\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_2 + 2\bar{\varepsilon}}, \quad (1.12)$$

donde f es la fracción de llenado de la componente 1.

En la siguiente sección se discutirá el concepto de los fotones y su propagación en medios dieléctricos.

1.3 Fotones en medios dieléctricos

Fotón es el cuanto de las ondas electromagnéticas que posee naturaleza bosónica y carece de masa en reposo. El origen del concepto fotón se atribuye al trabajo de Albert Einstein, desarrollado a principios del siglo XX, al tratar de explicar la interacción de la radiación electromagnética basándose en la idea cuántica de Max Planck. El nombre de fotón fue introducido en 1926 por Gilbert N. Lewis [Lewis,1926].

Un cristal fotónico es un material que posee bandas de energía permitidas y prohibidas para la propagación de fotones, es decir, para determinadas energías de un fotón no hay estados disponibles en el cristal, ocasionando que su propagación no sea posible. En dicho cristal, la constante dieléctrica varía de modo periódico en una o tres direcciones del espacio.

La función dieléctrica (ε) describe la reacción de un material interactuante con un campo eléctrico externo (E) y modula la propagación de fotones en medios dieléctricos, la cual en sistemas unidimensionales no magnéticos puede analizarse a partir de [Sakoda,2004]

$$\frac{c^2}{\varepsilon(x)} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}, \quad (1.13)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío y la función dieléctrica $\varepsilon(x) = \varepsilon(x+a)$ es una función periódica en un cristal fotónico. Entonces, $\varepsilon^{-1}(x)$ es también una función periódica, por lo que

$$\varepsilon^{-1}(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \kappa_m \exp\left(i \frac{2\pi m}{a} x\right), \quad (1.14)$$

donde m es un entero y $\{\kappa_m\}$ son los coeficientes de Fourier. Dado que $\varepsilon(x)$ es real por ser un dieléctrico ideal, $\kappa_{-m} = \kappa_m^*$. Debido a la linealidad de la ecuación (1.13), podemos analizar independientemente cada componente de Fourier del campo eléctrico, es decir,

$$E(x,t) = E_k(x,t) = u_k(x) \exp\{i(kx - \omega_k t)\}, \quad (1.15)$$

donde ω_k denota la eigen frecuencia angular y $u_k(x) = u_k(x+a)$ es una función periódica con el mismo periodo que la función dieléctrica, similar al caso de electrones en la ecuación (1.3) del teorema de Bloch, ya que el campo eléctrico constituye la eigenfunción de la ecuación de eigenvalores (ω_k^2) dada por

$$\frac{c^2}{\varepsilon(x)} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = -\omega_k^2 E, \quad (1.16)$$

la cual fue obtenida a partir de las ecuaciones (1.13) y (1.15). Dado que $u_k(x) = u_k(x+a)$, se tiene

$$u_k(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_m \exp\left(i \frac{2\pi m}{a} x\right). \quad (1.17)$$

Sustituyendo la ecuación (1.17) en (1.15) se obtiene

$$E_k(x,t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_m \exp\left\{i\left(k + \frac{2\pi m}{a}\right)x - i\omega_k t\right\}. \quad (1.18)$$

A continuación, consideramos únicamente los términos de mayores longitudes de onda de la expansión (1.14), es decir,

$$\varepsilon^{-1}(x) \approx \kappa_0 + \kappa_1 \exp\left(i \frac{2\pi}{a} x\right) + \kappa_{-1} \exp\left(-i \frac{2\pi}{a} x\right). \quad (1.19)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.18) y (1.19) en (1.13), se tiene

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[\begin{array}{l} \kappa_0 \left(k + \frac{2\pi m}{a} \right)^2 E_m + \kappa_1 \left(k + \frac{2\pi(m-1)}{a} \right)^2 E_{m-1} \\ + \kappa_{-1} \left(k + \frac{2\pi(m+1)}{a} \right)^2 E_{m+1} - \frac{\omega_k^2}{c^2} E_m \end{array} \right] \exp \left\{ i \left(k + \frac{2\pi m}{a} \right) x - i \omega_k t \right\} = 0, \quad (1.20)$$

por lo tanto,

$$\kappa_1 \left\{ k + \frac{2\pi(m-1)}{a} \right\}^2 E_{m-1} + \kappa_{-1} \left\{ k + \frac{2\pi(m+1)}{a} \right\}^2 E_{m+1} \approx \left\{ \frac{\omega_k^2}{c^2} - \kappa_0 \left(k + \frac{2\pi m}{a} \right)^2 \right\} E_m. \quad (1.21)$$

Para $m = 0$, la ecuación (1.21) puede reescribirse como

$$E_0 \approx \frac{c^2}{\omega_k^2 - \kappa_0 k^2 c^2} \left\{ \kappa_1 \left(k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 E_{-1} + \kappa_{-1} \left(k + \frac{2\pi}{a} \right)^2 E_1 \right\}, \quad (1.22)$$

mientras que para $m = -1$ la ecuación (1.21) tiene la forma

$$E_{-1} \approx \frac{c^2}{\omega_k^2 - \kappa_0 c^2 \left(\kappa - 2\pi/a \right)^2} \left\{ \kappa_1 \left(\kappa - \frac{4\pi}{a} \right)^2 E_{-2} + \kappa_{-1} \kappa^2 E_0 \right\}. \quad (1.23)$$

Si $\omega_k^2 \approx \kappa_0 c^2 k^2$, se observa en la ecuación (1.22) que el término E_0 es el dominante en la expansión (1.18), mientras que si $k \approx |k - 2\pi/a|$, es decir $k \approx \pi/a$, de la ecuación (1.23) se aprecia que el término E_{-1} es también dominante en la expansión (1.18). De modo que podemos despreciar todos los demás términos de la expansión obteniendo de las ecuaciones (1.22) y (1.23) las siguientes ecuaciones acopladas

$$\begin{cases} (\omega_k - \kappa_0 c^2 k^2) E_0 - \kappa_1 c^2 (k - 2\pi/a)^2 E_{-1} = 0 \\ -\kappa_{-1} c^2 k^2 E_0 + \left[\omega_k^2 - \kappa_0 c^2 (k - 2\pi/a)^2 \right] E_{-1} = 0 \end{cases}. \quad (1.24)$$

Dichas ecuaciones lineales tienen una solución más allá de la trivial si su determinante es cero, es decir,

$$\begin{vmatrix} \omega_k^2 - \kappa_0 c^2 k^2 & -\kappa_1 c^2 (k - 2\pi/a)^2 \\ -\kappa_{-1} c^2 k^2 & \omega_k^2 - \kappa_0 c^2 (k - 2\pi/a)^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (1.25)$$

entonces

$$(\omega_k^2)^2 - \left[\kappa_0 c^2 k^2 + \kappa_0 c^2 (k - 2\pi/a)^2 \right] \omega_k^2 + (\kappa_0^2 - |\kappa_1|^2) c^4 k^2 (k - 2\pi/a)^2 = 0, \quad (1.26)$$

ya que $\kappa_{-1} = \kappa_1^*$ debido a que $\varepsilon(x)$ es real. Resolviendo la ecuación de segundo grado (1.26) para ω_k^2 y aplicando un cambio de variable dado por $h = k - \pi/a$, se tiene

$$\omega_k^2 = \kappa_0 c^2 \left(h^2 + \frac{\pi^2}{a^2} \right) \pm \sqrt{\kappa_0^2 c^4 \left(h^2 + \frac{\pi^2}{a^2} \right)^2 - c^4 (\kappa_0^2 - |\kappa_1|^2) \left(h^2 - \frac{\pi^2}{a^2} \right)^2}. \quad (1.27)$$

Teniendo en cuenta que $h^2 \ll \pi^2/a^2$, la ecuación (1.27) puede aproximarse como

$$\omega_k^2 = \kappa_0 c^2 \left(h^2 + \frac{\pi^2}{a^2} \right) \pm c^2 \sqrt{\kappa_0^2 4h^2 \frac{\pi^2}{a^2} + |\kappa_1|^2 \left(h^2 - \frac{\pi^2}{a^2} \right)^2} \approx \kappa_0 c^2 \frac{\pi^2}{a^2} \pm c^2 \sqrt{\kappa_0^2 4h^2 \frac{\pi^2}{a^2} + |\kappa_1|^2 \frac{\pi^4}{a^4}}, \quad (1.28)$$

entonces,

$$\omega_k^2 \approx c^2 \frac{\pi^2}{a^2} \left\{ \kappa_0 \pm |\kappa_1| \pm \frac{\kappa_0^2}{|\kappa_1|} 2h^2 \frac{a^2}{\pi^2} \right\} = c^2 \frac{\pi^2}{a^2} (\kappa_0 \pm |\kappa_1|) \left\{ 1 \pm \frac{\kappa_0^2}{(\kappa_0 \pm |\kappa_1|)|\kappa_1|} 2h^2 \frac{a^2}{\pi^2} \right\}. \quad (1.29)$$

Aplicando raíz cuadrada a ambos lados de la ecuación (1.29), se obtiene

$$\omega_k \approx c \frac{\pi}{a} \sqrt{\kappa_0 \pm |\kappa_1|} \sqrt{1 \pm \frac{\kappa_0^2}{(\kappa_0 \pm |\kappa_1|)|\kappa_1|} 2h^2 \frac{a^2}{\pi^2}} \approx c \frac{\pi}{a} \sqrt{\kappa_0 \pm |\kappa_1|} \left(1 \pm \frac{\kappa_0^2}{(\kappa_0 \pm |\kappa_1|)|\kappa_1|} h^2 \frac{a^2}{\pi^2} \right) \quad (1.30)$$

y, por lo tanto,

$$\omega_k \approx c \frac{\pi}{a} \sqrt{\kappa_0 \pm |\kappa_1|} \pm c \frac{a}{\pi} \frac{\kappa_0^2}{\sqrt{\kappa_0 \pm |\kappa_1|} |\kappa_1|} h^2. \quad (1.31)$$

De la ecuación (1.31) se puede apreciar que no hay modos fotónicos permitidos en el intervalo de frecuencia

$$\frac{\pi c}{a} \sqrt{\kappa_0 - |\kappa_1|} < \omega < \frac{\pi c}{a} \sqrt{\kappa_0 + |\kappa_1|} \quad (1.32)$$

en un cristal fotónico con periodicidad a , en similitud con el caso electrónico donde la aparición de las bandas prohibidas entre las bandas permitidas es consecuencia de un potencial periódico.

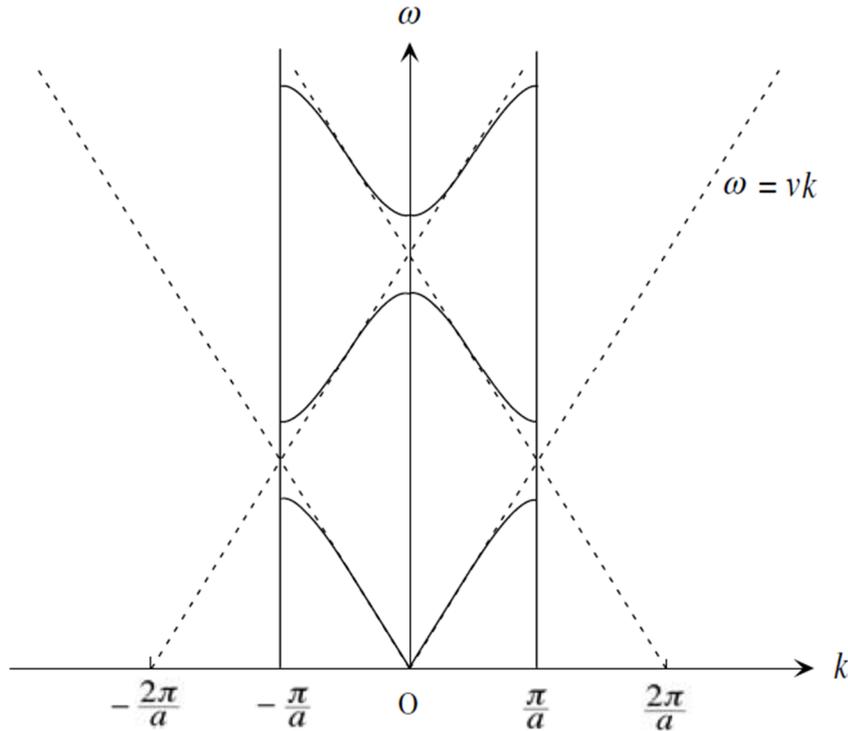


Figura 1.1 Relación de dispersión fotónica $\omega(k)$ de un cristal fotónico con función dieléctrica de periodicidad a [Sakoda,2004].

En resumen, el modelaje de luz en cristales fotónicos puede partirse de la siguiente ecuación maestra para campo eléctrico (\mathbf{E}) dada en unidad CGS por [Gong,2013]

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \mu \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (1.33)$$

donde $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})) - \nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r})$ para un sistema con densidad de carga $\rho(\mathbf{r}) = 0$ y $\mu = 1$ para materiales no magnéticos. Por lo que la ecuación (1.33) puede reescribirse como

$$-\frac{c^2}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \omega^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (1.34)$$

es decir, la propagación de onda electromagnética en un cristal fotónico puede determinarse a partir de la ecuación de eigenvalores (ω^2), en similitud de la ecuación de Schrödinger estacionaria para electrones en cristales con potencial periódico. Dicha similitud se resume en la Tabla 1.1 [Joannopoulos,2008].

Tabla 1.1 Comparación entre la excitación fotónica y la electrónica en cristales

| Excitación | Electrón | Fotón |
|---------------------|--|--|
| Función de onda | $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(iEt/\hbar)$ | $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(i\omega t)$ |
| Periodicidad | $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ | $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ |
| Operador hermitiano | $p^2/2m + V(\mathbf{r})$ | $-c^2/\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla^2$ |
| Eigenvalor | E | ω^2 |

Otra excitación elemental en sólidos que analiza la presente tesis es el fonón o modo normal de vibración que discutiremos en la siguiente sección.

1.4 Modos normales de vibración

Los modos normales de vibración son movimientos colectivos de todos los átomos de un sólido y constituyen una base para describir cualquier movimiento vibracional de los átomos alrededor de su posición en equilibrio en un sólido dentro de la aproximación armónica. Dichos modos normales en el formalismo cuántico se conocen como fonones, que son los cuantos de vibración [Ashcroft,1976].

El estudio del movimiento vibracional es de suma importancia en la ciencia de materiales, por ejemplo, para entender la capacidad calorífica, expansión térmica, conductividad eléctrica y térmica, absorción IR, dispersión inelástica de la luz (Raman), superconductividad, entre otros. En esta sección discutiremos las excitaciones vibracionales en estructuras cristalinas, así como la formación de bandas fonónicas y su interacción con perturbaciones externas.

Consideremos un cristal periódico unidimensional de N átomos, cuyas posiciones de equilibrio son la , siendo $l = 1, 2, \dots, N$ y a la constante de la red cristalina. Sea $x_l(t)$ la posición instantánea del l -ésimo átomo, de modo que el desplazamiento de los átomos con respecto a sus posiciones está dado por $u_l(t) = x_l(t) - la$. Sean m_l y p_l la masa y el momento lineal del l -ésimo átomo respectivamente, entonces el hamiltoniano que describe al movimiento vibracional de los átomos es

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2m_l} + V(u_1, u_2, \dots, u_N), \quad (1.35)$$

donde $V(u_1, u_2, \dots, u_N)$ es la energía potencial debida a las interacciones interatómicas en el sólido.

Asumiendo que $V(u_1, u_2, \dots, u_N)$ es una función continua y derivable, que puede expandirse como una serie de Taylor, es decir,

$$V(u_1, u_2, \dots, u_N) = V_0 + \sum_{l=1}^N u_l \left. \frac{\partial V}{\partial u_l} \right|_0 + \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N u_l u_{l'} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_l \partial u_{l'}} \right|_0 + \dots, \quad (1.36)$$

donde $\partial V / \partial u_l \big|_0 = 0$ por haber evaluado en posiciones de equilibrio y la constante V_0 puede considerarse nula debido a la invariancia ante la adición de una constante en la energía potencial. Así mismo, para oscilaciones pequeñas alrededor de sus posiciones de equilibrio, se pueden despreciar los términos de orden cúbico o mayores de u_l en la ecuación (1.36), en consecuencia dentro de la aproximación armónica se tiene

$$V(u_1, u_2, \dots, u_N) \approx \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N u_l u_{l'} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_l \partial u_{l'}} \right|_0 = \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N \alpha u_l u_{l'}, \quad (1.37)$$

donde $\alpha = \partial^2 V / \partial u_l \partial u_{l'} \big|_0$ es la constante de fuerza interatómica entre vecinos más cercanos. Entonces, el hamiltoniano (1.35) queda como

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2m_l} + \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N \alpha u_l u_{l'}, \quad (1.38)$$

y

$$\frac{\partial H}{\partial u_j} = \frac{1}{2} \alpha \left(\sum_{l'=1}^N u_{l'} + \sum_{l=1}^N u_l \right) = \alpha \sum_{l=1}^N u_l. \quad (1.39)$$

Dado que $p_j = m_j \dot{x}_j = m_j \dot{u}_j$ y la ecuación de Hamilton,

$$\dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial u_j}, \quad (1.40)$$

se tiene de las ecuaciones (1.39) y (1.40)

$$m_j \ddot{u}_j = - \sum_{l=1}^N \alpha u_l. \quad (1.41)$$

La ecuación de movimiento (1.41) representa un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden lineal y homogénea, cuya solución puede asumirse como

$$u_j(t) = m_j^{-1/2} \tilde{u}_j \exp(-i\omega t), \quad (1.42)$$

donde \tilde{u}_j es independiente del tiempo. Sustituyendo la ecuación (1.42) en (1.41) se obtiene

$$-\omega^2 \sqrt{m_j} \tilde{u}_j \exp(-i\omega t) = m_j \ddot{u}_j = - \sum_{l=1}^N \alpha m_l^{-1/2} \tilde{u}_l \exp(-i\omega t), \quad (1.43)$$

entonces

$$\omega^2 \tilde{u}_j = \sum_{l=1}^N (m_j m_l)^{-1/2} \alpha \tilde{u}_l. \quad (1.44)$$

Definiendo

$$\tilde{\alpha}_{j,l} = (m_j m_l)^{-1/2} \alpha, \quad (1.45)$$

la ecuación (1.44) tiene la forma

$$\omega^2 \tilde{u}_j = \sum_{l=1}^N \tilde{\alpha}_{j,l} \tilde{u}_l. \quad (1.46)$$

En forma matricial, la ecuación (1.46) puede reescribirse como

$$\tilde{\alpha} \tilde{\mathbf{u}} = \omega^2 \tilde{\mathbf{u}}, \quad (1.47)$$

donde $\tilde{\mathbf{u}}$ es el vector de desplazamiento de todos los átomos del sistema y $\tilde{\alpha}$ es la matriz dinámica. La ecuación (1.47) es una ecuación de eigenvalores para el operador lineal $\tilde{\alpha}$, cuyos eigenvalores ω^2 se obtienen solucionando la siguiente ecuación

$$|\tilde{\alpha} - \omega^2 \mathbf{I}| = 0, \quad (1.48)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad.

Por ejemplo, consideremos una cadena diatómica con una constante de fuerza α y dos masas m_1 y m_2 , como se muestra en la Figura 1.2.

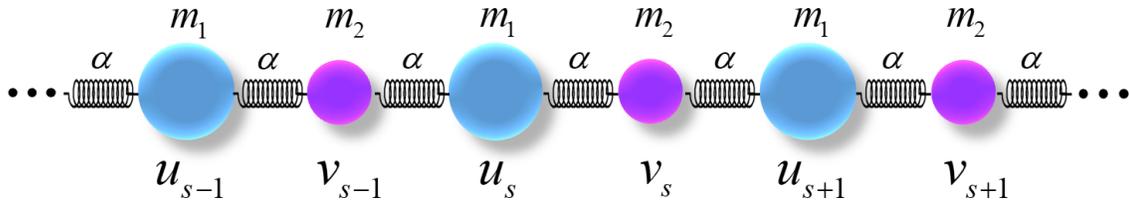


Figura 1.2 Representación esquemática de una cadena diatómica infinita con periodicidad a , constante de fuerza α , masas m_1 y m_2 cuyos desplazamientos con respecto a sus posiciones de equilibrio son respectivamente u_s y v_s .

Las ecuaciones de movimiento de dicha cadena son

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \alpha(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \\ m_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = \alpha(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \end{cases}. \quad (1.49)$$

Proponiendo la siguiente solución

$$\begin{cases} u_s(t) = u m_1^{-1/2} \exp(isqa) \exp(-i\omega t) \\ v_s(t) = v m_2^{-1/2} \exp(isqa) \exp(-i\omega t) \end{cases}, \quad (1.50)$$

donde a es la dimensión de la celda unitaria de dos átomos. Sustituyendo la ecuación (1.50) en (1.49) se obtiene

$$\begin{cases} \omega^2 u = 2\alpha m_1^{-1} u - \{\alpha(m_1 m_2)^{-1/2} [1 + \exp(-iqa)]\} v \\ \omega^2 v = \{-\alpha(m_1 m_2)^{-1/2} [\exp(iqa) + 1]\} u + 2\alpha m_2^{-1} v \end{cases}, \quad (1.51)$$

la cual en forma matricial puede reescribirse como

$$\begin{pmatrix} 2\alpha m_1^{-1} & -\alpha(m_1 m_2)^{-1/2}[1 + \exp(-iqa)] \\ -\alpha(m_1 m_2)^{-1/2}[\exp(iqa) + 1] & 2\alpha m_2^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (1.52)$$

La ecuación (1.52) representa un sistema de ecuaciones lineales homogéneo o ecuación de eigenvalores que tiene solución no trivial si el determinante

$$\begin{vmatrix} 2\alpha m_1^{-1} - \omega^2 & -\alpha(m_1 m_2)^{-1/2}[1 + \exp(-iqa)] \\ -\alpha(m_1 m_2)^{-1/2}[\exp(iqa) + 1] & 2\alpha m_2^{-1} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (1.53)$$

la cual conduce a

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2\alpha(m_1 + m_2)\omega^2 + 2\alpha^2[1 + \cos(qa)] = 0. \quad (1.54)$$

Resolviendo la ecuación (1.54) para ω^2 , se obtiene

$$\omega^2(q) = \alpha \frac{m_1 + m_2 \pm \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cos(qa)}}{m_1 m_2}. \quad (1.55)$$

Para $qa \ll 1$, tenemos $\cos(qa) \approx 1 - q^2 a^2 / 2$, por lo tanto

$$\omega_+^2(q) \approx 2\alpha \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} - \frac{\alpha}{2(m_1 + m_2)} q^2 a^2 \quad (1.56)$$

y

$$\omega_-^2(q) \approx \frac{\alpha}{2(m_1 + m_2)} q^2 a^2. \quad (1.57)$$

Las ecuaciones (1.56) y (1.57) expresan las variaciones de la frecuencia cercanas al punto Γ o $q = 0$ en las bandas ópticas y acústicas, respectivamente. La extensión de la primera zona de Brillouin es $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$, donde a es el tamaño de la celda unitaria, es decir, la distancia entre dos átomos del mismo tipo.

Para $qa = \pm \pi$, suponiendo $m_1 > m_2$, de la ecuación (1.55) se tiene

$$\omega_+^2\left(q = \pm \frac{\pi}{a}\right) = \frac{2\alpha}{m_2} \quad \text{y} \quad \omega_-^2\left(q = \pm \frac{\pi}{a}\right) = \frac{2\alpha}{m_1}. \quad (1.58)$$

La diferencia de estas frecuencias constituye la brecha entre la banda óptica y acústica, como se muestra en la Figura 1.3

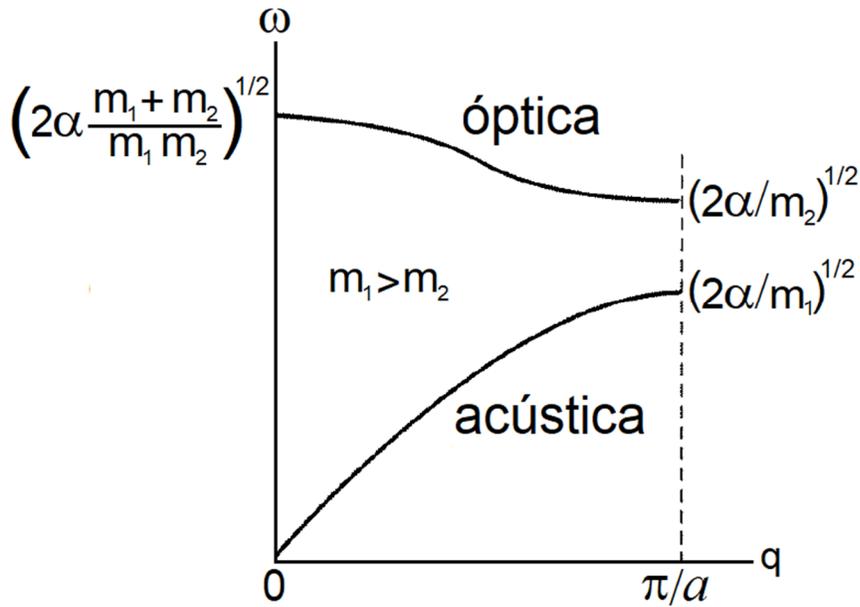


Figura 1.3 Relación de dispersión fonónica $\omega(q)$ de una cadena diatómica con masas m_1 y m_2 , constante de fuerza α y distancia entre dos átomos del mismo tipo a [Kittel,2005].

El silicio cristalino tiene una estructura tridimensional *fcc* con celda unitaria de dos átomos, cuya estructura de bandas fonónicas obtenida con la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad - discutida en el Capítulo 2- se muestra en la Figura 1.4, donde los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin en el sistema de referencia $\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y$ y \mathbf{k}_z son $\Gamma = (0,0,0)$, $\mathbf{X} = 2\pi(0,1,0)/a$, $\mathbf{L} = 2\pi(0.5,0.5,0.5)/a$, $\mathbf{W} = 2\pi(0.5,1,0)/a$ y $\mathbf{K} = 2\pi(0.75,0.75,0)/a$ con $a = 5.43 \text{ \AA}$ como se ilustran en la Figura 3.5.

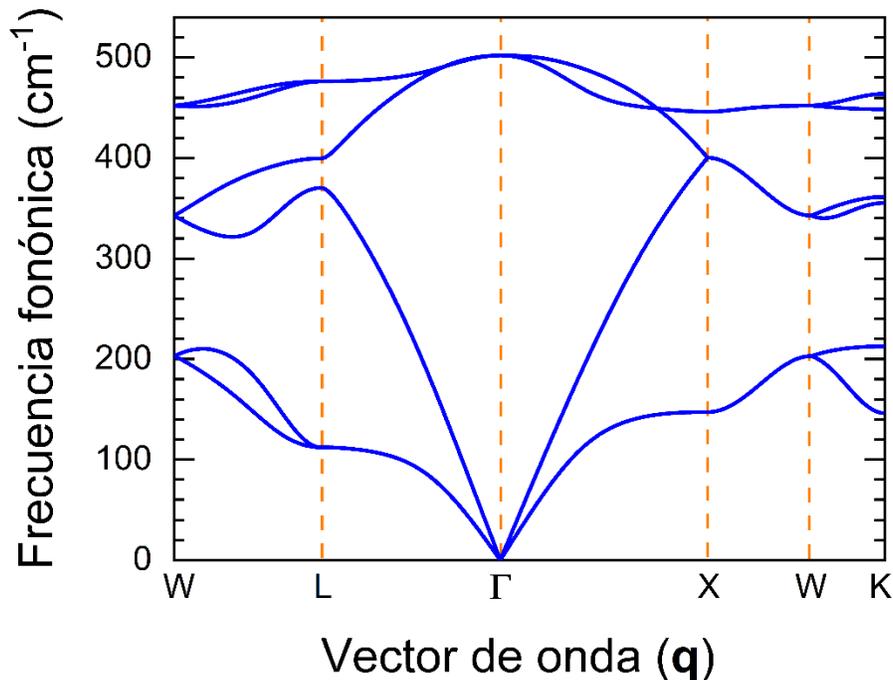


Figura 1.4 Estructura de bandas fonónica del silicio cristalino obtenida con el software CASTEP a través de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad.

- **Excitaciones fonónicas**

Para un sólido cristalino unidimensional de N átomos con masa M y constante de red a , la dinámica de red puede describirse a través de las coordenadas generalizadas (Q_l, P_l) dadas por [Goldstein,2001]

$$Q_l(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \left[A_q e^{i(qla-\omega t)} + A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} \right] \quad (1.59)$$

y

$$P_l(t) = M \dot{Q}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q iM \omega \left[A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} - A_q e^{i(qla-\omega t)} \right], \quad (1.60)$$

donde $\omega = \omega(q)$ es la relación de dispersión fonónica. Usando $\sum_l e^{-i(q-q')la} = N \delta_{q,q'}$, la energía cinética de los átomos puede escribirse como

$$\begin{aligned} \sum_l \frac{P_l^2}{2M} &= \sum_{l,q,q'} \frac{M\omega\omega'}{2N} \left[A_q e^{i(qla-\omega t)} - A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} \right] \left[A_{q'}^* e^{-i(q'la-\omega' t)} - A_{q'} e^{i(q'la-\omega' t)} \right] \\ &= \sum_{l,q,q'} \frac{M\omega\omega'}{2N} \left[\begin{aligned} &A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} A_{q'} e^{i(q'la-\omega' t)} - A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} A_{q'}^* e^{-i(q'la-\omega' t)} \\ &+ A_q e^{i(qla-\omega t)} A_{q'}^* e^{-i(q'la-\omega' t)} - A_q e^{i(qla-\omega t)} A_{q'} e^{i(q'la-\omega' t)} \end{aligned} \right] \\ &= \sum_{l,q,q'} \frac{M\omega\omega'}{2N} \left[\begin{aligned} &A_q^* A_{q'} e^{i(q'-q)la} e^{i(\omega-\omega')t} - A_q^* A_{q'}^* e^{-i(q+q')la} e^{i(\omega+\omega')t} \\ &+ A_q A_{q'}^* e^{i(q-q')la} e^{i(\omega-\omega')t} - A_q A_{q'} e^{i(q+q')la} e^{i(\omega+\omega')t} \end{aligned} \right], \end{aligned} \quad (1.61)$$

entonces

$$\begin{aligned} \sum_l \frac{P_l^2}{2M} &= \sum_{q,q'} \frac{M\omega\omega'}{2N} \left[\begin{aligned} &A_q^* A_{q'} N \delta_{q,q'} e^{i(\omega-\omega')t} - A_q^* A_{q'}^* N \delta_{-q,q'} e^{i(\omega+\omega')t} \\ &+ A_q A_{q'}^* N \delta_{q,q'} e^{i(\omega-\omega')t} - A_q A_{q'} N \delta_{-q,q'} e^{i(\omega+\omega')t} \end{aligned} \right] \\ &= \sum_q \frac{M\omega^2}{2N} \left[A_q^* A_q + A_q A_q^* - A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} - A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} \right], \end{aligned} \quad (1.62)$$

donde se utilizó $\omega' = \omega(q')$. Por otro lado, la energía potencial se expresa como

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{2} \sum_l (Q_{l+1} - Q_l)^2 &= \sum_{l,q,q'} \frac{\alpha}{2N} \left[\begin{aligned} &A_q e^{i(qla-\omega t)} (e^{iq'a} - 1) + A_q^* e^{-i(qla-\omega t)} (e^{-iq'a} - 1) \\ &\times \left[A_{q'} e^{i(q'la-\omega' t)} (e^{iq'la} - 1) A_{q'}^* e^{-i(q'la-\omega' t)} (e^{-iq'la} - 1) \right] \end{aligned} \right], \end{aligned} \quad (1.63)$$

que puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
\frac{\alpha}{2} \sum_l (Q_{l+1} - Q_l)^2 &= \sum_{l, q, q'} \frac{\alpha}{2N} \left[\begin{aligned} &A_q A_{q'} e^{i(q+q')la} e^{-i(\omega+\omega')t} (e^{iqa} - 1)(e^{iq'a} - 1) \\ &+ A_q A_{q'}^* e^{i(q+q')la} e^{-i(\omega+\omega')t} (e^{iqa} - 1)(e^{-iq'a} - 1) \\ &+ A_q^* A_{q'} e^{i(q'-q)la} e^{-i(\omega'-\omega)t} (e^{-iqa} - 1)(e^{iq'a} - 1) \\ &+ A_q^* A_{q'}^* e^{-i(q'+q)la} e^{i(\omega'-\omega)t} (e^{-iqa} - 1)(e^{-iq'a} - 1) \end{aligned} \right] \\
&= \sum_{q, q'} \frac{\alpha}{2N} \left[\begin{aligned} &A_q A_{q'} N \delta_{-q, q'} e^{-i(\omega+\omega')t} (e^{iqa} - 1)(e^{iq'a} - 1) \\ &+ A_q A_{q'}^* N \delta_{q, q'} e^{-i(\omega+\omega')t} (e^{iqa} - 1)(e^{-iq'a} - 1) \\ &+ A_q^* A_{q'} N \delta_{q, q'} e^{-i(\omega'-\omega)t} (e^{-iqa} - 1)(e^{iq'a} - 1) \\ &+ A_q^* A_{q'}^* N \delta_{-q, q'} e^{i(\omega'-\omega)t} (e^{-iqa} - 1)(e^{-iq'a} - 1) \end{aligned} \right],
\end{aligned} \tag{1.64}$$

la cual puede ser vista como

$$\begin{aligned}
\frac{\alpha}{2} \sum_l (Q_{l+1} - Q_l)^2 &= \sum_q \frac{\alpha}{2} (e^{iqa} - 1)(e^{-iqa} - 1) \left[A_q^* A_q + A_q A_q^* + A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} + A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} \right] \\
&= \sum_q \frac{\alpha}{2} (2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) \left[A_q^* A_q + A_q A_q^* + A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} + A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} \right] \\
&= \sum_q \alpha [1 - \cos(qa)] \left[A_q^* A_q + A_q A_q^* + A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} + A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} \right].
\end{aligned} \tag{1.65}$$

Por consiguiente, el hamiltoniano de este sistema es

$$\begin{aligned}
H &= \sum_q \frac{M \omega^2}{2} \left[A_q^* A_q + A_q A_q^* - A_q^* A_{-q} e^{2i\omega t} - A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} \right] \\
&+ \sum_q \alpha [1 - \cos(qa)] \left[A_q^* A_q + A_q A_q^* + A_q A_{-q} e^{-2i\omega t} + A_q^* A_{-q}^* e^{2i\omega t} \right].
\end{aligned} \tag{1.66}$$

Empleando la relación de dispersión fonónica para una cadena periódica dada por

$$M \omega^2(q) = 2\alpha [1 - \cos(qa)], \tag{1.67}$$

el hamiltoniano de la ecuación (1.66) se reescribe como

$$H = \sum_q M \omega^2(q) \left[A_q^* A_q + A_q A_q^* \right]. \tag{1.68}$$

Sea

$$a_q = A_q \sqrt{\frac{2M \omega(q)}{\hbar}} \tag{1.69}$$

una variable adimensional, el hamiltoniano (1.68) toma la siguiente forma

$$H = \sum_q \frac{\hbar \omega(q)}{2} \left[a_q^* a_q + a_q a_q^* \right]. \tag{1.70}$$

Las coordenadas generalizadas definidas en (1.59) y (1.60) conducen a

$$\begin{cases} A_q = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_l \left[Q_l(t) + \frac{i}{M\omega} P_l(t) \right] e^{-i(qla-\omega t)} \\ A_q^* = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_l \left[Q_l(t) - \frac{i}{M\omega} P_l(t) \right] e^{i(qla-\omega t)} \end{cases} \quad (1.71)$$

Se introducen los operadores cuánticos $P_q \rightarrow \hat{P}_q \equiv -i\hbar\partial/\partial Q_q$, de modo que $[\hat{Q}_q, \hat{P}_{q'}] \equiv \hat{Q}_q \hat{P}_{q'} - \hat{P}_{q'} \hat{Q}_q = i\hbar\delta_{q,q'}$. Sustituyendo la ecuación (1.71) en (1.69) se obtiene

$$\hat{a}_q = \sqrt{\frac{M\omega}{2N\hbar}} \sum_l \left[Q_l(t) + \frac{i}{M\omega} \hat{P}_l(t) \right] e^{-i(qla-\omega t)} \quad (1.72)$$

y

$$\hat{a}_q^\dagger = \sqrt{\frac{M\omega}{2N\hbar}} \sum_l \left[Q_l(t) - \frac{i}{M\omega} \hat{P}_l(t) \right] e^{i(qla-\omega t)}, \quad (1.73)$$

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

$$\begin{aligned} [\hat{a}_q, \hat{a}_{q'}^\dagger] &= \hat{a}_q \hat{a}_{q'}^\dagger - \hat{a}_{q'}^\dagger \hat{a}_q \\ &= \frac{M\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_{l,l'} e^{i(q'l'-ql)a} \left[Q_l(t) + \frac{i}{M\omega} \hat{P}_l(t) \right] \left[Q_{l'}(t) - \frac{i}{M\omega'} \hat{P}_{l'}(t) \right] \\ &\quad - \frac{M\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_{l,l'} e^{i(q'l'-q'l)a} \left[Q_{l'}(t) - \frac{i}{M\omega'} \hat{P}_{l'}(t) \right] \left[Q_l(t) + \frac{i}{M\omega} \hat{P}_l(t) \right] \\ &= -\frac{i\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_{l,l'} e^{i(q'l'-q'l)a} \left\{ \frac{1}{\omega} [Q_{l'}(t), \hat{P}_l(t)] + \frac{1}{\omega'} [Q_l(t), \hat{P}_{l'}(t)] \right\} \\ &= -\frac{i\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_{l,l'} e^{i(q'l'-q'l)a} \left\{ \frac{1}{\omega} i\hbar\delta_{l,l'} + \frac{1}{\omega'} i\hbar\delta_{l,l'} \right\} \\ &= \frac{\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \sum_l e^{i(q'l'-q)la} \left\{ \frac{1}{\omega} + \frac{1}{\omega'} \right\} = \frac{\sqrt{\omega\omega'}}{2N\hbar} \left\{ \frac{1}{\omega} + \frac{1}{\omega'} \right\} N\delta_{q,q'} = \delta_{q,q'}, \end{aligned} \quad (1.74)$$

donde \hat{a}_q y \hat{a}_q^\dagger son respectivamente los operadores de creación y aniquilación fonónicos. Por consiguiente, el hamiltoniano (1.70) en el formalismo de la segunda cuantización o en términos de las excitaciones fonónicas está dado por

$$\hat{H} = \sum_q \hbar\omega(q) \left[\hat{a}_q^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \right]. \quad (1.75)$$

Cabe mencionar que el formalismo de excitaciones fonónicas presentado en esta tesis para sólidos cristalinos unidimensionales es esencialmente el mismo para sólidos tridimensionales con celda unitaria de múltiples átomos [Barreto,2019] [Callaway,1974].

En resumen, hemos revisado los conceptos básicos de la Física de Estado Sólido, así como algunas excitaciones en sólidos, por ejemplo: (1) Fonones como los modos normales de vibración, (2) Electrones envueltos por su interacción con la red cristalina respondiendo a campos externos mediante una masa

efectiva determinada por la relación de dispersión, y (3) Fotones en dieléctricos con una velocidad de propagación reducida por el índice de refracción. En el capítulo 2 se discutirá la respuesta óptica de semiconductores y se introducirá la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), al igual que la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT por sus siglas en inglés), para el modelaje ab-initio de las propiedades electrónicas y ópticas en materiales.

Capítulo 2 Electromagnetismo Clásico y Teoría Cuántica a Primeros Principios

Las propiedades ópticas de un sólido se derivan principalmente de la estructura electrónica del mismo, por lo que una descripción detallada y precisa de los electrones en sólidos sería el punto de partida indispensable para el diseño de dispositivos fotónicos.

En la siguiente sección presentaremos primeramente una descripción macroscópica basada en la teoría electromagnética en medios materiales, cuyos parámetros serán determinados a partir de la teoría cuántica de sólidos.

2.1 Respuesta óptica de semiconductores

Las ondas electromagnéticas en sólidos pueden estudiarse a partir de las ecuaciones de Maxwell dadas en CGS por [Dressel,2003]

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \rho \quad (2.3)$$

y

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.4)$$

donde se considera que en el material dieléctrico la densidad de carga libre es nula, es decir $\rho(\mathbf{r}) = 0$.

Las ecuaciones constitutivas que relacionan \mathbf{D} , \mathbf{B} y \mathbf{J} con los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} son

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.6)$$

y

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (2.7)$$

donde ε es la función dieléctrica, μ es la permeabilidad magnética y σ es la conductividad eléctrica.

A partir de las ecuaciones (2.1)-(2.7), se tienen las ecuaciones de onda para los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} dadas por

$$\begin{cases} \nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\varepsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi \sigma \mu}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \\ \nabla^2 \mathbf{H} = \frac{\varepsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi \sigma \mu}{c^2} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \end{cases} \quad (2.8)$$

Las soluciones de la ecuación (2.8) son de la forma

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0 \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \end{cases} \quad (2.9)$$

donde \mathbf{K} es la constante de propagación compleja y ω es la frecuencia angular de la luz. Las soluciones (2.9) se ilustran en la Figura 2.1 para una onda electromagnética que se propaga en la dirección z .

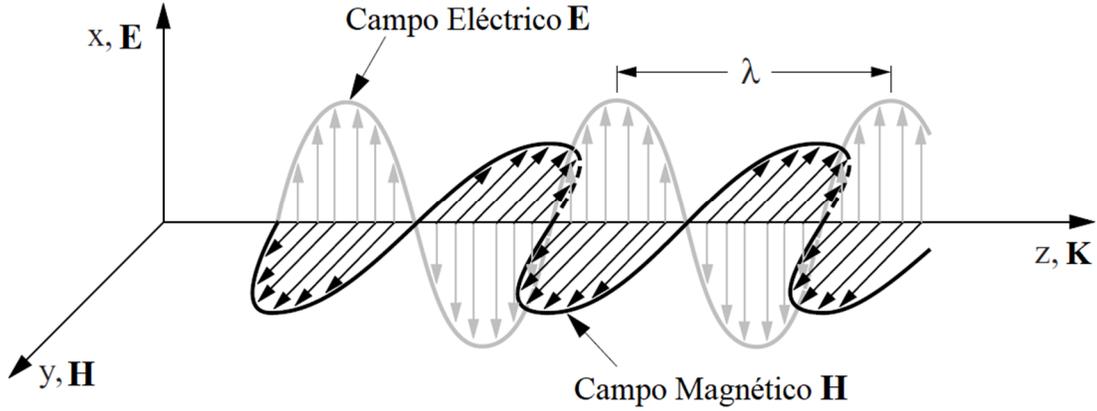


Figura 2.1 Ilustración de una onda electromagnética con polarización lineal y propagación en la dirección z .

La parte real de \mathbf{K} representa al vector de onda ($2\pi/\lambda$), mientras que la parte imaginaria hace referencia a la atenuación de la onda al incidir en el sólido. Sustituyendo la ecuación (2.9) en (2.8) se obtiene la siguiente relación para la magnitud de $\mathbf{K} = K \hat{\mathbf{e}}_K$,

$$K^2 = \frac{\epsilon \mu \omega^2}{c^2} + i \frac{4\pi \sigma \mu \omega}{c^2}. \quad (2.10)$$

En ausencia de pérdidas o atenuación de la onda, la relación para K en (2.10) será igual a

$$K = \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu \epsilon}. \quad (2.11)$$

Sin embargo, al haber una atenuación de la onda al incidir en el material, la ecuación (2.11) se reescribe como

$$K = \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu \hat{\epsilon}}, \quad (2.12)$$

donde $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ es la función dieléctrica compleja y tiene la forma por (2.10) y (2.12)

$$\hat{\epsilon} = \epsilon + i \frac{4\pi \sigma}{\omega}. \quad (2.13)$$

Si la onda se propaga en la dirección z dentro de un material con una conductividad eléctrica finita σ , la solución (2.9) queda, usando (2.12) y (2.13), como

$$\mathbf{E}(z,t) = \mathbf{E}_0 \exp \left[i \frac{\omega z}{c} \sqrt{\mu \left(\epsilon + i \frac{4\pi \sigma}{\omega} \right)} \right] \exp(-i\omega t) = \mathbf{E}_0 \exp \left(-\frac{\omega}{c} \tilde{k} z \right) \exp \left(i \frac{\omega}{c} \tilde{n} z - i\omega t \right), \quad (2.14)$$

donde \tilde{n} y \tilde{k} son respectivamente la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo definido, usando (2.13), como

$$\hat{N}(\omega) = \sqrt{\mu \hat{\epsilon}} = \sqrt{\mu \left(\epsilon + i \frac{4\pi \sigma}{\omega} \right)} = \tilde{n}(\omega) + i \tilde{k}(\omega), \quad (2.15)$$

donde \tilde{k} también se conoce como el coeficiente de extinción. La intensidad del campo eléctrico, $|E(z)|^2 = E_0^2 \exp(-2\omega\tilde{k}z/c)$, disminuye por un factor de $1/e$ al propagarse en el material por una distancia δ , es decir $|E(0)|^2 = e|E(\delta)|^2$, siendo $e = \lim_{x \rightarrow \infty} (1+1/x)^x \approx 2.718$, de modo que

$$\delta = \frac{c}{2\omega\tilde{k}(\omega)} = \frac{1}{\alpha_{\text{abs}}}, \quad (2.16)$$

donde $\alpha_{\text{abs}}(\omega)$ es el coeficiente de absorción.

La magnitud del vector de onda complejo (\mathbf{K}) puede expresarse en términos del índice de refracción complejo (\hat{N}) como

$$K = \frac{\omega}{c} \hat{N} = \frac{\omega \tilde{n}(\omega)}{c} + i \frac{\omega \tilde{k}(\omega)}{c}, \quad (2.17)$$

donde \tilde{n} y \tilde{k} quedan determinados por la ecuación (2.15) en términos de la conductividad σ , la permeabilidad μ y la constante dieléctrica ε como

$$\tilde{n}^2 = \frac{\mu}{2} \left\{ \sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)^2} + \varepsilon \right\} \quad (2.18)$$

y

$$\tilde{k}^2 = \frac{\mu}{2} \left\{ \sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)^2} - \varepsilon \right\}. \quad (2.19)$$

La Tabla 2.1 presenta las relaciones entre el índice de refracción complejo y la constante dieléctrica compleja, cuya parte real se vincula con su parte imaginaria a través de las relaciones de Kramers-Kronig dadas por [Dressel,2003]

$$\begin{cases} \sigma_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ \sigma_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \end{cases}, \quad (2.20)$$

donde \mathcal{P} denota la parte principal de la integral definida como [Arfken,2005]

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{x_0 - \delta} f(x) dx + \int_{x_0 + \delta}^{\infty} f(x) dx \right\}, \quad (2.21)$$

teniendo $f(z)$ un polo simple en $z = x_0$.

Tabla 2.1 Relaciones entre la constante dieléctrica y el índice de refracción para $\mu = 1$

| Cantidad física | Constante dieléctrica ($\hat{\varepsilon}$) | Índice de refracción (\hat{N}) |
|---------------------|---|---|
| $\hat{\varepsilon}$ | $\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ y $\varepsilon_2 = 4\pi\sigma/\omega$ | $\varepsilon_1 = \tilde{n}^2 - \tilde{k}^2$ y $\varepsilon_2 = 2\tilde{n}\tilde{k}$ |
| \hat{N} | $\tilde{n} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right)$ y $\tilde{k} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)$ | $\hat{N} = \tilde{n} + i\tilde{k}$ |

En resumen, el índice de refracción complejo (\tilde{N}) puede calcularse a partir de la constante dieléctrica compleja ($\tilde{\epsilon}$), cuya parte imaginaria (ϵ_2) se determina usando la regla de oro de Fermi a partir de la mecánica cuántica y la parte real (ϵ_1) se obtiene de ϵ_2 mediante las ecuaciones de Kramers-Kronig. Por otro lado, el coeficiente de absorción (α_{abs}) se cuantifica a partir de la parte imaginaria (\tilde{k}) de \tilde{N} a través de la ecuación (2.16), mientras que la conductividad óptica (σ) se calcula de ϵ_2 como se muestra en la Tabla 2.1.

En la siguiente sección se presentará una introducción al problema de muchos cuerpos, así como a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) que es el formalismo más utilizado en la actualidad para estudiar el comportamiento electrónico en sólidos.

2.2 Teoría del funcional de la densidad

En la física del estado sólido, se tienen alrededor de 10^{23} electrones interactuantes por cm^3 , lo cual en la mecánica cuántica se traduce al mismo orden de ecuaciones de Schrödinger acopladas, cuya solución numérica resulta prácticamente imposible con la capacidad de cómputo actual ni del futuro cercano acorde a la ley de Moore, ya que el costo computacional crece como el número de grados de libertad elevado al cubo.

Un sólido se puede considerar como un conjunto de electrones y núcleos con interacciones electromagnéticas entre sí, cuyo hamiltoniano puede escribirse como

$$\hat{H} = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} - \sum_l \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_l^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,l} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l' < l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l|}, \quad (2.22)$$

donde e es la carga del electrón, \mathbf{r}_l es la posición del l -ésimo electrón, \mathbf{R}_j indica la posición del j -ésimo núcleo, m es la masa de los electrones, M_j es la masa del j -ésimo núcleo y Z_j es el número de protones en el j -ésimo núcleo.

- **Aproximación de Born-Oppenheimer**

La solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria $\hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})$ puede escribirse como $\Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) \Phi(\{\mathbf{R}_j\})$, donde $\psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})$ es solución de

$$\left(-\sum_l \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_l^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,l} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l' < l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l|} \right) \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E_e(\{\mathbf{R}_j\}) \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}), \quad (2.23)$$

mientras que la ecuación $\hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})$ para el hamiltoniano (2.22) se convierte a

$$\left(-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} + E_e(\{\mathbf{R}_j\}) \right) \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}). \quad (2.24)$$

Dado que

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) &= \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} \left[\psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \right] \\
&= \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) \frac{\partial^2 \Phi(\{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j^2} + 2 \frac{\partial \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} + \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \frac{\partial^2 \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j^2},
\end{aligned} \tag{2.25}$$

la ecuación (2.24) puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
\psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}) &\left(-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} + E_e(\{\mathbf{R}_j\}) \right) \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \\
&+ 2 \frac{\partial \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} + \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \frac{\partial^2 \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j^2} = E \Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\}).
\end{aligned} \tag{2.26}$$

La aproximación de Born-Oppenheimer puede expresarse como

$$2 \frac{\partial \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j} + \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \frac{\partial^2 \psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_j^2} \approx 0, \tag{2.27}$$

es decir, la ecuación (2.26) tiene la forma de

$$\left(-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} + E_e(\{\mathbf{R}_j\}) \right) \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \approx E \Phi(\{\mathbf{R}_j\}), \tag{2.28}$$

la cual describe la dinámica de los núcleos. El término $E_e(\{\mathbf{R}_j\})$ introduce una interacción núcleo-núcleo vía electrones del sistema que puede ser atractiva, por lo que la ecuación (2.28) en su versión dependiente del tiempo derivada de la ecuación de Schrödinger completa podría conducir a los modos normales de vibración o fonones.

Por otro lado, la ecuación (2.23) determina la función de onda electrónica para una $\{\mathbf{R}_j\}$ dada. En otras palabras, las ecuaciones (2.23) y (2.28) deben resolverse simultáneamente, es decir, para cada $\{\mathbf{R}_j\}$ se obtiene $\psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_j\})$ y $E_e(\{\mathbf{R}_j\})$. Al sustituir $E_e(\{\mathbf{R}_j\})$ en (2.28) se obtienen nuevas posiciones de los núcleos $\{\mathbf{R}_j\}$. Así sucesivamente hasta que las nuevas posiciones nucleares coincidan con las previas.

- **Método de Hartree-Fock**

En un sólido, la ecuación (2.23) contiene un número macroscópico de electrones, cuyo hamiltoniano en unidades atómicas puede escribirse como [Parr,1994]

$$\hat{H} = -\sum_l \frac{1}{2} \nabla_l^2 - \sum_l v(\mathbf{r}_l) + \sum_{l' < l} \frac{1}{|\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l|}, \tag{2.29}$$

donde $v(\mathbf{r}_l) = -\sum_j Z_j / |\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j|$ es el potencial externo que actúa sobre el electrón l . La ecuación (2.29) comúnmente se resuelve en forma aproximada. Uno de los primeros métodos para resolver las ecuaciones de Schrödinger de N electrones es el de Hartree-Fock, cuya función de onda multielectrónica se expresa como un determinante de Slater de la forma

$$\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; s_1, \dots, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \cdots & \psi_{N/2}(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) & \psi_1(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) & \cdots & \psi_{N/2}(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N)\alpha(s_N) & \psi_1(\mathbf{r}_N)\beta(s_N) & \cdots & \psi_{N/2}(\mathbf{r}_N)\beta(s_N) \end{vmatrix}, \quad (2.30)$$

donde N es un número par. El determinante (2.30) constituye una función de prueba antisimétrica para el método variacional, el cual establece que la energía obtenida dentro del método de Hartree-Fock (E_{HF}) siempre será mayor o igual que la energía del estado base (E_0), es decir

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \leq E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_j H_j + \frac{1}{2} \sum_{j,l} (J_{jl} - K_{jl}), \quad (2.31)$$

donde

$$H_j = \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.32)$$

$$J_{jl} = \iint \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_l^*(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.33)$$

y

$$K_{jl} = \iint \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_l^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.34)$$

Las integrales J_{jl} y K_{jl} se conocen como la integral de Coulomb y la de intercambio respectivamente, y representan la interacción entre dos electrones. En general, $J_{jl} \geq K_{jl} \geq 0$ y $J_{ll} = K_{ll}$.

Por otro lado, se define el operador de Fock (\hat{F}) como

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v + \hat{J} - \hat{K}, \quad (2.35)$$

donde

$$\hat{J}(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \equiv \sum_l \psi_l^*(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} f(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 \quad (2.36)$$

y

$$\hat{K}(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \equiv \sum_l \psi_l^*(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_l(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2, \quad (2.37)$$

con $f(\mathbf{r}_1)$ una función arbitraria. La minimización de E_{HF} consiste en encontrar un conjunto $\{\psi_j\}$ bajo la constricción de ortonormalización dada por $\int \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{jl}$, es decir,

$$\delta \left[E_{\text{HF}} - \varepsilon_j \langle \psi_j | \psi_j \rangle \right] = 0, \quad (2.38)$$

donde δ indica la derivada funcional respecto al conjunto $\{\psi_j\}$ y ε_j representa a los multiplicadores de Lagrange. Esta minimización genera las ecuaciones de Hartree-Fock dadas por [Atkins,2005]

$$\hat{F}\psi_j = \varepsilon_j \psi_j, \quad (2.39)$$

las cuales se resuelven mediante un proceso autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés Self Consistent Field) que parte de un $\{\psi_j\}$ inicial generando el operador \hat{F} mediante las ecuaciones (2.35)-(2.37), el cual conduce a un nuevo conjunto de $\{\psi_j\}$ como soluciones de la ecuación (2.39). Este último $\{\psi_j\}$ sirve como entrada para el siguiente ciclo y este proceso se concluye hasta que los conjuntos $\{\psi_j\}$ inicial y final difieren por menos de un valor determinado.

En general, el método de Hartree-Fock tiene un alto costo computacional principalmente debido a la autoconsistencia de la fase en la función de onda. Esta fase desaparece al calcular la densidad electrónica asociada a la función de onda. Por lo que es conveniente desarrollar una teoría cuántica basada en la densidad de partículas en lugar de la función de onda.

Las primeras nociones de este tipo de teoría se desarrollaron entre 1927 y 1928 por Thomas y Fermi a partir de la representación de la energía cinética de un átomo en función de su densidad electrónica, combinándolo con las ecuaciones de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón. En 1930 Dirac mejoró el modelo al añadir un funcional de energía de intercambio. Desafortunadamente la teoría de Thomas-Fermi-Dirac mostraba imprecisión al representar a la energía cinética como función de la densidad [Jones,2015]. Fue hasta 1964 que Pierre Hohenberg y Walter Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que, además, la densidad del sistema minimiza dicho funcional [Hohenberg,1964].

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés Density Functional Theory) considera un sistema de electrones interactuantes y calcula la energía del estado base dentro de un potencial externo, el cual incluye los efectos de intercambio y correlación. El modelo de Hohenberg y Kohn demostró formalmente que la energía total del sistema en cuestión es un funcional que solamente depende de la densidad electrónica y que el valor mínimo de dicho funcional se determina al evaluarlo en la densidad del estado base. Con estos fundamentos, se consiguió sustituir el problema de muchos cuerpos por un sistema de ecuaciones auto-consistentes de un solo electrón representado en la formulación de dos teoremas. El primero de ellos emplea a la densidad electrónica como la principal variable del problema, mientras que el segundo teorema establece el principio variacional que debe de seguir la energía. A continuación, se presentan dichos teoremas.

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

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

Demostración: (*Reductio ad absurdum*) Supongamos que existen dos potenciales $v(\mathbf{r})$ y $v'(\mathbf{r})$ diferentes entre sí por más allá de una constante y que dan lugar a la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Cada potencial conduce a un hamiltoniano distinto, es decir, $H = T + V$ y $H' = T + V'$, donde T denota la energía cinética del sistema, $V = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ y $V' = \int v'(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Sean Ψ y Ψ' las funciones propias del estado base de H y H' , respectivamente, y además $\Psi \neq \Psi'$ ya que el estado base no es degenerado, lo cual conduce a

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | (H + V' - V) | \Psi \rangle, \quad (2.40)$$

en otras palabras,

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.41)$$

Por otro lado, se tiene también

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | (H' + V - V') | \Psi' \rangle, \quad (2.42)$$

es decir,

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.43)$$

La suma de las ecuaciones (2.41) y (2.43) conlleva a $E' + E < E + E'$, lo cual es absurdo debido a que la suma de números reales es una operación conmutativa. Por lo tanto, no existen dos potenciales externos distintos para una misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ del estado base [Hohenberg,1964]. ■

- **Teorema 2.** El principio variacional

Existe un funcional universal $F[\rho]$, tal que para cada potencial externo $v(\mathbf{r})$ dado y cualquier densidad electrónica de prueba del estado base no degenerado $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ con $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) > 0$ y $N = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, se tiene $E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] = \int v(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}]$, donde E_0 es la energía del estado base.

Demostración Sea $F[\rho] = \int (T+U)\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, siendo T y U las energías cinética y de interacción entre partículas respectivamente. El Teorema 1 asegura que para cada densidad $\tilde{\rho}$ dada, se tiene un único potencial \tilde{v} y en consecuencia una función de onda $\tilde{\Psi}$, la cual puede tomarse como una función de prueba para el problema del potencial v . Entonces

$$\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = \int v(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho], \quad (2.44)$$

donde la desigualdad se debe al principio variacional siendo ρ la densidad electrónica correcta que minimiza la energía total del sistema. El método variacional establece que

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.45)$$

donde el multiplicador de Lagrange μ es el potencial químico del sistema. La ecuación (2.45) conduce a la ecuación de Euler-Lagrange dada por

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.46)$$

es decir, existe un funcional universal $F[\rho]$ -independiente del potencial externo $v(\mathbf{r})$ - que determina la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ del estado base a través de (2.46), la cual constituye la ecuación básica de la DFT [Hohenberg,1964] [Parr,1994]. ■

Ejemplos de dicho funcional universal $F[\rho]$ son los de la Aproximación de Densidad Local (LDA) y la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) que serán discutidos en la siguiente sección. Así mismo, en dicha sección se presenta también el formalismo desarrollado por W. Kohn y L. J. Sham, el cual permite la aplicación de la DFT a problemas reales.

2.3 Formalismo de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Schrödinger derivadas del hamiltoniano (2.22) con un número macroscópico de partículas son prácticamente imposibles de resolver para el caso general ni analítica ni numéricamente usando la capacidad de cómputo actual. Una alternativa es la aproximación de campo medio (MF, por sus siglas en inglés Mean Field), la cual supone que cada electrón experimenta un potencial promedio $V_{\text{MF}}(\mathbf{r})$ generado por las demás partículas, de modo que la dinámica de dicho electrón está gobernada por el hamiltoniano

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{MF}}(\mathbf{r}). \quad (2.47)$$

En 1965, Walter Kohn y Lu Jeun Sham desarrollaron un método basado en la aproximación MF para estudiar el problema de N electrones interactuantes que están sujetos a un potencial externo. A partir de los dos teoremas discutidos en la sección anterior, la energía total puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, es decir

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho], \quad (2.48)$$

donde $T[\rho]$ es la energía cinética,

$$V_{ee}[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.49)$$

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

La energía (2.48) se determina minimizando con respecto a la densidad electrónica ρ con la restricción $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. Usando el método de multiplicadores de Lagrange se tiene

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.50)$$

donde el potencial químico μ es el multiplicador de Lagrange. Dado que μ y N son constantes, la ecuación (2.50) resulta

$$\delta E[\rho] - \mu \delta \rho = 0, \quad (2.51)$$

por lo que

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho} + v(\mathbf{r}). \quad (2.52)$$

Basado en las ideas del funcional de la densidad de Hohenberg-Kohn, Kohn y Sham proponen un hamiltoniano \hat{H}_s de N partículas no interactuantes sometidas a un potencial externo $v_s(\mathbf{r})$, dado por

$$\hat{H}_s = \sum_j \hat{h}_j = \sum_j \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + v_s(\mathbf{r}_j) \right], \quad (2.53)$$

donde \hat{h}_s es el hamiltoniano de un solo electrón, cuya función de onda para el estado base puede escribirse como un determinante de Slater (2.30) dado por

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N] \quad (2.54)$$

con ψ_j los eigenestados de una sola partícula con energías ε_j que satisfacen

$$\hat{h}_s \psi_j = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_j = \varepsilon_j \psi_j. \quad (2.55)$$

La ecuación (2.55) se resuelve de forma autoconsistente debido a que $v_s(\mathbf{r})$ depende de ψ_j a través de la densidad electrónica dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.56)$$

La energía cinética de Kohn-Sham está dada por

$$T_s = \sum_j \langle \psi_j | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_j \rangle. \quad (2.57)$$

En general, el funcional de energía (2.48) puede reescribirse como

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.58)$$

donde $E_{xc}[\rho]$ es el funcional de energía de intercambio y correlación que se define como

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (2.59)$$

cuyo primer término representa la diferencia entre la energía cinética del sistema real y del sistema no interactuante, mientras que el segundo término incluye la energía de intercambio dada por (2.34). Entonces, la ecuación (2.52) puede reescribirse usando (2.58) como

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho}, \quad (2.60)$$

donde $v_s(\mathbf{r})$ es el potencial efectivo de Kohn-Sham dado por

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.61)$$

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

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.62)$$

Para determinar la densidad electrónica del estado base se propone una densidad de prueba y se construye un potencial $v_s(\mathbf{r})$ mediante la ecuación (2.61). Al sustituir dicho potencial en (2.53), se resuelven las ecuaciones (2.55) y usando las funciones de onda de (2.54) se genera una nueva densidad electrónica a través de (2.56), la cual se utiliza como la nueva densidad de prueba y se repite el proceso. Dicho proceso se termina hasta que coincidan la densidad calculada y la de prueba. Una vez obtenida $\rho(\mathbf{r})$, se puede determinar la energía del estado base a partir de la ecuación (2.58), donde la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ definida en (2.59) es el término más difícil de calcular. En realidad, se desconoce la forma exacta del funcional $E_{xc}[\rho]$, por lo que se requiere de modelos para dicho funcional tales como aproximaciones de densidad local y de gradiente generalizado.

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

La energía de intercambio y correlación por electrón $\varepsilon_{xc}[\rho]$ más utilizada es la de LDA (por sus siglas en inglés Local Density Approximation), en la cual $\varepsilon_{xc}[\rho]$ es la de un gas uniforme de electrones $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho]$ con densidad $\rho(\mathbf{r})$ igual a la del sistema real en el punto \mathbf{r} [Kohn,1965]. La energía de intercambio y correlación en la LDA está dada por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho] d\mathbf{r}. \quad (2.63)$$

Usando la ecuación (2.62), el correspondiente potencial de intercambio y correlación (v_{xc}^{LDA}) es

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.64)$$

A partir de las ecuaciones (2.55), (2.61) y (2.64), las ecuaciones de Kohn-Sham en la LDA son

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_j = \varepsilon_j \psi_j. \quad (2.65)$$

Por otro lado, el funcional $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho]$ puede separarse en dos términos

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho] = \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho], \quad (2.66)$$

donde

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.67)$$

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

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}, \quad (2.68)$$

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

Históricamente, la energía de correlación en la LDA fue desarrollada por M. D. Ceperley y B. J. Alder [Ceperley,1980], mientras que los parámetros fueron calculados por J. P. Perdew y A. Zunger [Perdew,1981]. En general, la aproximación LDA subestima la brecha energética por 30%-50% en semiconductores y aislantes. Esta discrepancia puede superarse, por ejemplo, introduciendo efectos de muchos cuerpos del tipo GW [Hybertsen,1986], cuya banda de conducción puede obtenerse mediante la aplicación de un operador tijera (ΔE) [Del Sole,1993]. Sin embargo, la LDA proporciona la correcta regla de suma para el hueco de intercambio y correlación conduciendo a propiedades ópticas apropiadas [Bonder,2006].

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

Otro ejemplo de aproximación para la energía de intercambio y correlación incluye fluctuaciones en la densidad electrónica, para lo cual se introduce el gradiente de la densidad como una corrección a la hipótesis de una densidad localmente constante [Langreth,1983]. La Aproximación de Gradiente Generalizada (GGA por sus siglas en inglés Generalized Gradient Approximation) se aplica a sistemas con cambios rápidos en la densidad electrónica inhomogénea, cuya energía de intercambio y correlación dependen no solamente de la densidad, sino también de su gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Existe una gran variedad de funcionales GGA con muy diversos grados de corrección a las energías de intercambio y correlación, cuyos desarrollos han seguido dos líneas principales [Sousa,2007].

La primera línea de naturaleza empírica fue inicialmente propuesta por Becke, cuyos ejemplos son los funcionales de Becke88 (B) [Becke,1988], Perdew-Wang (PW) [Perdew,1986a] y Perdew-Wang modificado (mPW) [Adamo,1998]. Dichos funcionales calculan con precisión energías de activación para reacciones químicas moleculares, pero presentan deficiencias para el cálculo de propiedades en sólidos. Por otro lado, la segunda línea se desarrolla en forma racional aplicando principios básicos de la mecánica cuántica, algunos de ellos son Becke86 [Becke,1986], Perdew86 (P) [Perdew,1986b] y Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE) [Perdew,1996], el cual separa las contribuciones de los funcionales de intercambio y correlación como en la LDA, donde la energía de intercambio se expresa como

$$E_x^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho] F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (2.69)$$

donde $F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa)$, $\mu \approx 0.21951$, $\kappa = 0.804$ y

$$s = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi a_0}{k_F}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\phi \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.70)$$

siendo $a_0 = \hbar^2/m e^2$, $\phi = \phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$ y $\zeta = [\rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r})]/\rho(\mathbf{r})$ es la polarización de espín relativa. Cuando $F_x(0) = 1$, se regresa a la expresión para el gas homogéneo [Perdew,1996].

Por otra parte, la energía de correlación en la GGA-PBE es

$$E_c^{GGA}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_c^{\text{hom}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, s) \right] d\mathbf{r}, \quad (2.71)$$

donde r_s es el radio de Wigner-Seitz definido previamente. La contribución del gradiente $H(r_s, \zeta, s)$ en (2.71) puede construirse a partir de tres condiciones: (1) En el límite de variación lenta en la densidad, es decir $s \rightarrow 0$, entonces H está dado por la expansión de su gradiente a segundo orden

$$H(r_s, \zeta, s) \rightarrow (e^2/a_0) \beta \phi^3 s^2 \quad (2.72)$$

con $\beta = 0.066725$. (2) En el límite de variación rápida, $s \rightarrow \infty$, se tiene $H(r_s, \zeta, s) \rightarrow -\varepsilon_c^{\text{hom}}$, de modo que el término de correlación desaparece [Perdew,1996]. (3) Bajo un escalamiento uniforme al límite de altas densidades, la energía de correlación debe escalarse a una constante [Levy,1989]. Las tres condiciones anteriores se satisfacen si

$$H(r_s, \zeta, s) = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} s^2 \left[\frac{1 + A s^2}{1 + A s^2 + A^2 s^4} \right] \right), \quad (2.73)$$

donde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[-\varepsilon_c^{\text{hom}} / (\gamma \phi^3 e^2 / a_0) - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (2.74)$$

y $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2 \approx 0.031091$. La función H comienza su valor inicial cero cuando $s = 0$ y tiene un crecimiento monótono hasta $s \rightarrow \infty$, por consiguiente, de la ecuación (2.71) se tiene $E_c^{GGA} \leq 0$.

En general, GGA representa una mejora sobre los funcionales locales y proporciona mejores energías totales, así como diferencias de energías estructurales. Normalmente GGA da resultados confiables para los enlaces iónico, covalente y metálico, sin embargo, ésta falla para las interacciones de Van der Waals. En particular, GGA tiende a extender y suavizar los enlaces [Perdew,1992], mientras que LDA tiene la tendencia de sobre-enlazar los átomos [Perdew,1996]. En el caso de sólidos, los funcionales GGA no ofrecen resultados significativamente mejores que LDA [Sousa,2007].

- **Pseudopotenciales**

Una forma de modelar la interacción entre los iones y los electrones de valencia es a través de los pseudopotenciales (V_{ps}), los cuales sustituyen al potencial de interacción real electrón-núcleo y electrón-electrón entre los de valencia y aquellos de capas interiores. Estos últimos electrones son fuertemente amarrados al núcleo y no participan en la formación de enlaces químicos, así como en muchos fenómenos físicos y químicos de baja energía. En otras palabras, trabajaremos solamente con los electrones de valencia, mientras que los electrones cercanos al núcleo se incluyen en el pseudopotencial, lo cual puede reducir significativamente el tiempo de cómputo.

En la región dentro de la coraza, caracterizada por el radio (r_c), la ecuación de Schrödinger basada en el V_{ps} conduce a las pseudofunciones de onda (Ψ_{ps}) -mucho más suaves que las funciones de onda reales- con una menor energía cinética ya que el potencial atractivo del núcleo fue apantallado por los electrones de las primeras capas. Fuera de la coraza, el pseudopotencial y las Ψ_{ps} coinciden con el potencial coulombiano y las funciones de onda reales como se muestra en la Figura 2.2.

Consideremos un electrón libre en un estado de ondas planas y el principio de exclusión requiere que dicho estado sea ortogonal a los estados electrónicos de la coraza atómica. Los estados de la coraza son orbitales altamente localizados y el requerimiento de ortogonalidad introduce muchas nuevas oscilaciones al estado de ondas planas en la región de la coraza atómica. Debido a que la energía cinética de un estado es proporcional a la segunda derivada de la función de onda, la energía cinética del estado del electrón libre se incrementa en la vecindad de la coraza atómica. Lejos de dicha coraza, la función de onda del electrón libre es una onda plana y entonces la densidad de carga es una constante. Las rápidas oscilaciones en la función de onda dentro de la coraza atómica anulan la densidad de carga ahí, esencialmente debido a que el valor promedio de $\sin^2 x$ es $1/2$, por lo que se puede introducir el concepto de un “hueco de ortogonalidad” en la densidad de carga del estado del electrón libre en la vecindad de la coraza. Además, el requerimiento de ortogonalidad conduce a un potencial efectivo de repulsión, el cual cuando se adiciona al potencial atractivo real resulta en un potencial residual débil que es el pseudopotencial [Sutton,1993].

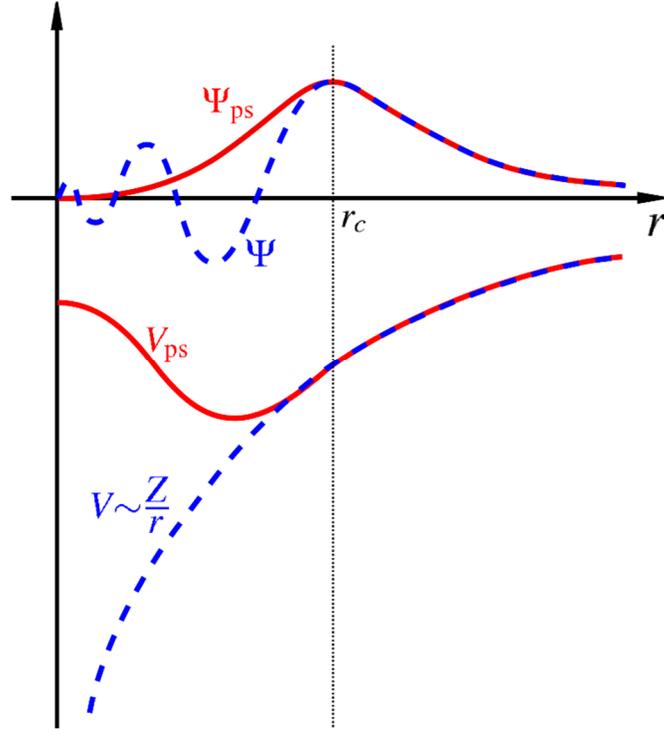


Figura 2.2 Pseudopotencial (V_{ps}) y pseudofunción de onda (Ψ_{ps}) denotados por líneas rojas, en comparación con el potencial colombiano (V) y la función de onda real (Ψ) representados por líneas punteadas azules.

Los pseudopotenciales pueden construirse a partir de datos experimentales o de los primeros principios reproduciendo la función de onda correcta para la región fuera de la coraza. Las funciones de onda obtenidas de los pseudopotenciales difieren de la función de onda real -calculada considerando todos los electrones- por un factor de normalización. Este problema fue resuelto por D. H. Hamann en 1979 con la introducción del potencial conservador de norma también conocido como *norm-conserving*, el cual debe de cumplir con

$$\int_0^{r_c} \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} \Psi_{ps}^*(\mathbf{r})\Psi_{ps}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.75)$$

es decir que la integración hasta la región exterior del núcleo de las funciones de onda reales y las pseudofunciones de onda sea la misma para que ambas generen la misma densidad electrónica y la energía de intercambio y correlación sea más precisa [Hamann,1979].

Otra forma rigurosa de hallar los pseudopotenciales fue desarrollada por J. C. Phillips y L. Kleinman en 1959 [Phillips,1959], en la cual se considera un electrón de valencia en presencia de un potencial efectivo de repulsión y se propone una función de onda ψ para el electrón de valencia que es ortogonal a los estados electrónicos de la coraza. La ψ está conformada por una función de onda suave ξ y una combinación de estados electrónicos normalizados de la coraza ϕ_c , es decir,

$$|\psi\rangle = |\xi\rangle + \sum_c a_c |\phi_c\rangle, \quad (2.76)$$

donde $a_c = -\langle \phi_c | \xi \rangle$ para que el estado $|\psi\rangle$ sea ortogonal a cada uno de los estados de la coraza $|\phi_c\rangle$. Al sustituir la función de onda (2.76) en la ecuación de Schrödinger, $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, se obtiene

$$\hat{H}|\xi\rangle + \sum_c a_c \hat{H}|\phi_c\rangle = E|\xi\rangle + \sum_c a_c E|\phi_c\rangle, \quad (2.77)$$

donde $\hat{H}|\phi_c\rangle = E_c|\phi_c\rangle$, de modo que

$$\hat{H}|\xi\rangle + \sum_c a_c (E_c - E)|\phi_c\rangle = \hat{H}|\xi\rangle + \sum_c (E - E_c)|\phi_c\rangle \langle \phi_c | \xi \rangle = E|\xi\rangle. \quad (2.78)$$

Para $\hat{H} = T + V$, siendo T la energía cinética y V la potencial, la ecuación (2.77) puede reescribirse como

$$T|\xi\rangle + \left[V + \sum_c (E - E_c)|\phi_c\rangle \langle \phi_c| \right] |\xi\rangle = E|\xi\rangle. \quad (2.79)$$

De la ecuación (2.79) se define el pseudopotencial V_{ps} como

$$V_{ps} = V + \sum_c (E - E_c)|\phi_c\rangle \langle \phi_c|. \quad (2.80)$$

Nótese que en la ecuación (2.80) el potencial atractivo original se reduce a causa de un potencial repulsivo ocasionado por la condición de ortogonalidad requerida entre los estados del electrón de valencia y los de la coraza. Una teoría general de pseudopotenciales conservadores de norma para funciones de onda expresadas en base de ondas planas se puede encontrar en [Troullier,1991].

En resumen, la DFT permite determinar el estado base del sistema y frecuentemente se requiere estudiar la respuesta de dicho sistema ante perturbaciones externas, la cual se puede obtener mediante la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad que se describe en la siguiente sección.

2.4 Teoría perturbativa del funcional de la densidad

En general, la medición de propiedades físicas se realiza usualmente a través de la respuesta de un sistema inducida por una perturbación externa. Mientras que la DFT establece el estado base del sistema, la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) permite estudiar, por ejemplo, la dinámica de red cuando los átomos se encuentran fuera de su posición de equilibrio, así como la excitación fonónica, calor específico, expansión y conducción térmica, espectroscopía Raman e infrarroja (IR). Uno de los objetivos de la DFPT es determinar con precisión la relación de dispersión fonónica usando la mecánica cuántica y así predecir a partir de primeros principios las propiedades físicas antes mencionadas para una amplia gama de sólidos.

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, la dinámica de red de un conjunto de átomos localizados en $\{\mathbf{R}_j\}$ puede determinarse a partir de la ecuación de Schrödinger (2.28) dada por

$$\left(-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j^2} + E(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R}), \quad (2.81)$$

donde $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_j\}$ siendo \mathbf{R}_j las coordenadas del j -ésimo núcleo con masa inercial M_j y

$$E(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + E_N(\mathbf{R}) = E_e(\{\mathbf{R}_j\}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} \quad (2.82)$$

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

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_l^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,l} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l' < l} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.83)$$

En la ecuación (2.82) $E_e(\{\mathbf{R}_j\})$ es la eigen-energía de la ecuación (2.23).

Cuando la fuerza neta sobre todos los núcleos $\{\mathbf{F}_j\}$ se anula, se obtiene la geometría de dicho conjunto de átomos en equilibrio, es decir

$$\mathbf{F}_j \equiv -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = 0, \quad (2.84)$$

mientras que las frecuencias vibracionales ω se determinan de la matriz Hessiana derivada de la energía de Born-Oppenheimer escalada por las masas de núcleos, es decir [Baroni,2001]

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_j M_{j'}}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} - \omega^2 \right| = 0. \quad (2.85)$$

El cálculo de la geometría de equilibrio y de las propiedades vibracionales del conjunto de átomos se realiza a través de la primera y segunda derivada de la superficie de energía de Born-Oppenheimer, para lo cual se aplica el teorema de Hellmann-Feynman [Hellmann,1937] [Feynman,1939] dado por

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = \langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \frac{\partial \hat{H}_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.86)$$

donde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es la función de onda del estado base de \hat{H}_{BO} que depende de \mathbf{R} vía la interacción electrón-ión que se acopla a los grados de libertad electrónicos a través de su densidad de carga. Las ecuaciones (2.82)-(2.86) conducen a

$$\mathbf{F}_j = -\int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j}, \quad (2.87)$$

donde

$$\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.88)$$

es la densidad de carga electrónica del estado base para una configuración nuclear $\{\mathbf{R}_j\}$ y $V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ es la interacción electrón-núcleo dada por

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,l} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.89)$$

La Hessiana de la superficie de energía de Born-Oppenheimer en la ecuación (2.85) se obtiene al diferenciar las fuerzas de Hellmann-Feynman con respecto a las coordenadas nucleares, esto es,

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} \equiv -\frac{\partial \mathbf{F}_j}{\partial \mathbf{R}_{j'}} = \int \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{j'}} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r} + \int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}}. \quad (2.90)$$

Cabe mencionar que en la ecuación (2.89) cada término depende únicamente de un solo \mathbf{R}_j , de modo que la derivada $\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'} \neq 0$ si $j = j'$, entonces la ecuación (2.90) puede reescribirse como

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} = \int \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{j'}} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r} + \delta_{j,j'} \int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j \partial \mathbf{R}_{j'}}. \quad (2.91)$$

La ecuación (2.91) establece que el cálculo de la matriz Hessiana de la superficie de energía de Born-Oppenheimer requiere el conocimiento tanto de la densidad electrónica del estado base $\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ como su respuesta lineal ante la distorsión de la geometría nuclear $\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_j$.

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

$$\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} |\psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2, \quad (2.92)$$

de modo que

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} &= 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \left\{ \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} + \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \right\} \\ &= 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \left\{ \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} + \left[\psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \right]^* \right\} \\ &= 4 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{\lambda=1}^{N/2} \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \right\}, \end{aligned} \quad (2.93)$$

donde las derivadas de los orbitales de Kohn-Sham $[\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})/\partial \mathbf{R}_j]$ se obtienen diferenciando las ecuaciones de Kohn-Sham en (2.55) respecto a las posiciones nucleares

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} [\hat{h}_s \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} [\varepsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]. \quad (2.94)$$

Entonces

$$\frac{\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{h}_s \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = \frac{\partial \varepsilon_{\lambda}}{\partial \mathbf{R}_j} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \varepsilon_{\lambda} \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j}, \quad (2.95)$$

en otras palabras,

$$(\hat{h}_s - \varepsilon_{\lambda}) \frac{\partial \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = - \left(\frac{\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} - \frac{\partial \varepsilon_{\lambda}}{\partial \mathbf{R}_j} \right) \psi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.96)$$

donde

$$\frac{\partial \varepsilon_{\lambda}}{\partial \mathbf{R}_j} = \langle \psi_{\lambda} | \frac{\partial \hat{h}_s}{\partial \mathbf{R}_j} | \psi_{\lambda} \rangle = \langle \psi_{\lambda} | \frac{\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} | \psi_{\lambda} \rangle \quad (2.97)$$

y de la ecuación (2.61) se tiene

$$\frac{\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} = \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} + e^2 \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}', \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\delta \rho(\mathbf{r}', \mathbf{R})} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}', \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r}'. \quad (2.98)$$

Las ecuaciones (2.93), (2.96) y (2.98) forman un conjunto de ecuaciones lineales autoconsistentes de la siguiente forma: (1) El sistema de ecuaciones (2.96) se resuelve para cada una de las derivadas $\partial \psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}_j$ por separado; (2) Con la ecuación (2.93), se calcula la respuesta de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ con respecto al cambio en la geometría; (3) Usando la ecuación (2.98) se obtiene la respuesta del potencial $\partial v_s(\mathbf{r}, \mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}_j$, la cual constituye el punto de partida para las ecuaciones (2.96). Este proceso se culmina hasta que se alcanza la autoconsistencia, la cual nos proporcionan la densidad electrónica $\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ y su derivada $\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_j$ para obtener las derivadas de la energía de Born-Oppenheimer $E(\mathbf{R})$ a través de la ecuación (2.91).

En un sistema que está cerca de su geometría de equilibrio, es posible aplicar la aproximación armónica al \hat{H}_{BO} lo cual conduce a un hamiltoniano de un sistema de osciladores armónicos independientes denominados modos normales. Las frecuencias de los modos normales ω y los desplazamientos U_j^α para el α -ésimo componente cartesiano del j -ésimo átomo se determinan usando la ecuación secular,

$$\sum_{j,\beta} (C_{jj}^{\alpha\beta} - M_j \omega^2 \delta_{jj} \delta_{\alpha\beta}) U_j^\beta = 0, \quad (2.99)$$

donde

$$C_{jj}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_j^\alpha \partial \mathbf{R}_j^\beta} = -\frac{\partial F_j^\alpha}{\partial \mathbf{R}_j^\beta}. \quad (2.100)$$

son los elementos de la matriz dinámica de fuerza interatómica.

En resumen, la DFT es el método más empleado en la actualidad para los cálculos de la estructura electrónica de la materia. En los últimos años, se han introducido nuevos funcionales híbridos de intercambio y correlación dando resultados más cercanos a los experimentales que LDA y GGA discutidos en este capítulo. Sin embargo, estos funcionales híbridos contienen un número importante de parámetros que varían de compuesto a compuesto, lo cual resta su carácter ab-initio de la teoría. Por otro lado, la DFPT basada en el teorema de Hellmann-Feynman extiende la DFT del estado base a estados excitados cuyos cuantos de excitación son los fonones y permiten predecir mediciones experimentales tales como espectroscopia IR y Raman en materiales complejos. En el siguiente capítulo se exponen las propiedades electrónicas y ópticas de silicio poroso empleando el software Materials Studio.

Capítulo 3 Propiedades Electrónicas y Ópticas de Silicio Poroso

Las excitaciones elementales en sólidos constituyen una manera moderna de estudiar las propiedades físicas de los materiales, cuando éstos se encuentran en condiciones cercanas a su estado base. Por ejemplo, los fonones son cuantos o modos normales de vibración que forman una base para expresar cualquier estado de vibración como una combinación lineal de los mismos. Cuando el sistema se encuentra en un estado poco excitado, se requiere un número reducido de fonones para caracterizar dicho estado vibracional.

Por otro lado, el software de cálculo cuántico ab-initio permite predecir propiedades macroscópicas de sólidos antes de su existencia. Sin embargo, estos cálculos son bastante complejos y tienen un alto costo computacional ya que al tratar un sistema de un número macroscópico de grados de libertad. El surgimiento de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en la década de los 60's del siglo pasado convirtió en realidad el sueño de los científicos sobre el diseño de materiales y dispositivos electrónicos a partir de la mecánica cuántica. En particular, la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) en combinación con el formalismo de excitaciones elementales en sólidos permite cuantificar propiedades electrónicas y ópticas de los materiales.

En este capítulo se introduce primeramente la espectroscopía infrarroja y Raman, al igual que el software Materials Studio y en particular el paquete CASTEP (por sus siglas en inglés Cambridge Serial Total Energy Package). En la segunda sección se presentan los resultados obtenidos de propiedades electrónicas, ópticas y fonónicas del silicio cristalino, además de su comparación con los datos experimentales. En la sección tres, se explica la técnica de superceldas para el modelaje de silicio poroso y los resultados derivados de dicha técnica, así como un análisis de su coherencia en el marco de extensos resultados experimentales proveniente de su compleja morfología estructural.

3.1 Espectroscopía infrarroja y Raman

Hoy en día, muchos de los experimentos que tradicionalmente se realizan con excitaciones más costosas en su producción y manejo se llevan a cabo con fotones. Por ejemplo, la estructura magnética en materiales se medía con neutrones y actualmente se realiza con fotones a través del efecto Kerr [Weinberger,2008]. Así mismo, la relación de dispersión fonónica se determina convencionalmente mediante la espectroscopía inelástica de neutrones, mientras que en los últimos años se ha sustituido por la espectroscopía inelástica de Rayos-X [Baron,2009]. En esta sección presentaremos dos técnicas basadas en la interacción de la materia con ondas electromagnéticas y a partir de las cuales se obtiene información del estado vibracional de la muestra.

- **Absorción infrarroja**

La espectroscopía infrarroja es una técnica estrechamente relacionada con la vibración de los átomos en una molécula o sólido. Al pasar una radiación infrarroja a través de una muestra, se obtiene el espectro de absorción determinando la fracción de radiación incidente absorbida en cada energía fotónica. Los picos en dicho espectro corresponden a frecuencias de vibración de la molécula.

Para que una molécula tenga absorción infrarroja, ésta debe poseer una característica particular, es decir, su momento dipolar eléctrico debe cambiar durante la vibración, la cual se conoce como la regla de selección para la espectroscopía infrarroja. Por ejemplo, para una molécula diatómica heteronuclear, su momento dipolar eléctrico cambia conforme el enlace se contrae o se expande, mientras que en una molécula diatómica homonuclear, su momento dipolar se mantiene en cero sin importar el largo del enlace, siendo un modo inactivo infrarrojo.

La interacción de la radiación infrarroja con la materia puede entenderse a través de los cambios en los dipolos moleculares asociados con las vibraciones o rotaciones. Una molécula puede visualizarse como un conjunto de masas que están unidas por enlaces con propiedades de osciladores armónicos. El caso más simple es la molécula diatómica, la cual tienen tres grados de libertad de traslación, dos grados de libertad de rotación y uno de vibración. En este último grado de libertad, la longitud del enlace varía en forma de estiramiento y contracción.

El espectro vibracional de una molécula diatómica heteronuclear con masas atómicas M_1 y M_2 , tal como HCl, está dado por [Atkins,2018]

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0, \quad (3.1)$$

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

Por otro lado, el espectro rotacional se deriva de la expresión clásica de la energía para un cuerpo rotando sobre un eje, es decir

$$E_q = \frac{1}{2} I_q \omega_q^2 = \frac{J_q^2}{2I_q}, \quad (3.2)$$

donde I_q , ω_q y $J_q = I_q \omega_q$ son respectivamente el momento de inercia, la velocidad angular y el momento angular con respecto al eje de rotación q . En la aproximación de masas puntuales, la rotación solamente ocurre sobre ejes perpendiculares al enlace internuclear para moléculas lineales. Si dichas moléculas se encuentran orientadas en la dirección z , la energía rotacional es

$$E = \frac{J_x^2 + J_y^2}{2I_\perp} = \frac{\mathbf{J}^2 - J_z^2}{2I_\perp} \approx \frac{\mathbf{J}^2}{2I_\perp}, \quad (3.3)$$

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

Dentro del formalismo de la mecánica cuántica, el hamiltoniano de la rotación molecular (3.3) puede escribirse como

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{J}}^2}{2I_\perp}. \quad (3.4)$$

Los eigenvalores del operador de momento angular total $\hat{\mathbf{J}}^2$ son $J(J+1)\hbar^2$, siendo $J = 0, 1, 2, \dots$. Entonces, la energía rotacional es

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = hcBJ(J+1), \quad (3.5)$$

donde $B = \hbar/(4\pi cI)$ es la constante rotacional con unidades del número de onda.

Por ejemplo, la constante de fuerza del enlace en HCl es 516 Nm^{-1} y su masa efectiva es $1.63 \times 10^{-27} \text{ kg}$, la cual es muy cercana a la masa del átomo de hidrógeno, $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$, lo cual implica que el átomo H vibra con respecto a un átomo de Cl prácticamente estacionario. La frecuencia vibracional es entonces

$$\omega = \sqrt{\frac{516 \text{ Nm}^{-1}}{1.63 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \approx 5.63 \times 10^{14} \text{ Hz}, \quad (3.6)$$

mientras que el número de onda correspondiente es

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{5.63 \times 10^{14} \text{ Hz}}{2\pi(2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s})} \approx 2.99 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}. \quad (3.7)$$

Por otra parte, el momento de inercia de la molécula HCl es

$$I \approx M_{\text{H}} z^2 = (1.6735575 \times 10^{-27} \text{ kg})(1.27 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \approx 2.69928 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2, \quad (3.8)$$

donde $M_{\text{H}} = 1.6735575 \times 10^{-27} \text{ kg}$ es la masa del átomo de hidrógeno y $z = 1.27 \times 10^{-10} \text{ m}$ es la longitud del enlace en HCl, dado que el centro de masa se encuentra esencialmente en la posición del átomo de Cl. El momento de inercia (3.8) implica

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI} = \frac{1.054571 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi(2.998 \times 10^8 \text{ m/s})(2.69928 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2)} \approx 10.36 \text{ cm}^{-1}, \quad (3.9)$$

lo cual conduce a una energía rotacional generalmente mucho menor que la vibracional (3.7).

La regla de selección para espectros rotacionales proviene de la regla de oro de Fermi dada por

$$w_{1,2} = \frac{dP_{1,2}(t)}{dt} = \frac{\pi}{2\hbar} \left| \langle \Psi_1 | \hat{H}'(t) | \Psi_2 \rangle \right|^2 \delta(E_1 - E_2 \pm \hbar\omega), \quad (3.10)$$

donde $\hat{H}'(t) = -e\Phi(t) = e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} = e\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r} \cos(\omega t)$, Ψ_1 y Ψ_2 son los estados rotacionales de la molécula expresados en términos de los armónicos esféricos $Y_{J,m}$. En general, en coordenadas esféricas se tiene

$$\mathbf{r} = (r \sin \theta \cos \varphi, r \sin \theta \sin \varphi, r \cos \theta) = \left(r \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})/2, r \sin \theta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})/2i, r \cos \theta \right), \quad (3.11)$$

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

$$\cos \theta Y_{J,m} = \sqrt{\frac{(J+1)^2 - m^2}{(2J+1)(2J+3)}} Y_{J+1,m} + \sqrt{\frac{J^2 - m^2}{(2J-1)(2J+1)}} Y_{J-1,m} \quad (3.12)$$

y

$$\sin \theta e^{\pm i\varphi} Y_{J,m} = \sqrt{\frac{(J \pm m + 1)(J \pm m + 2)}{(2J+1)(2J+3)}} Y_{J+1,m \pm 1} + \sqrt{\frac{(J \mp m)(J \mp m - 1)}{(2J-1)(2J+1)}} Y_{J-1,m \pm 1}. \quad (3.13)$$

De modo que $\langle J', m' | r \cos \theta | J, m \rangle \neq 0$ o $\langle J', m' | r \sin \theta e^{\pm i\phi} | J, m \rangle \neq 0$, si $J' = J \pm 1$ y $m' = m, m \pm 1$; es decir, la regla de selección dipolar para luz despolarizada está dada por $\Delta J \equiv J' - J = \pm 1$ y $\Delta m \equiv m' - m = 0, \pm 1$.

En general, el espectro de vibración más rotación de una molécula diatómica heteronuclear consiste en un gran número de componentes con una separación del orden de 10 cm^{-1} , originadas por movimientos rotacionales, acompañando a cada transición entre estados vibracionales como se muestra en la Figura 3.1.

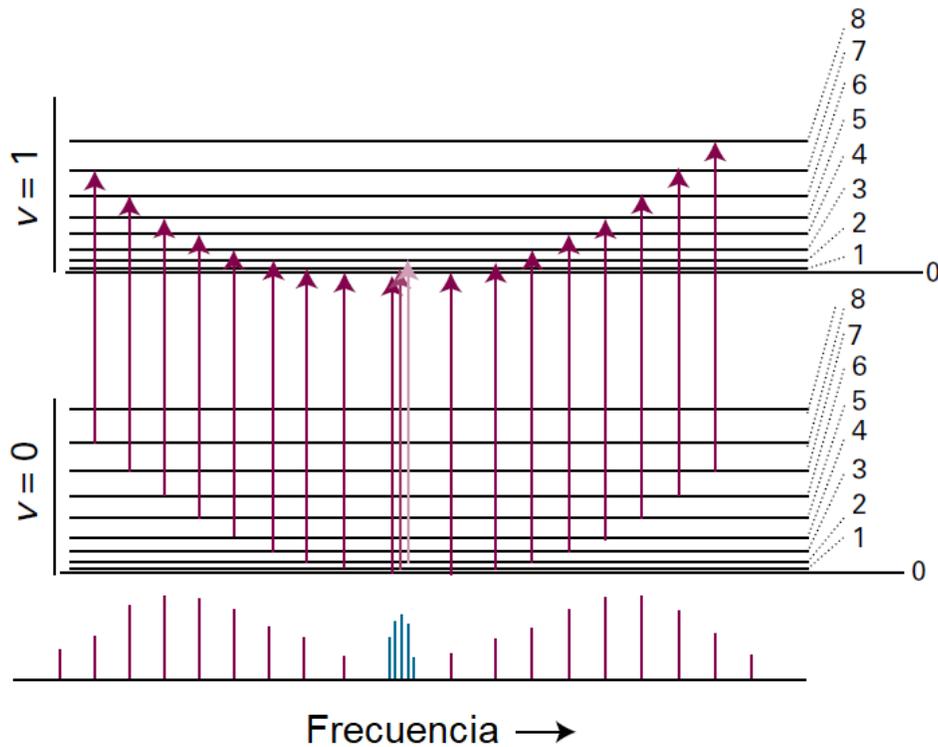


Figura 3.1 Formación de un espectro vibracional-rotacional entre estados vibracionales de $\nu = 0$ y $\nu = 1$, así como entre estados rotacionales con $J = 0, 1, 2, \dots, 8$.

En la Figura 3.2 se presenta el espectro infrarrojo de transmisión medido con una resolución de 2 cm^{-1} para moléculas de HCl en estado gaseoso a una presión de 200 mmHg en un ambiente de N_2 con una presión total de 600 mmHg, medido por Dow Chemical Company usando KBr foreprism-grating a 5.0, 7.5 y 15.0 μm [Coblentz Society, 2018]. Nótese que los picos de absorción infrarroja se encuentran entre 2700 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} , consistente con el número de onda estimado por la ecuación (3.7). Así mismo, las separaciones entre dichos picos son múltiplos de un valor aproximado a 10 cm^{-1} , en consistencia con el valor teórico dado en (3.9).

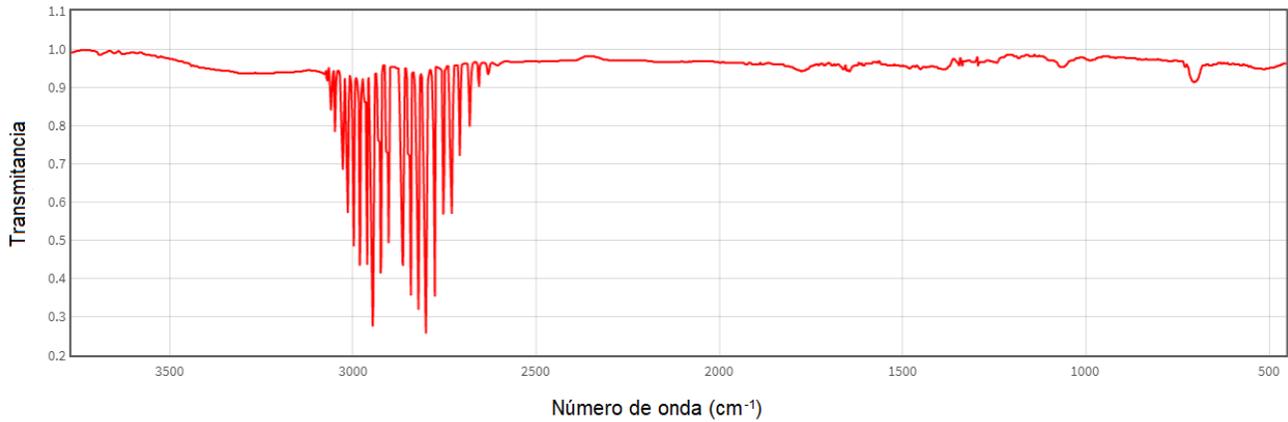


Figura 3.2 Espectro de transmisión infrarroja de moléculas de HCl en estado gaseoso en un ambiente de N_2 .

En general, un sólido puede considerarse como una macro-molécula de N átomos con $3N$ grados de libertad, seis de los cuales están asociados a traslaciones y rotaciones de la misma, si dichos átomos no se encuentran en una cadena lineal unidimensional. Por lo que se tiene $3N - 6$ modos vibracionales. Por ejemplo, consideremos dos moléculas triatómicas: (1) una molécula lineal como CO_2 y (2) una molécula no lineal como H_2O . Ambas moléculas, CO_2 y H_2O , tienen tres grados de libertad de traslación, excepto que el agua tiene tres grados de libertad de rotación, mientras que la molécula lineal del dióxido de carbono sólo tiene dos ya que no hay energía detectable debido a la rotación alrededor del eje $O=C=O$. La distribución general de los grados de libertad para moléculas lineales y no lineales se presentan en la Tabla 3.1.

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

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

- **Espectroscopía Raman**

El funcionamiento de esta técnica inicia incidiendo luz monocromática, generalmente con un láser, sobre una muestra y detectando la luz dispersada, la mayor parte de ésta tiene la misma frecuencia que la fuente de excitación lo cual ofrece información, por ejemplo, sobre la posición de los átomos, a esto se le conoce como dispersión elástica. Por otro lado, una pequeña parte de la luz dispersada cambia su energía con respecto a la frecuencia del láser, debido a las interacciones entre ondas electromagnéticas incidentes y los modos vibracionales en la muestra, lo cual se denomina dispersión inelástica. Un espectro Raman consiste en graficar la intensidad contra la frecuencia, ambas de la luz dispersada.

El proceso microscópico de una dispersión inelástica de luz en un semiconductor consiste en que la onda electromagnética incidente excita electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. La mayoría de estos electrones regresan a su estado inicial emitiendo un fotón con la misma energía, excepto

que algunos de éstos absorben o emiten un fonón antes de regresar a su estado inicial, emitiendo un fotón con una energía mayor o menor que la del fotón incidente, respectivamente.

Un proceso de Stokes implica la creación de un fonón, es decir, el fotón incidente transfiere una parte de su energía a la red cristalina, provocando un modo normal de vibración (fonón). Mientras mayor sea la frecuencia del fonón, mayor energía fue transferida y, por ende, una mayor reducción en la frecuencia del fotón. Por otra parte, un proceso de anti-Stokes refiere a la absorción de un fonón, el cual es absorbido por la onda electromagnética incidente transfiriendo su energía y momento al fotón. Por lo tanto, la frecuencia del fotón dispersado será mayor que la de la luz incidente. En ambos casos, la diferencia de la frecuencia entre la luz incidente y la dispersada corresponde a la frecuencia fonónica permitida en la muestra.

Cuando una onda electromagnética con momento \mathbf{k}_{in} y energía E_{in} incide sobre un sólido, la onda dispersada puede tener momento \mathbf{k}_{out} y energía E_{out} diferentes a los valores incidentes. Sin embargo, por las leyes de conservación, se tienen $\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in})$ y $\hbar\omega = |E_{out} - E_{in}|$, donde \mathbf{q} y $\hbar\omega$ son respectivamente el vector de onda y la energía del fonón. Es importante enfatizar que \mathbf{q} se encuentra en la primera zona de Brillouin de tamaño $2\pi/a$, siendo $a \approx 0.1 - 0.3$ nm la constante de red, mientras que $|\mathbf{k}_{in}| = 2\pi/\lambda_{in}$ y $|\mathbf{k}_{out}| = 2\pi/\lambda_{out}$ con $\lambda_{in}, \lambda_{out} \approx 300 - 700$ nm, por lo que $|\mathbf{k}_{in}|, |\mathbf{k}_{out}| \ll |\overline{\mathbf{q}}|$ excepto para $|\mathbf{q}| \approx 0$ cercano al punto gama, es decir, solamente los fonones con vectores de onda cercanos al punto gama son activos Raman.

Si la radiación electromagnética incidente es de la forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{in}(\mathbf{k}_{in}, \omega_{in}) \cos(\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r} - \omega_{in} t), \quad (3.14)$$

la polarización inducida puede escribirse como

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}_{in}, \omega_{in}) \cos(\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r} - \omega_{in} t), \quad (3.15)$$

donde los vectores de onda \mathbf{k}_{in} y las frecuencias ω_{in} de la polarización y de la radiación incidente son iguales. Para un medio material isotrópico, el vector de polarización se relaciona con la onda electromagnética como

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}_{in}, \omega_{in}) = \chi(\mathbf{k}_{in}, \omega_{in}) \mathbf{E}_{in}(\mathbf{k}_{in}, \omega_{in}), \quad (3.16)$$

siendo χ la susceptibilidad eléctrica del medio. En caso de que el material se encuentre a temperatura finita, las vibraciones atómicas inducidas térmicamente producen fluctuaciones en χ . Los desplazamientos de un modo normal de vibración (fonón) pueden expresarse como ondas planas,

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t), \quad (3.17)$$

donde \mathbf{q} es el vector de onda y ω_0 la frecuencia del fonón. Por consiguiente, las fluctuaciones de χ pueden expresarse en función de \mathbf{Q} empleando series de Taylor, es decir

$$\chi(\mathbf{k}_{in}, \omega_{in}, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_{in}, \omega_{in}) + (\nabla_{\mathbf{Q}} \chi)_0 \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (3.18)$$

con χ_0 la susceptibilidad eléctrica del medio sin fluctuaciones. El segundo término en (3.18) indica una fluctuación en χ ocasionada por un fonón con amplitud \mathbf{Q} . Al sustituir (3.18) en (3.16), la polarización del medio en presencia de vibraciones queda expresada como

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}), \quad (3.19)$$

donde

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \cos(\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\text{in}} t) \quad (3.20)$$

es la polarización en fase con la radiación incidente, en tanto que

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\nabla_{\mathbf{Q}} \chi)_0 \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \cos(\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\text{in}} t) \quad (3.21)$$

es la polarización inducida por el fonón. Sustituyendo (3.17) en (3.21) se obtiene

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\nabla_{\mathbf{Q}} \chi)_0 \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \cos(\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\text{in}} t), \quad (3.22)$$

la cual puede reescribirse como

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{Q}} \chi)_0 \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \omega_{\text{in}}) \left\{ \begin{array}{l} \cos[(\mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_{\text{in}} - \omega_0) t] \\ + \cos[(\mathbf{k}_{\text{in}} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_{\text{in}} + \omega_0) t] \end{array} \right\}, \quad (3.23)$$

donde se puede notar que \mathbf{P}_{ind} se compone por dos ondas planas, la primera relacionada con vector de onda Stokes dada por $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{q}$ con frecuencia $\omega_S = \omega_{\text{in}} - \omega_0$ y la segunda para el vector de onda anti-Stokes $\mathbf{k}_{AS} = \mathbf{k}_{\text{in}} + \mathbf{q}$ cuya frecuencia es $\omega_{AS} = \omega_{\text{in}} + \omega_0$.

En general, las espectroscopías Raman e IR presentan diferencias importantes a nivel macroscópico y microscópico; en el primer caso, la frecuencia infrarroja debe de coincidir con alguno de los modos vibracionales del material, mientras que la frecuencia del fotón incidente en la dispersión Raman no afecta significativamente al resultado del corrimiento. Por otro lado, a nivel microscópico, la intensidad de la espectroscopía IR está relacionada con la susceptibilidad eléctrica χ , en tanto que la intensidad Raman es proporcional a $\partial\chi/\partial Q$.

A menudo suele observarse que las bandas más intensas en un espectro IR corresponden a las bandas más débiles en un espectro Raman, ya que, si un enlace está fuertemente polarizado, un cambio en su longitud ocasionado por la vibración provocará una pequeña alteración en su polarización. La regla de mutua exclusión establece que, para una molécula con un centro de inversión, los modos que son activos en el espectro Raman son inactivos en el espectro infrarrojo, mientras que los modos que son activos en el espectro infrarrojo son inactivos en el espectro Raman, por esta razón ambos espectros son mutuamente excluyentes. Sin embargo, existen algunos modos vibracionales que están prohibidos en ambos espectros que son espectroscópicamente inactivos [Hollas,2004].

Por ejemplo, para el caso del dióxido de carbono los modos asimétricos y de flexión son activos en la espectroscopía infrarroja pero inactivos en la Raman, mientras que los modos simétricos son activos Raman, Este comportamiento es típico en todas las moléculas centro-simétricas. De hecho, en las moléculas que no hay centro de simetría, los modos simétricos son débiles en infrarrojo y fuertes en Raman, mientras que los modos asimétricos y de flexión son débiles en Raman.

En general, los espectros Raman se obtienen usando el espectrómetro mostrado en la Figura 3.3, el cual se compone de una fuente láser para producir un haz incidente monocromático sobre la muestra. Posteriormente, un filtro recoge la luz dispersada Raman (Stokes) mientras se filtra la luz Rayleigh y anti-Stokes. A continuación, una rejilla de difracción descompone la luz dispersada acorde a la longitud de onda, un detector CCD registra la señal y finalmente una computadora almacena el espectro.

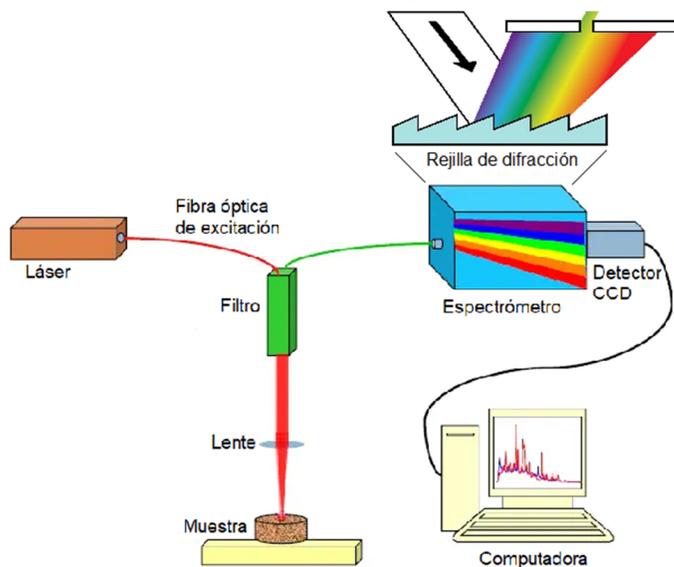


Figura 3.3 Esquema de un espectrómetro Raman compuesto por una fuente láser, fibra óptica, espectrómetro, detector CCD y computadora.

- **Código CASTEP**

Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) fue desarrollado a finales de la década de 1980 por un grupo de físicos teóricos de materia condensada encabezado por Michael Christopher Payne en la Universidad de Cambridge con una orientación inicial enfocada en el estudio de la estructura electrónica de materiales. El programa está asentado en la Teoría del Funcional de la Densidad empleando una base de ondas planas para expresar las eigenfunciones y calcular la estructura electrónica de moléculas, líquidos, sólidos cristalinos e incluso amorfos mediante primeros principios [Segall,2002]. El código CASTEP originalmente fue desarrollado dentro del Fortran 77 y a principios del presente siglo, el software fue rediseñado y reescrito por completo para hacer uso de las características del Fortran 95.

CASTEP utiliza -como técnica de reducción de costo computacional- pseudopotenciales, los cuales consisten en reemplazar a los núcleos atómicos y a los electrones cercanos al núcleo con potenciales efectivos que actúan sobre los electrones de valencia. Asimismo, el código se basa en el teorema de Bloch, cuya optimización geométrica se efectúa mediante un proceso de doble autoconsistencia: en el primero se realiza sobre la distribución de densidad electrónica y en el segundo se efectúa sobre las posiciones atómicas para encontrar la configuración de menor energía [Clark,2005].

CASTEP ofrece diversos algoritmos para la optimización geométrica; por ejemplo, el BFGS (Broyden-Fletcher-Godfarb-Shanno), el cual es una generalización del método de Newton para determinar mínimos [Pfrommer,1997]. Para conseguir la optimización geométrica se emplea la matriz Hessiana en un espacio mixto tanto de los parámetros de celda unitaria como de coordenadas atómicas. Por otro lado, el algoritmo LBFGS (low-memory BFGS) está diseñado para sistemas grandes, ya que solamente usa un número limitado de la matriz Hessiana inversa para cada iteración; este método presenta un escalamiento lineal del uso de memoria, mientras que el BFGS escala con el cuadrado del tamaño del sistema [Aarons,2011]. El algoritmo LBFGS acelera la optimización geométrica en un factor de dos para sistemas pequeños y un factor de diez para sistemas grandes.

El algoritmo BFGS implementado en CASTEP supone que el potencial es cuadrático para determinar el tamaño de paso óptimo, sin embargo, cuando el potencial no lo es, dicho algoritmo no funciona adecuadamente y puede tomar mucho tiempo la optimización de la estructura. Un algoritmo alternativo es el TPSD (Two-Point Steepest Descent) [Barzilai,1988], el cual resulta ser más eficiente cuando la optimización de celda contiene constricciones, por ejemplo, la optimización de interfaces sólido-sólido sujetas a un sustrato, donde se fijan los parámetros laterales de la celda y todos los ángulos, de modo que la celda se relaja en la dirección normal a la interfaz. El TPSD solamente requiere el gradiente y la posición del sistema en la presente y la anterior iteración, consumiendo una menor cantidad de memoria. La convergencia de TPSD es fiable en un número de situaciones donde el algoritmo BFGS tarda demasiado en converger.

La otra alternativa de optimización geométrica es la dinámica molecular amortiguada (damped MD), la cual involucra solamente coordenadas internas y mantiene los parámetros de la celda fijos. Este algoritmo usa el régimen de amortiguamiento crítico para tratar al estado base, dicho régimen se puede implementar usando un coeficiente de amortiguamiento para todos los grados de libertad (modos acoplados), o usando diferentes coeficientes para distintos grados de libertad (modos independientes). CASTEP ajusta automáticamente el paso temporal, aumentando la eficiencia del algoritmo [Probert,2003].

Por otro lado, al expresar la función de onda como una combinación lineal de ondas planas en CASTEP, se requiere determinar la energía de corte para fijar el número de ondas planas en el conjunto base. El incremento de la energía de corte implica un aumento en la matriz hamiltoniana, de modo que aumenta el tiempo de cómputo, ya que éste crece de forma cúbica con el tamaño de la matriz hamiltoniana.

Otra virtud del código CASTEP es la cantidad de propiedades físicas permitidas a cuantificar, aunado a su precisión derivada de la doble autoconsistencia durante el proceso de optimización geométrica. Estas propiedades incluyen posiciones atómicas, parámetros de celda unitaria con o sin constricciones bajo presiones y esfuerzos externos, energía total, constantes elásticas, distribución espacial de la densidad electrónica, estructura de bandas, densidad de estados local, total y parcial en cada orbital, propiedades ópticas lineales y no lineales, función dieléctrica compleja, modos normales de vibración, respuesta Raman e infrarroja.

Los códigos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) pueden clasificarse según el conjunto base para expresar las eigenfunciones como sigue.

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

Uno de los retos más grandes en la aplicación de la mecánica cuántica es la capacidad de abordar sistemas con un gran número de átomos. Se sabe que el tiempo de cómputo para códigos basados en DFT estándar crece como el cúbico del número de átomos (N), por lo que -hasta el momento- se han tratado hasta sistemas de mil átomos. En los últimos años se ha desarrollado un algoritmo denominado escalamiento lineal, donde se considera únicamente la interacción entre vecinos cercanos, lo cual permite dividir la matriz hamiltoniana del sistema en N matrices pequeñas y la función de onda general se obtiene a partir de las funciones de onda regionales. En consecuencia, el tiempo de cómputo de dicho algoritmo

escala linealmente con el número de átomos. Los códigos que implementan este algoritmo son ONETEP, CONQUEST, QUICKSTEP y BIGDFT [Ratcliff,2017].

Por último, para sistemas periódicos, se utilizan frecuentemente los códigos como CASTEP, CRYSTAL, Quantum ESPRESSO y VASP, mientras que para sistemas no periódicos como moléculas se usan, por ejemplo, los códigos DMol³, GAMESS, Gaussian, ORCA y SIESTA.

3.2 Propiedades del silicio cristalino

En esta sección se estudia el semiconductor más utilizado en la microelectrónica actual, el silicio cristalino, cuya estructura tetraédrica puede identificarse como una red FCC con una base de dos átomos de silicio por celda unitaria, mientras que la red recíproca correspondiente es una BCC. Dentro de la aproximación de pseudopotenciales conservadores de norma, se consideran explícitamente cuatro electrones de la última capa por cada átomo de silicio, por lo que se tienen ocho electrones por celda unitaria ocupando cuatro bandas de valencia incluyendo grados de libertad del espín, las cuales se representan por las líneas azules en la Figura 3.4 y son similares a las obtenidas diagonalizando una matriz hamiltoniana de 8×8 [Yu,2010].

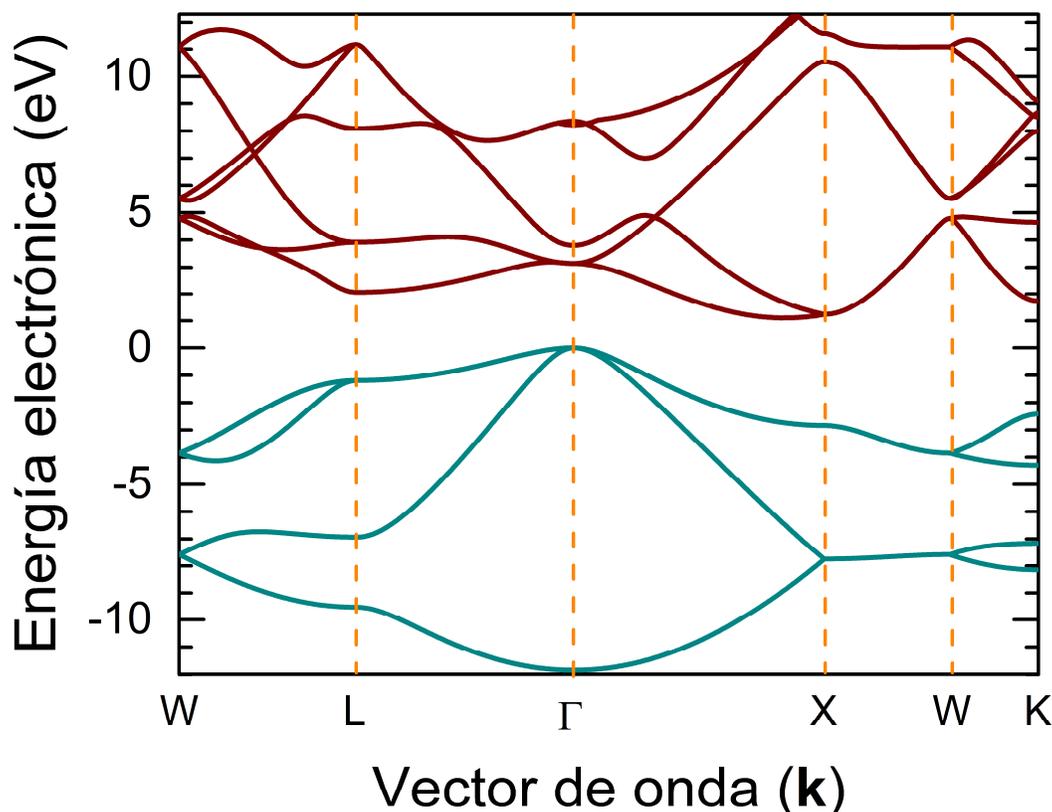


Figura 3.4 Relación de dispersión electrónica para el silicio cristalino obtenida con CASTEP, donde las bandas de valencia y de conducción son representadas por líneas azules y rojas respectivamente.

La Figura 3.4 fue obtenida usando el código CASTEP dentro del software Materials Studio con el funcional GGA-WC [Wu,2006] y los parámetros mostrados en la Tabla 3.2. En la Figura 3.4 las bandas de valencia y de conducción, $E_n(\mathbf{k})$, están denotadas con líneas azules y rojas respectivamente, con una

brecha energética indirecta de 1.104 eV, es decir, el máximo de la banda de valencia no coincide con el mínimo de la banda de conducción. Las bandas fueron trazadas entre los puntos de alta simetría mostrados en la Figura 3.5.

Tabla 3.2 Parámetros utilizados en el cálculo de c-Si

| Conceptos | Optimización geométrica | Propiedades |
|--|-----------------------------|-------------------------|
| Tolerancia de convergencia en la energía total | 5×10^{-6} eV/átomo | |
| Tolerancia de convergencia en la fuerza máxima | 0.01 eV/Å | |
| Tolerancia de convergencia en el esfuerzo máximo | 0.02 GPa | |
| Tolerancia de convergencia en el desplazamiento máximo | 5×10^{-4} Å | |
| Tolerancia de convergencia en el campo autoconsistente | 5×10^{-7} eV/átomo | |
| Energía de corte | 390 eV | |
| Espaciamiento en los puntos k | 0.04 \AA^{-1} | 0.02 \AA^{-1} |
| Operador tijera | | 0.6 eV |
| Ensanchamiento | | 0.2 eV |

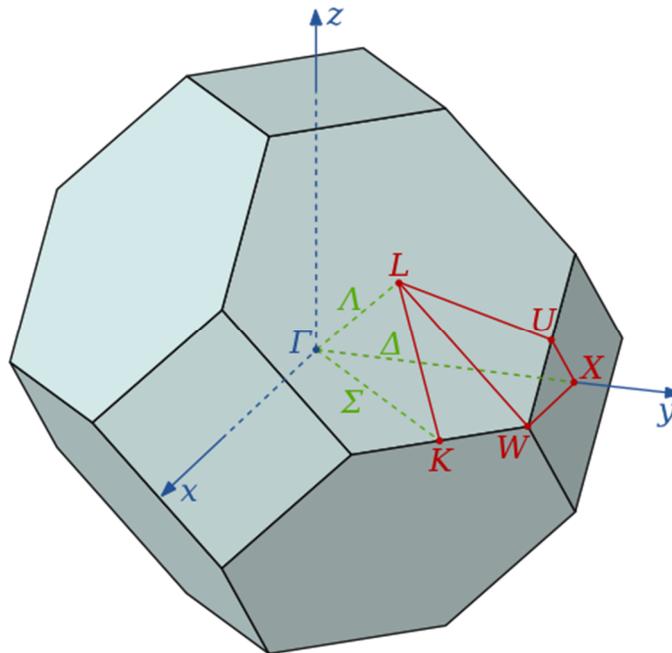


Figura 3.5 Primera zona de Brillouin de c-Si con los puntos de alta simetría analizados en la Figura 3.4.

La densidad de estados (*DOS* por sus siglas en inglés Density of States) es el número de estados electrónicos permitidos que se encuentra entre E y $E+dE$ y la *DOS* correspondiente a la banda n puede calcularse mediante [Sutton,1993]

$$DOS_n(E) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \approx 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \iiint_{\text{1BZ}} d\mathbf{k} \delta(E - E_n(\mathbf{k})), \quad (3.24)$$

donde el factor 2 proviene de la degeneración del espín electrónico y L es la extensión del sólido considerado en cada dirección cartesiana. La densidad de estados electrónicos total por unidad de volumen (DOS) es

$$DOS(E) = \frac{1}{L^3} \sum_n DOS_n(E) \approx \frac{1}{4\pi^3} \sum_n \iiint_{\text{1BZ}} d\mathbf{k} \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (3.25)$$

La densidad de estados parcial ($PDOS$) puede obtenerse a partir de

$$PDOS_\nu(E) \approx \frac{1}{4\pi^3} \sum_n \iiint_{\text{1BZ}} d\mathbf{k} |\langle \nu | \Psi_n(\mathbf{k}) \rangle|^2 \delta(E - E_n(\mathbf{k})), \quad (3.26)$$

donde $\nu = s, p, \dots$ es el índice de momento angular orbital. En la Figura 3.6 se muestran las densidades de estados electrónicos total (Figura 3.6(c)) y parcial para orbitales tipo s (Figura 3.6(a)) y p (Figura 3.6(b)).

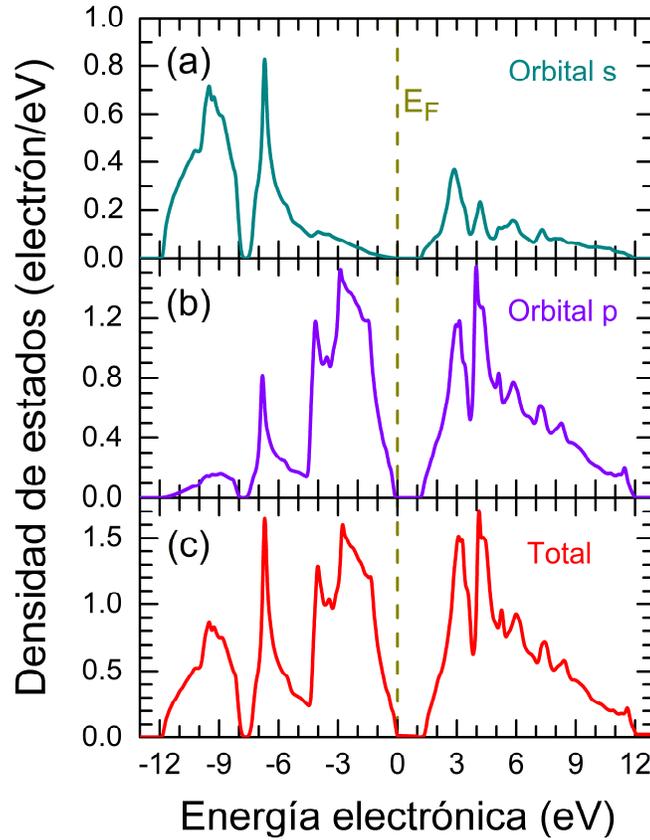


Figura 3.6 Densidades de estados electrónicos (a, b) parciales y (c) total obtenidas para el c-Si usando CASTEP con un operador de tijera de 0.6 eV y el método de interpolación lineal.

En la Figura 3.7 se presenta el índice de refracción complejo ($n + ik$) del c-Si obtenido con CASTEP y los parámetros mencionados en la Tabla 3.1, así como su comparación con los reportados experimentalmente [Green,1995]. Nótese que los resultados de primeros principios con el operador de

tijera de 0.6 eV reproducen correctamente el comportamiento general tanto de la parte real como de la parte imaginaria del índice de refracción experimental, excepto la altura relativa de los picos. Esta diferencia entre la teoría y el experimento podría deberse a que la DFT está diseñada para el estado base del sistema, mientras que el índice de refracción involucra estados electrónicos excitados de la banda de conducción. Sin embargo, la magnitud del índice de refracción fue correctamente predicha por la DFT, dado que el operador tijera no tiene efecto sobre dicha magnitud.

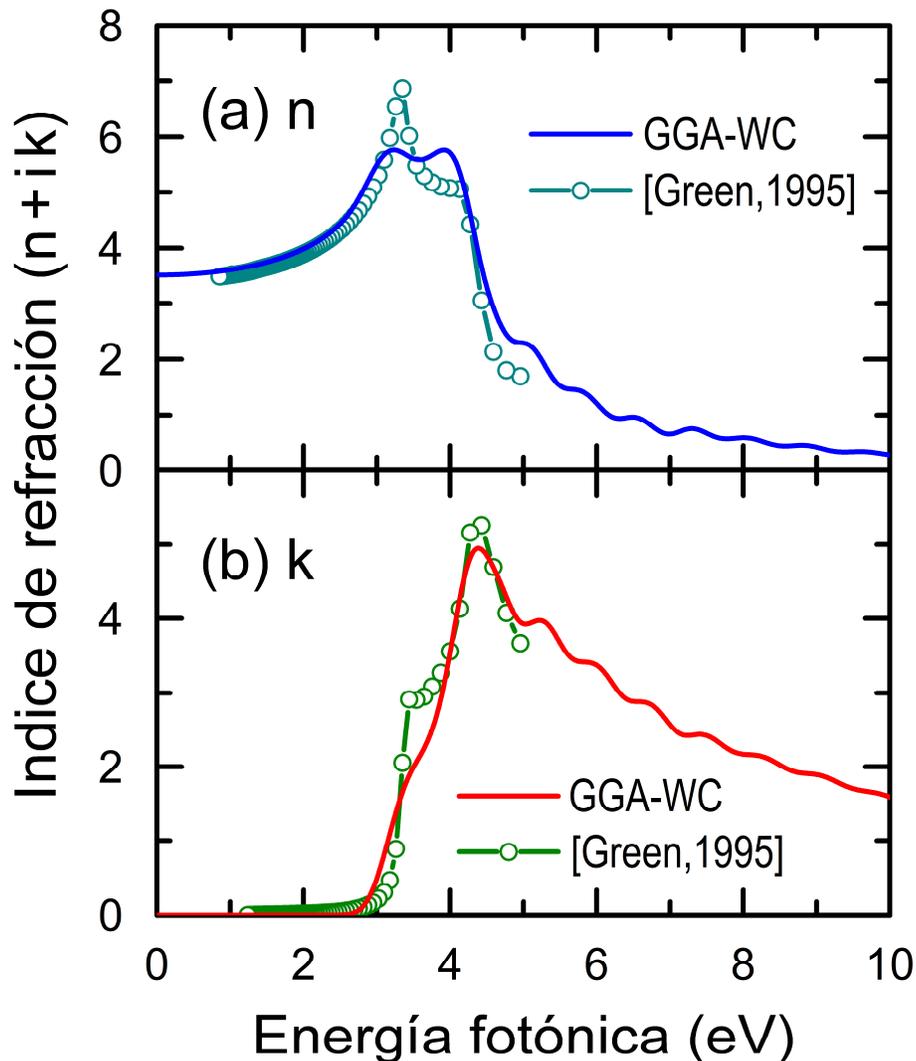


Figura 3.7 (a) Parte real (línea azul) y (b) parte imaginaria (línea roja) del índice de refracción complejo del c-Si en comparación con los datos experimentales (círculos verdes) de la referencia [Green,1995].

Con respecto a las excitaciones fonónicas en c-Si, se realizaron los cálculos de las relaciones de dispersión de los modos normales de vibración usando la DFPT dentro de la aproximación de respuesta lineal y los resultados a lo largo de los puntos de alta simetría en el espacio recíproco (ver Figura 3.5) se muestran en la Figura 3.8 contrastando con los datos experimentales obtenidos por la dispersión inelástica de neutrones [Kulda,1994]. Obsérvese que existe una muy buena concordancia entre la teoría ab-initio y el experimento, excepto por una subestimación sistemática en las frecuencias vibracionales por la teoría.

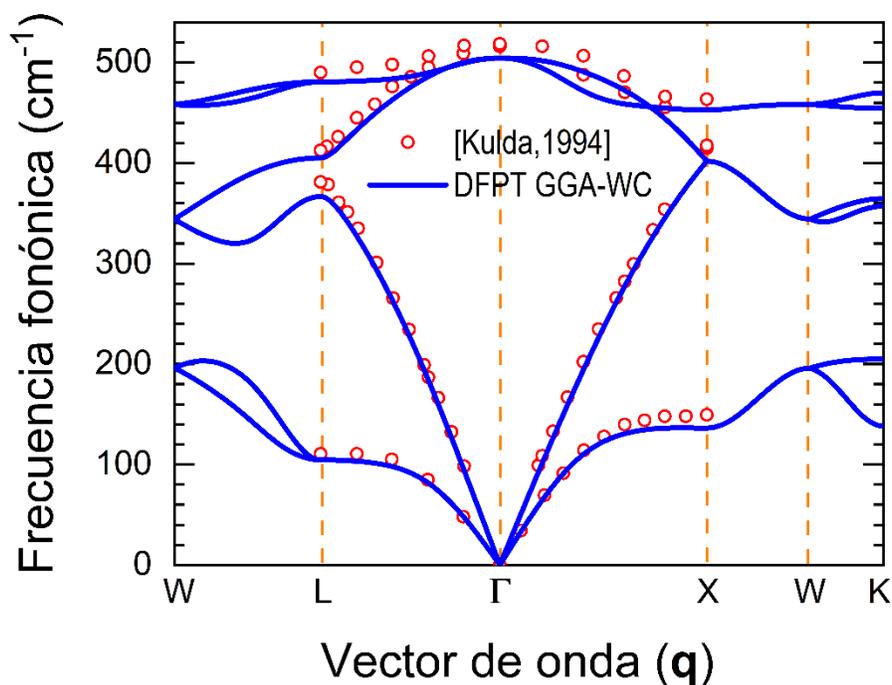


Figura 3.8 Relaciones de dispersión fonónica (líneas azules) del c-Si obtenidas con la DFPT en contraste con los datos experimentales (círculos rojos) obtenidos por la dispersión inelástica de neutrones [Kulda,1994].

En la Figura 3.9 se presenta la densidad de estados fónicos correspondientes a la Figura 3.8. Nótese que los picos en dicha densidad se relacionan con la anulación de la velocidad de grupo en las relaciones de dispersión fonónica.

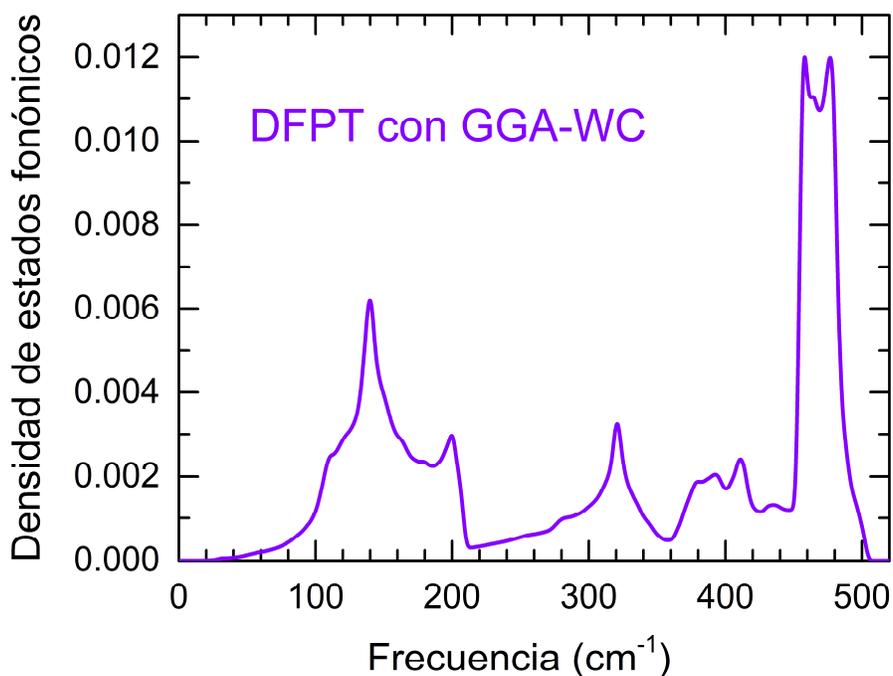


Figura 3.9 Densidad de estados fonónicos del c-Si obtenida con la DFPT dentro de la aproximación de respuesta lineal y GGA-WC [Wu,2006].

A continuación, se presentan en la Figura 3.10 los resultados de la dispersión inelástica Raman en el c-Si tanto teórico como experimental, el cual fue medido con el espectrómetro micro-Raman de marca Opstosky, modelo ATR8300 con una fuente láser de 532 nm a temperatura ambiente. Como se comentó en la sección 3.1, solamente los fonones con vectores de onda cercanos al punto gama son activos Raman, c-Si tiene un único pico Raman por los modos ópticos en el punto gama (ver Figura 3.8). Debido a que los resultados ab-initio con GGA-WC subestiman sistemáticamente las frecuencias fonónicas, el pico Raman teórico (línea verde) se encuentra desplazado hacia una menor frecuencia con respecto a la respuesta Raman experimental (línea roja).

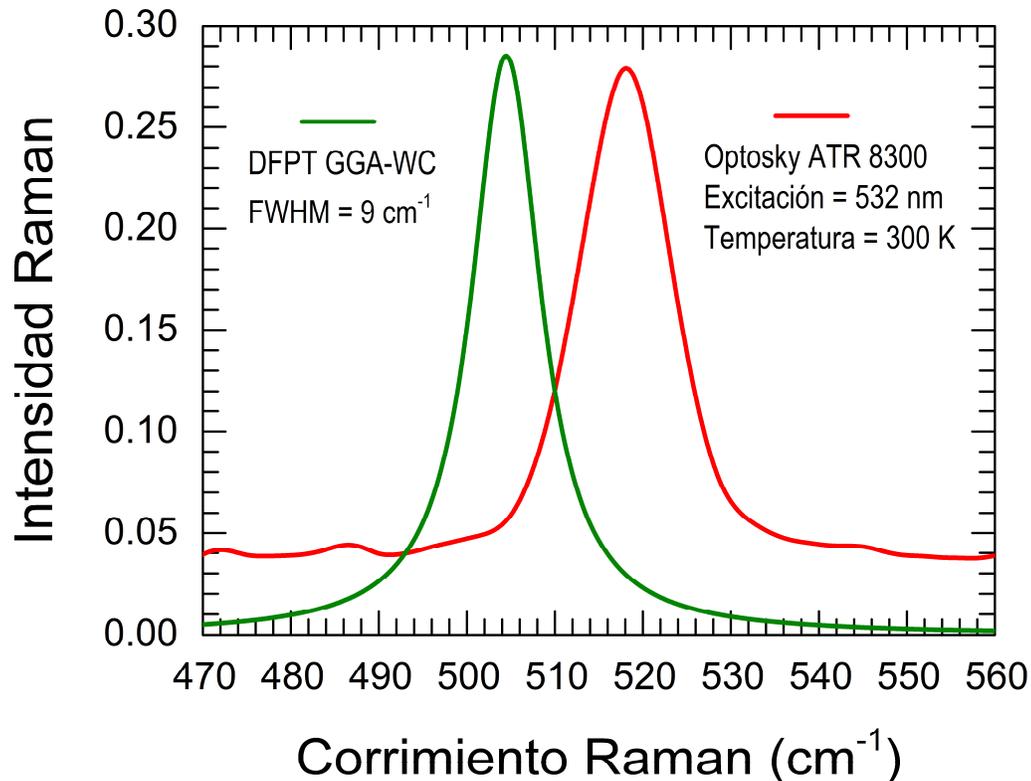


Figura 3.10 Espectro Raman teórico (línea verde) obtenido con la DFPT dentro de la aproximación de respuesta lineal usando el funcional GGA-WC en comparación con el espectro experimental (línea roja).

Cabe señalar que el c-Si no presenta modos activos infrarrojo dentro de la aproximación de respuesta lineal debido a la ausencia de momento dipolar eléctrico en los enlaces covalentes homopolares ideales, como se discutió en la Sección 3.1. Sin embargo, existen otros mecanismos para la absorción infrarroja en semiconductores cristalinos homopolares [Fan,1956] [Wollack,2020].

En la siguiente sección se presentan las propiedades del silicio poroso debidas a sus excitaciones electrónicas, fonónicas y fotónicas.

3.3 Excitaciones en el silicio poroso

El silicio poroso se obtiene usualmente a través de un ataque electroquímico en HF/etanol a partir de c-Si tipo p. La morfología de los poros depende sensiblemente de la concentración del dopaje, la composición del electrolito y la densidad de corriente aplicada. Cuando la resistividad eléctrica de las

oblas de c-Si es del orden de $0.01 \Omega\text{-cm}$, los poros tienen una forma esencialmente cilíndrica a lo largo de la dirección [001] [Chrisophersen,2001]. En la Figura 3.11 se muestran imágenes típicas de la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) con vistas lateral (panel izquierdo) y frontal (panel derecho) de una muestra de silicio poroso con un diámetro promedio de los poros de 25-50 nm [Massad,2018].

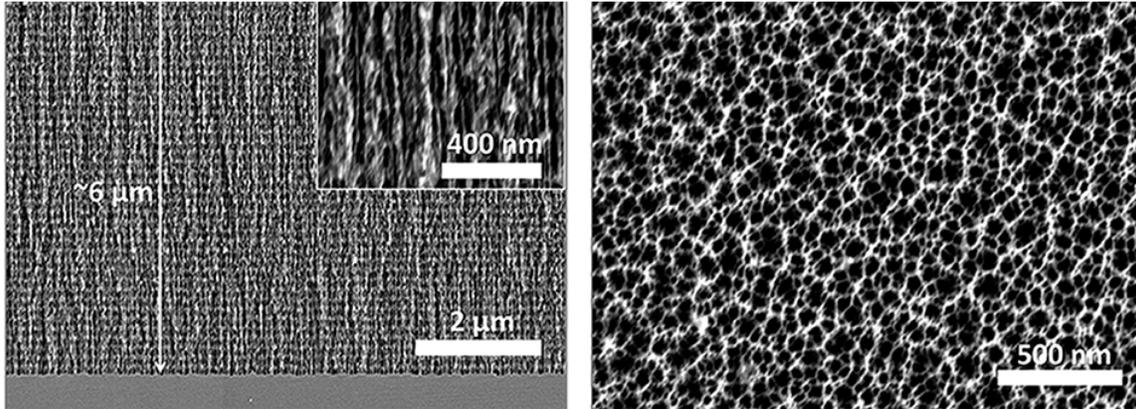


Figura 3.11 Imágenes (panel izquierdo) vista lateral y (panel derecho) vista frontal obtenidas por SEM de una muestra de silicio poroso elaborada de un silicio cristalino tipo p mediante ataque electroquímico con una densidad de corriente de 385 mA/cm^2 por 30 s [Massad,2018].

Una forma de estudiar las excitaciones en una estructura porosa mostrada en la Figura 3.11 con orientación preferencial [001] es mediante el método de superceldas, el cual enfatiza los efectos de confinamiento cuántico de los poros en el comportamiento de las excitaciones.

- **Método de superceldas**

La celda unitaria usual del c-Si usada en la Sección 3.2 es de dos átomos y forma una red FCC. Una supercelda es una celda unitaria que contiene más de dos átomos en el caso del silicio y la primera de ésta considerada en esta tesis es de ocho átomos en forma cúbica. Una supercelda de 32 átomos de silicio se obtiene uniendo dos celdas de ocho átomos tanto en la dirección X como en la dirección Y y remueven nueve átomos de silicio formando un poro columnal en la dirección Z, cuya superficie es pasivada por átomos de hidrógeno, como se muestra en la Figura 3.12.

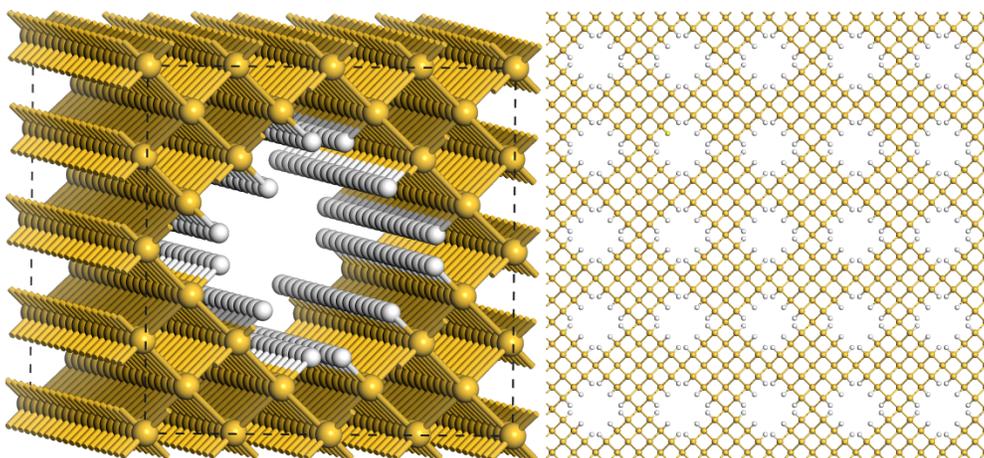


Figura 3.12 Estructura porosa de silicio (esferas amarillas) pasivado con átomos de hidrógeno (esferas blancas) vista inclinada de un poro (panel izquierdo) y vista frontal de 25 poros (panel derecho).

A pesar de que se tienen las condiciones a la frontera periódicas en las tres direcciones alrededor de la supercelda, la presencia de los poros introduce nodos en las funciones de onda de las excitaciones, lo cual produce un tipo de confinamiento que inhibe la presencia de dichas excitaciones en ciertas zonas del espacio. En otras palabras, este confinamiento nodal puede ser controvertido ya que las funciones de onda de las excitaciones son periódicas y obedecen el teorema de Bloch.

En esta sección se presentan siete tamaños de poros; dos de ellos fueron obtenidos a partir de una supercelda de ocho átomos y los restantes de una supercelda de 32 átomos.

• **Resultados obtenidos a partir de superceldas con 8 átomos de silicio**

La celda primitiva del silicio cristalino contiene dos átomos formando una estructura *fcc*. En esta sección se usa una supercelda cúbica de ocho átomos de silicio (ver Figura 3.13(a)), es decir, cuatro veces mayor que la celda primitiva. A partir de dicha supercelda, se remueven uno o dos átomos de silicio y pasivando la superficie con átomos de hidrógeno, como se muestran en las Figuras 3.13 (b) y (c).

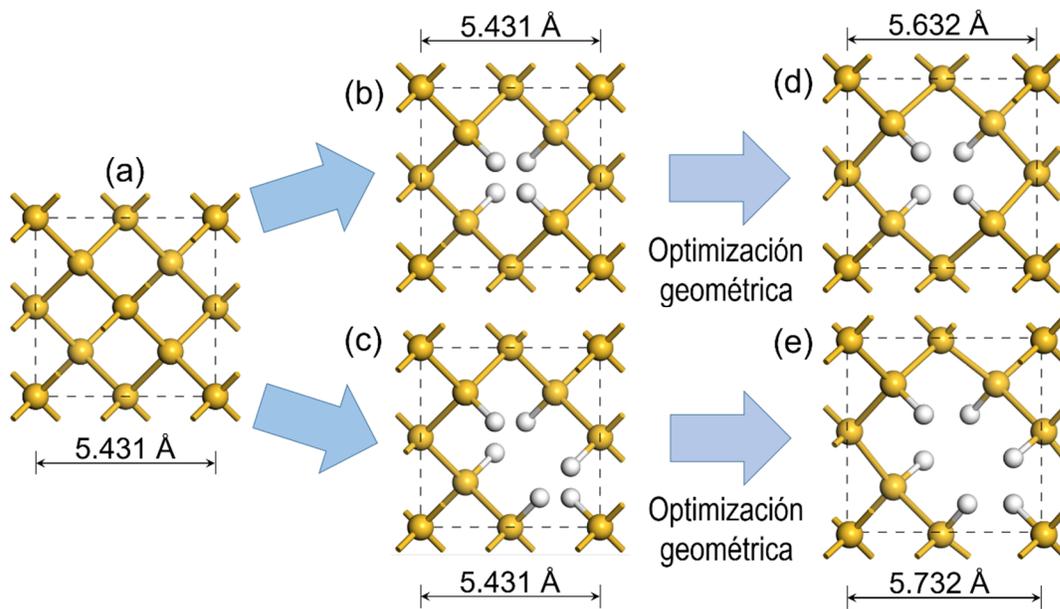


Figura 3.13 Superceldas cúbicas de (a) 8 átomos de silicio (esferas amarillas), (b) 7 átomos de silicio y 4 de hidrógeno (esferas blancas), (c) 6 átomos de silicio más 6 átomos de hidrógeno, mientras que (d) y (e) son las mismas superceldas (b) y (c) respectivamente después de la optimización geométrica.

La porosidad gravimétrica (P) de estas estructuras puede calcularse como

$$P = \frac{\text{Peso sin poro} - \text{Peso con poro}}{\text{Peso sin poro}} \quad (3.27)$$

El peso de la supercelda de ocho átomos sin poro es $8 \times 28.0855 = 224.684$ u. En la supercelda con poro de un átomo, Figura 3.13(b), el peso es $7 \times 28.0855 + 4 \times 1.00784 = 200.62986$ u, mientras que el peso de la supercelda con poro de dos átomos, Figura 3.13(c), es $6 \times 28.0855 + 6 \times 1.00784 = 174.56004$ u. Las porosidades correspondientes son $P_1 \approx 10.7\%$ y $P_2 \approx 22.3\%$ respectivamente para las estructuras mostradas en las Figuras 3.13(b) y (c).

En las Figuras 3.13 (d) y (e), se ilustran las superceldas después del proceso de la optimización geométrica con los parámetros de convergencia, ultrafino dentro del código CASTEP, mostrados en la

Tabla 3.1. Obsérvese la expansión de las superceldas, Figuras 3.13 (d) y (e), con respecto a las Figuras 3.13 (b) y (c) cuando los átomos alrededor de los poros columnares hidrogenados encuentran sus posiciones de menor energía. Este hecho es consistente con los datos experimentales [Lomov,1995] [Buttard,1998].

La Figura 3.14 presenta las estructuras de bandas electrónicas obtenidas con CASTEP usando los parámetros dados en la Tabla 3.1 para PSi con porosidades de (a) 10.7% y (b) 22.3% correspondientes a las superceldas de las Figuras 3.13 (d) y (e) respectivamente. Los puntos mostrados de la primera zona de Brillouin son $\mathbf{G} = (0,0,0)$, $\mathbf{F} = (0,0.5,0)$, $\mathbf{Q} = (0,0.5,0.5)$ y $\mathbf{Z} = (0,0,0.5)$.

Nótese que las brechas energéticas son (a) 1.475 eV y (b) 2.132 eV, las cuales son mayores que la del c-Si siendo de 1.104 eV. Este incremento de la brecha se debe al confinamiento cuántico nodal de los electrones debido a la presencia de los poros. Asimismo, ambas brechas pasan a ser directas, en contraste de la brecha indirecta del c-Si, lo cual se debe al desdoblamiento de la primera zona de Brillouin.

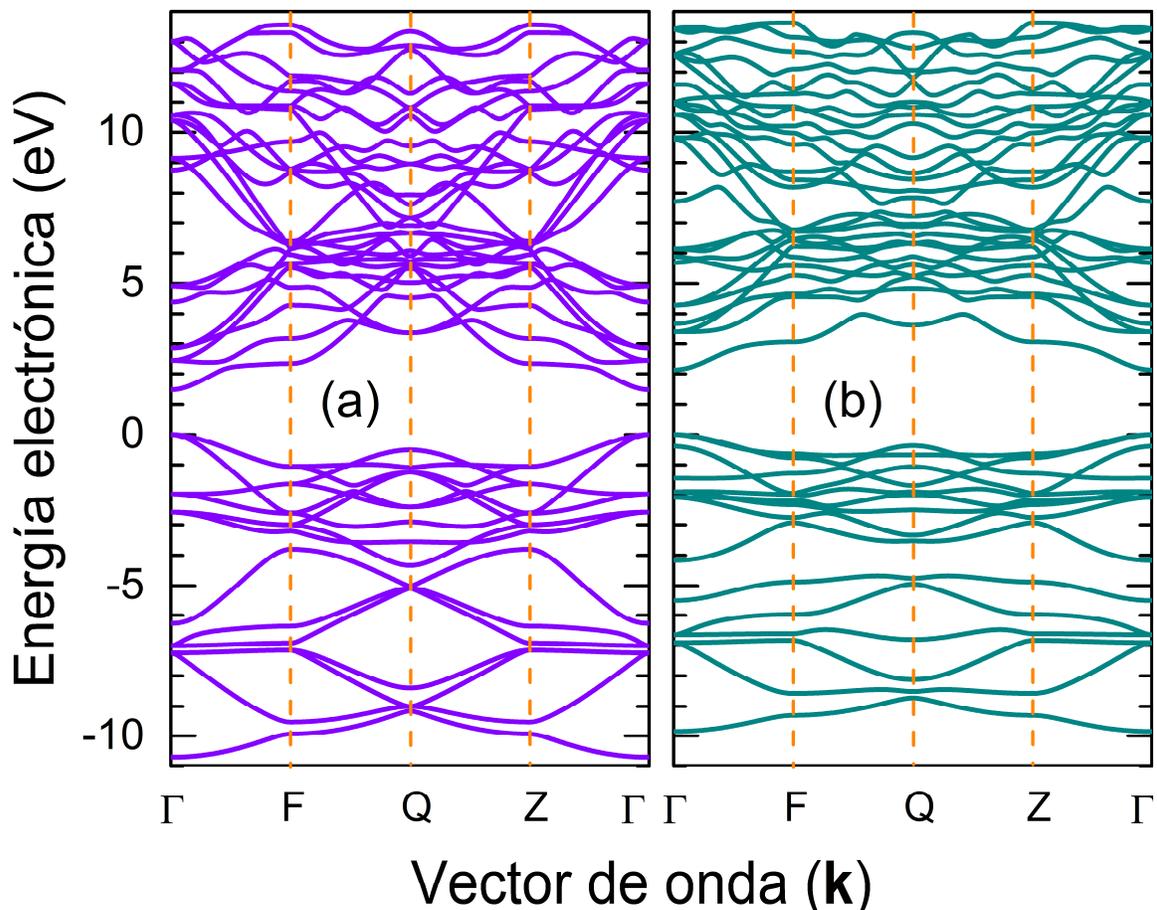


Figura 3.14 Estructuras de bandas electrónicas de PSi con (a) $P_1 \approx 10.7\%$ y (b) $P_2 \approx 22.3\%$ obtenidas con CASTEP y superceldas de las Figuras 3.13 (d) y (e) respectivamente.

En la Figura 3.15 se muestra la masa efectiva (m^*) de huecos pesados y ligeros como función de la porosidad obtenida a partir de las bandas de valencia alrededor del punto \mathbf{G} en las Figuras 3.4 y 3.14, así como la definición dada por [Sutton,1993]

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

La máxima energía de la banda de valencia es un punto triplemente degenerado (ver Figura 3.4) que conduce a dos masas efectivas pesadas (m_h^*) iguales y a una masa efectiva ligera (m_l^*), ambas aproximadamente isotrópicas reduciendo la masa efectiva de la ecuación (3.28) a un escalar, cuya magnitud ($|m^*|$) normalizada por la masa del electrón en el vacío (m_0) se ilustra en la Figura 3.15.

Para el c-Si, se ha medido experimentalmente mediante resonancia ciclotrónica las masas efectivas de hueco pesado de $m_h^*/m_0 = 0.46$ y ligero $m_l^*/m_0 = 0.172$ en la dirección [001] [Savchenko,2018].

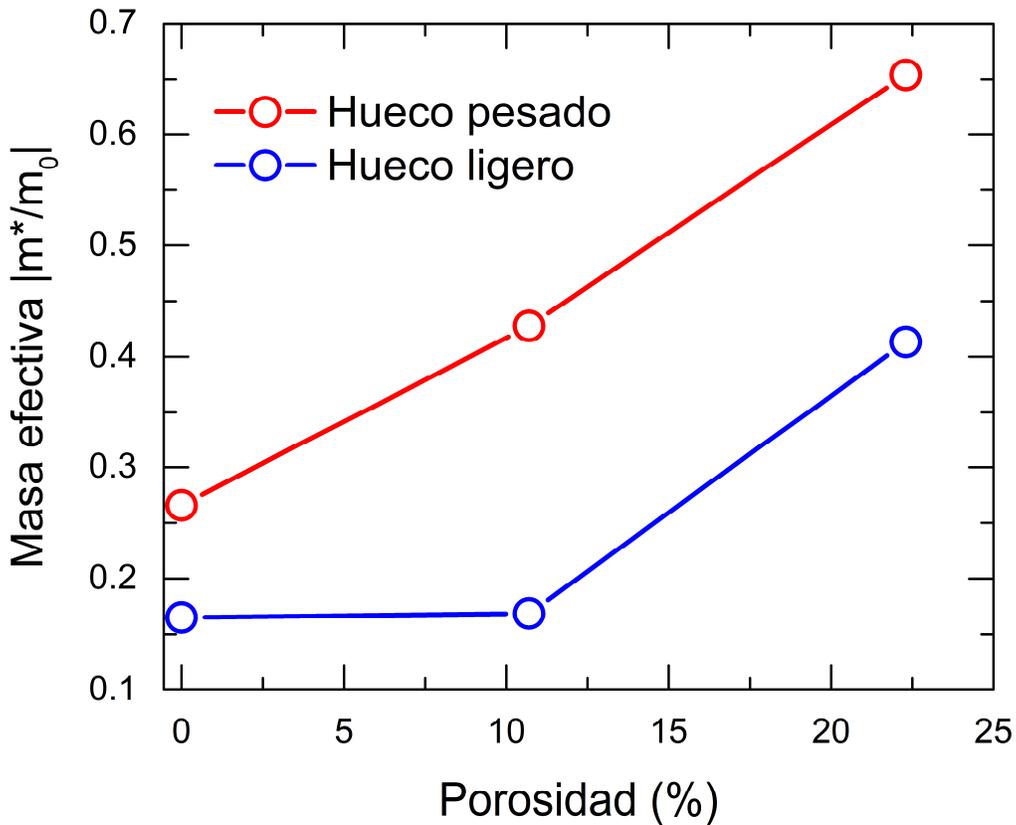


Figura 3.15 Masa efectiva de los huecos pesado (círculos rojos) y ligeros (círculos azules) obtenida de las estructuras de bandas de las Figuras 3.4 y 3.14.

Las Figuras 3.16 (c) y (c') exhiben las densidades de estados (DOS) electrónicos totales correspondientes a las bandas electrónicas del PSi mostradas en las Figuras 3.14 (a) y (b). Así mismo, las Figuras 3.16 (a) y (a') presentan las DOS para el orbital s, mientras que (b) y (b') corresponden a las DOS para el orbital p. Dichas DOS han sido obtenidas a partir de las ecuaciones (3.24)-(3.26).

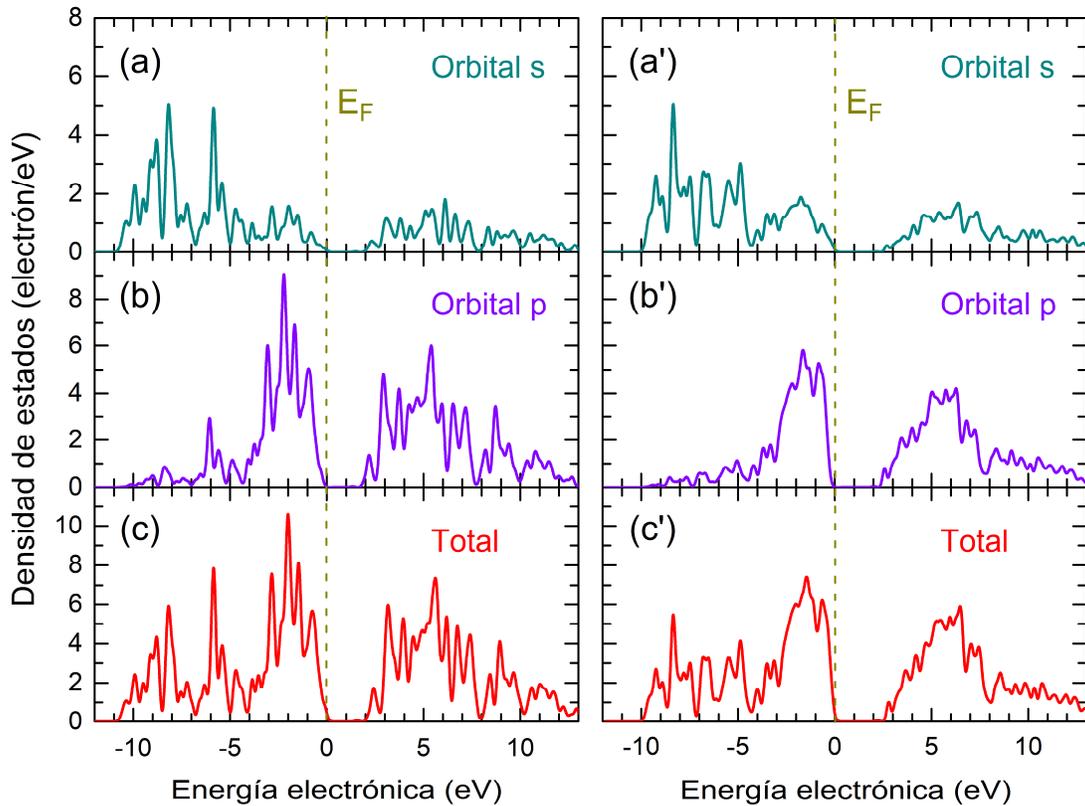


Figura 3.16 Densidades de estados electrónicos de (a, a') orbital s, (b, b') orbital p y (c, c') total obtenidas con CASTEP y un operador de tijera de 0.6 eV para el PSi con porosidades de (a-c) 10.7% y (a'-c') 22.3%.

En la Figura 3.17 se ilustra el índice de refracción, cuya parte real n (líneas azules) y la imaginaria k (líneas rojas), para (a) PSi mostrado en la Figura 3.13(d) y (b) PSi de la Figura 3.13(e). Aprecie la disminución de magnitud tanto de n como de k con el incremento de la porosidad, lo cual es consistente con los modelos de Maxwell-Garnett (1.11) y de Bruggeman (1.12).

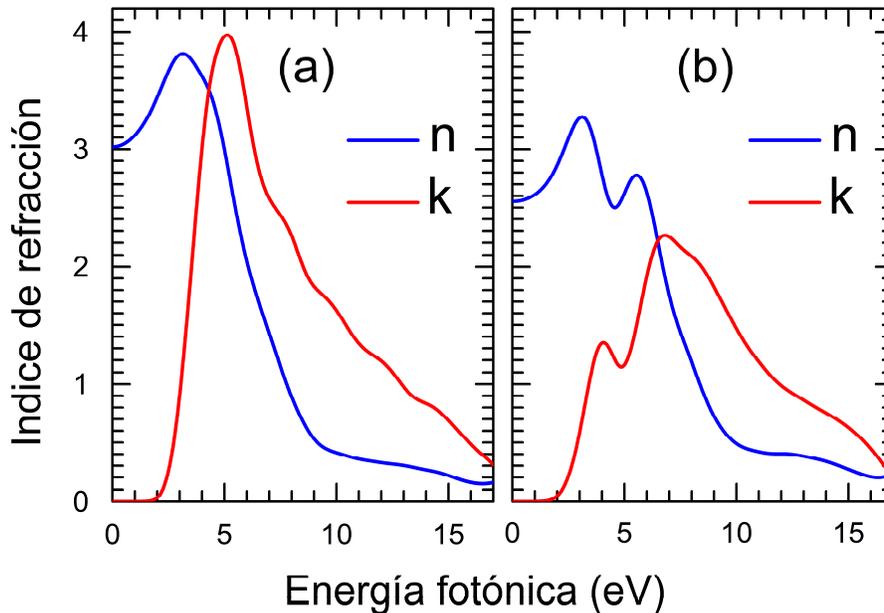


Figura 3.17 Parte real (líneas azules) y parte imaginaria (líneas rojas) del índice de refracción obtenido con CASTEP y $\Delta k_j = 0.02|\mathbf{b}_j|$ para PSi con porosidades de (a) 10.7% y (b) 22.3%.

En la Figura 3.18 se exponen las relaciones de dispersión fonónica obtenidas con DFPT para PSi con porosidad de (a) 10.7% y (b) 22.3%. Nótese que las bandas alrededor de 2200 cm^{-1} se deben a vibraciones de los átomos de hidrógeno cuya masa es 28 veces menor que la del silicio.

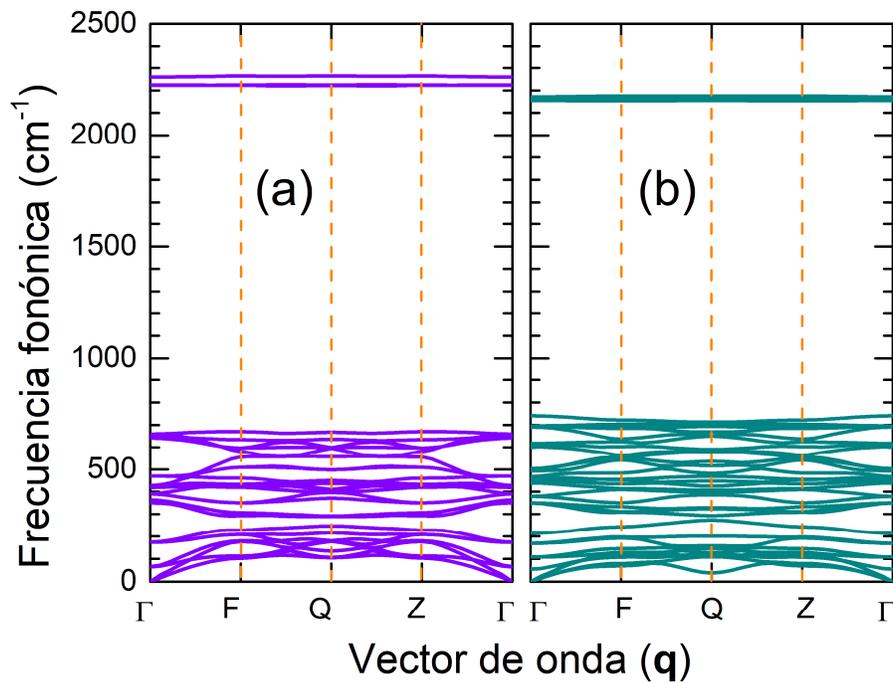


Figura 3.18 Relaciones de dispersión fonónica para PSi con porosidades de (a) 10.7% y (b) 22.3% cuyas celdas unitarias son mostradas en las Figuras 3.13 (d) y (e) respectivamente.

La Figura 3.19 enseña la velocidad de sonido del modo transversal acústico en PSi ($v_{\text{PSi}} = \Delta\omega_{\text{PSi}}/\Delta|\mathbf{q}|$ calculada de la Figura 3.18) normalizada por la misma del c-Si ($v_{\text{c-Si}} = \Delta\omega_{\text{c-Si}}/\Delta|\mathbf{q}|$ obtenida de la Figura 3.8) como función de la porosidad, dado que la frecuencia fonónica (ω) es proporcional al vector de onda (\mathbf{q}) cuando $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$.

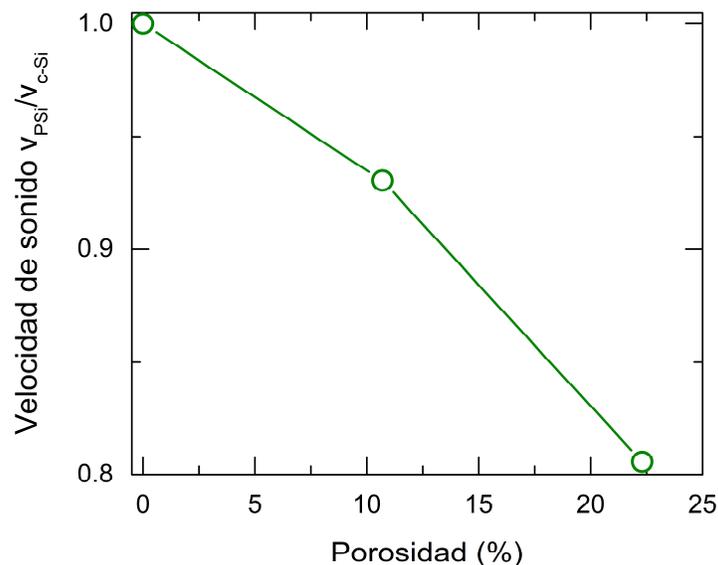


Figura 3.19 Velocidad de sonido del modo transversal acústico en PSi vs la porosidad.

Las correspondientes densidades de estados fonónicas se muestran en la Figura 3.20 (a) y (b), cuyas estructuras se ilustran en su recuadro.

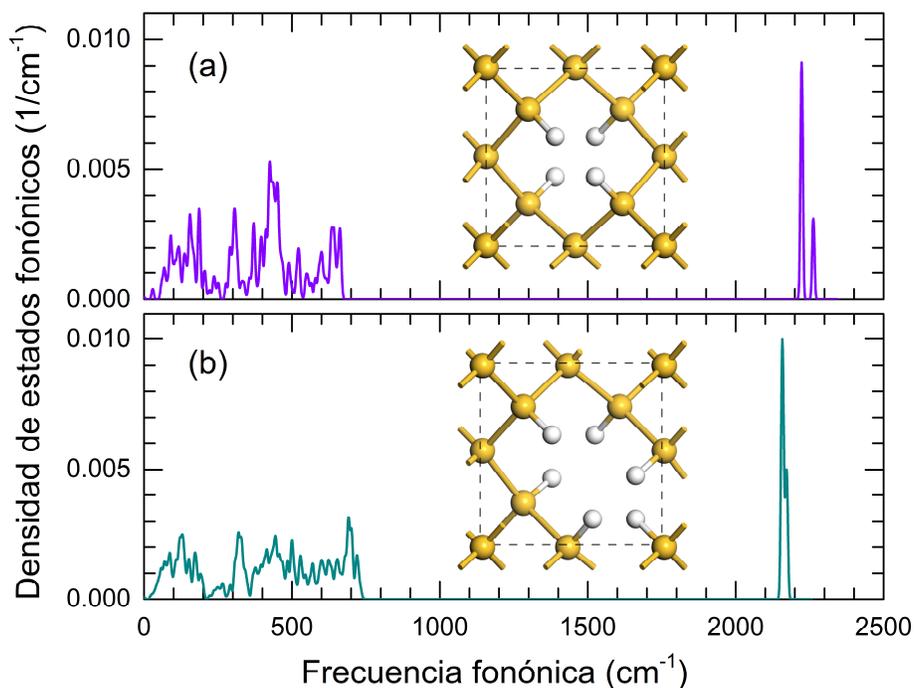


Figura 3.20 Densidades de estados fonónicas del PSi con porosidades de (a) 10.7% y (b) 22.3% con su respectiva estructura mostrada en recuadro.

Los espectros de absorción infrarroja se enseñan en la Figura 3.21 para las respectivas estructuras de la Figura 3.17, así como los modos vibracionales cuyas frecuencias se indican en los recuadros.

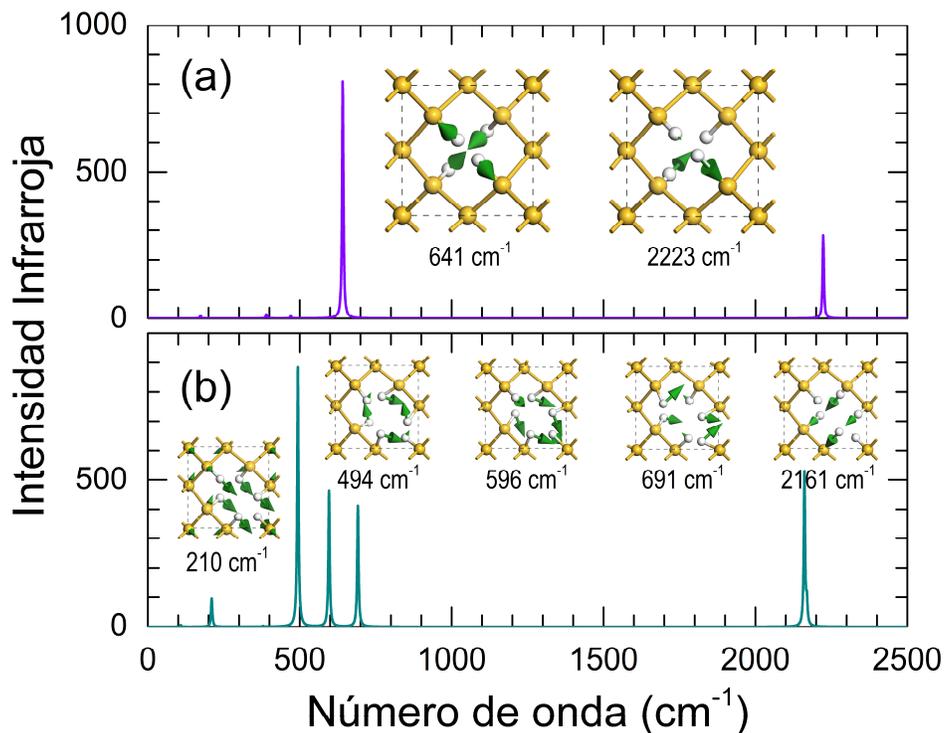


Figura 3.21 Espectros infrarrojos de PSi cuyas estructuras y modos vibracionales se muestran en sus recuadros.

En la Figura 3.22 se muestran los espectros Raman para las estructuras mostradas en los recuadros.

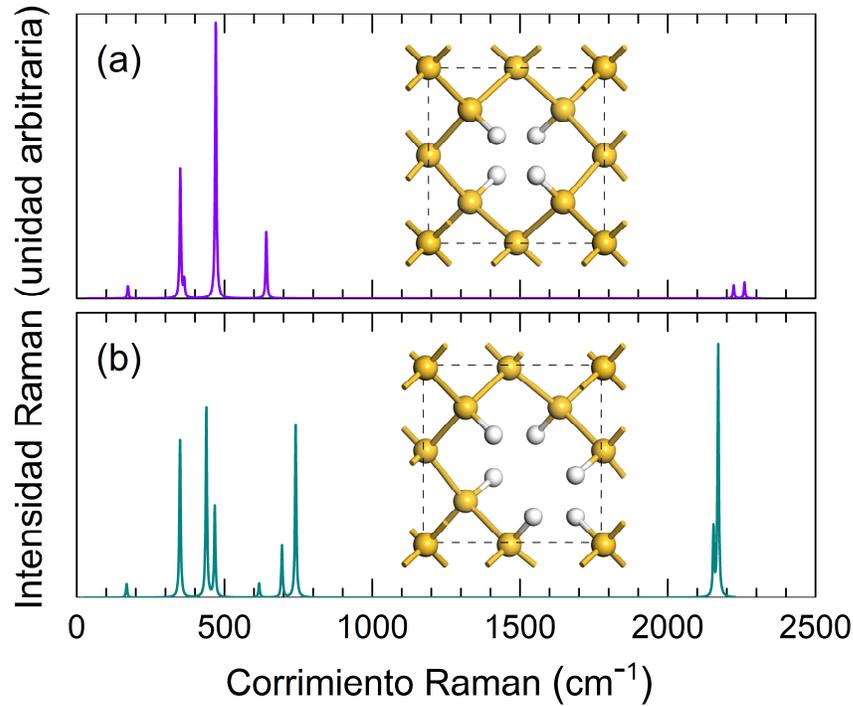


Figura 3.22 Espectros Raman de PSi hidrogenado con porosidad de (a) 10.7% y (b) 22.3% obtenidos con la DFPT a 300 K y una excitación de 532 nm.

En resumen, en esta sección hemos estudiado el comportamiento de las excitaciones electrónicas, fotónicas y fonónicas en el PSi a través de la estructura de bandas, densidad de estados, índice de refracción complejo, espectros de absorción infrarrojo y dispersión inelástica Raman. Observamos que la brecha energética de los electrones incrementa, pasando de ser una brecha indirecta a una directa, mientras que la velocidad de propagación fotónica aumenta con respecto a la del c-Si y el coeficiente de absorción de ondas electromagnéticas disminuye con la porosidad. Asimismo, encontramos que la velocidad de sonido de los fonones acústicos disminuye con la porosidad y que en los modos vibracionales de baja frecuencia participan todos los átomos, por ejemplo, el modo de 210 cm^{-1} de la Figura 3.19(b), mientras que los modos vibracionales con frecuencia mayor a 2000 cm^{-1} corresponden exclusivamente al movimiento de los átomos de hidrógeno.

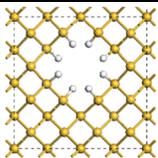
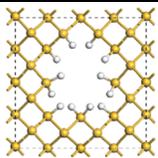
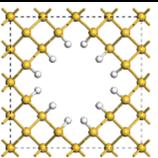
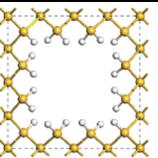
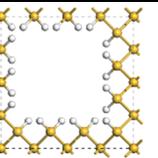
- **Resultados obtenidos a partir de superceldas de 32 átomos**

Una supercelda de 32 átomos de silicio se construye uniendo 4 superceldas de 8 átomos en el plano XY removiendo 4, 6, 9, 13 y 18 átomos de silicio, saturando los enlaces sueltos con átomos de hidrógeno y así produciendo poros columnares en la dirección Z, como se muestran en la Tabla 3.3.

Las porosidades mostradas en la Tabla 3.3 fueron calculadas usando la ecuación (3.27). Una vez construidos los arreglos porosos, se realiza un proceso de optimización geométrica a cada una de las 5 estructuras de PSi para determinar las posiciones de mínima energía mediante el método BFGS (discutido en la Sección 3.1) bajo la restricción de los ángulos de las superceldas y usando el funcional de intercambio y correlación GGA-PBE, los pseudopotenciales conservadores de norma y los parámetros de precisión ultra fina de la Tabla 3.2 excepto por la energía de corte de 690 eV debido a la presencia de los átomos de hidrógeno. Los nuevos parámetros estructurales de las superceldas posteriores a dicha

optimización geométrica se presentan en la Tabla 3.3, donde se observa un incremento en todas las direcciones comparando con los parámetros iniciales de $a = b = 10.861 \text{ \AA}$ y $c = 5.431 \text{ \AA}$.

Tabla 3.3 Grados de libertad para moléculas de N átomos lineales y no lineales

| Nombre | PSi32-4H | PSi32-6H | PSi32-9H | PSi32-13H | PSi32-18H |
|---------------|---|---|--|---|---|
| Estructura |  |  |  |  |  |
| No. de Si | 28 | 26 | 23 | 19 | 14 |
| No. de H | 8 | 12 | 12 | 20 | 22 |
| Porosidad (%) | 11.6 | 17.4 | 26.7 | 38.4 | 53.8 |
| $a = b$ (Å) | 11.053 | 11.154 | 11.064 | 11.465 | 11.683 |
| c (Å) | 5.527 | 5.577 | 5.586 | 5.733 | 5.841 |

En la Figura 3.23 se muestra el cambio de volumen de las superceldas normalizado por el volumen de la supercelda inicial de 640.6 \AA^3 ($\Delta V/V$) como función de (a) la porosidad y (b) el número de átomos de hidrógeno. Nótese un incremento casi lineal de $\Delta V/V$ con la porosidad en la Figura 3.23(a), excepto por la estructura PSi32-9H que tiene un número de átomos de hidrógeno menor para su porosidad, por lo que en la Figura 3.23(b) se observa una variación más consistente. El aumento de dichos parámetros de red con la porosidad fue observado experimentalmente [Buttard,1998].

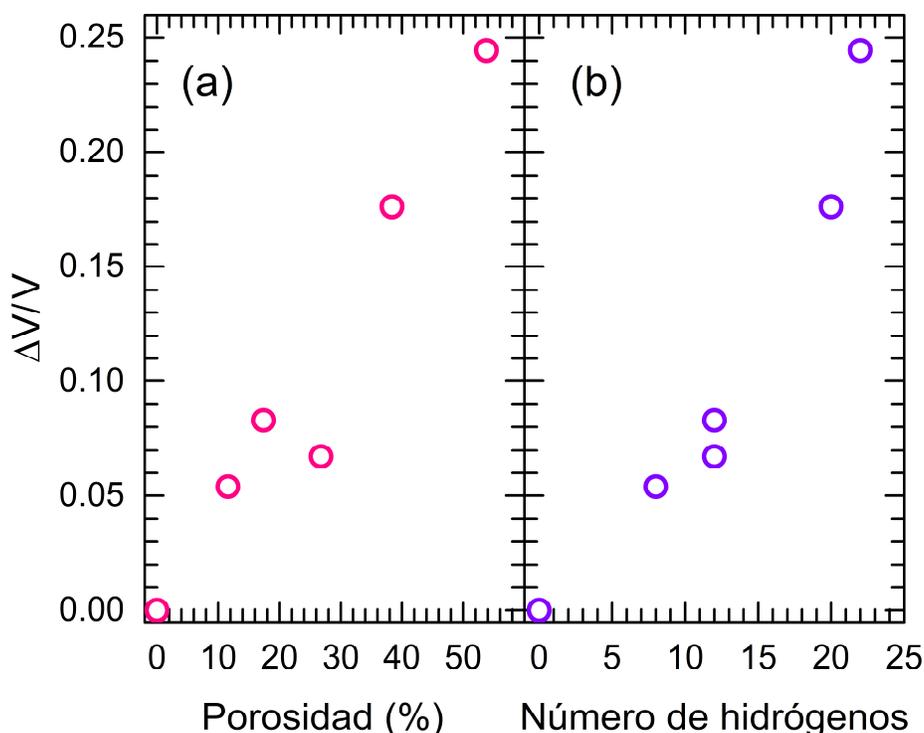


Figura 3.23 Variación del cambio de volumen de las superceldas normalizado por su volumen inicial ($\Delta V/V$) como función de (a) la porosidad gravimétrica y (b) el número de átomos de hidrógenos para las superceldas mostradas en la Tabla 3.3

La Figura 3.24 ilustra (a) la variación de la brecha energética en función de la porosidad, (b) y (c) las estructuras de bandas de PSi32-4H y PSi32-13H, respectivamente.

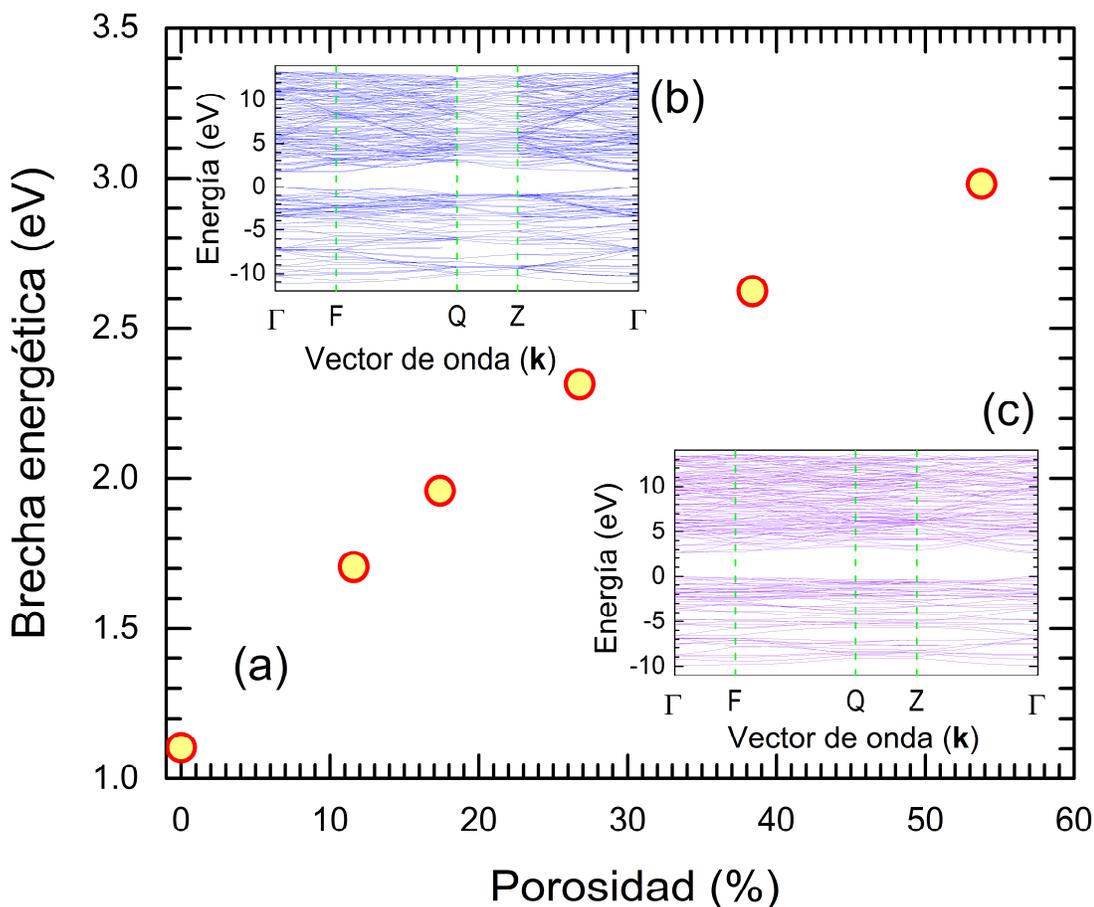


Figura 3.24 Brecha energética de las estructuras mostradas en la Tabla 3.3 vs la porosidad, mientras que los recuadros (b) y (c) ilustran respectivamente las estructuras de bandas de PSi32-4H y PSi32-13H.

Se aprecia un comportamiento monótonamente creciente de la brecha energética alrededor de la energía de Fermi con la porosidad gravimétrica y un cambio en la naturaleza de dichas brechas de indirecta a mayormente directa como se observa en los recuadros (b) y (c) respectivamente para las estructuras PSi32-4H y PSi32-13H. En el recuadro (b) se aprecia un menor número de bandas electrónicas entre los puntos Q y Z debido a una mayor degeneración en esa dirección derivado de la simetría estructural presente en PSi32-4H.

La parte real del índice de refracción estático, $n(0)$, obtenido de las estructuras porosas mostradas en la Tabla 3.3 se expone en la Figura 3.25 como función de la porosidad gravimétrica (círculos azules) y su comparación con los resultados obtenidos a partir de los modelos de medio efectivo de Brugemann (línea morada) y Maxwell-Garnett (línea verde), ambos discutidos en la Sección 1.2. En el recuadro (b) se ilustra el espectro de índice de refracción complejo tanto la parte real (línea azul) como la parte imaginaria (línea roja) de la estructura PSi32-9H. Obsérvese que los resultados ab-initio muestran un decrecimiento monótono con la porosidad y tienen una buena concordancia con los obtenidos de modelos de medio efectivo.

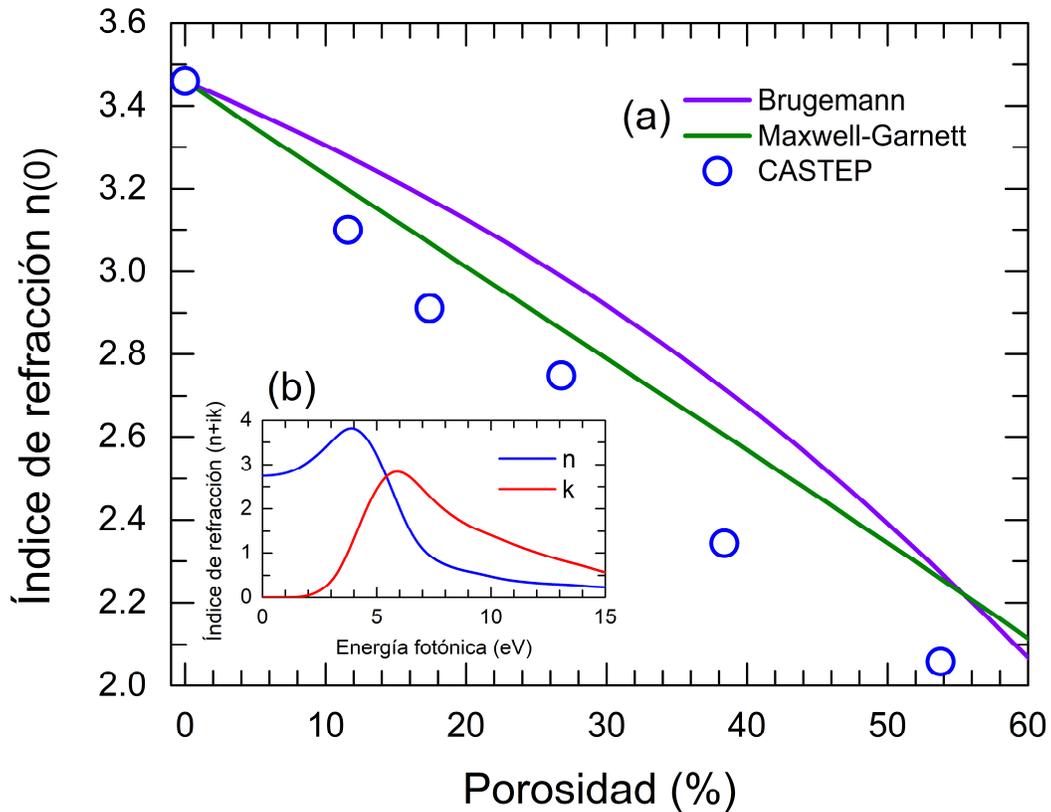


Figura 3.25 (a) Parte real del índice de refracción estático $n(0)$ (círculos azules) vs porosidad para las estructuras porosas de la Tabla 3.3, en comparación con los modelos de medio efectivo de Bruggemann (línea morada) y Maxwell-Garnett (línea verde). El recuadro (b) exhibe el espectro del índice de refracción complejo ($n + ik$) de PSi32-9H.

La Figura 3.26 enseña la densidad de estados fonónicos para las estructuras porosas que se muestran en sus respectivos recuadros. Note que el número de estados cercanos a 500 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales de los átomos de silicio decrecen con la porosidad, mientras que el número de estados arriba de 2000 cm^{-1} asociados a los átomos de hidrógeno incrementan.

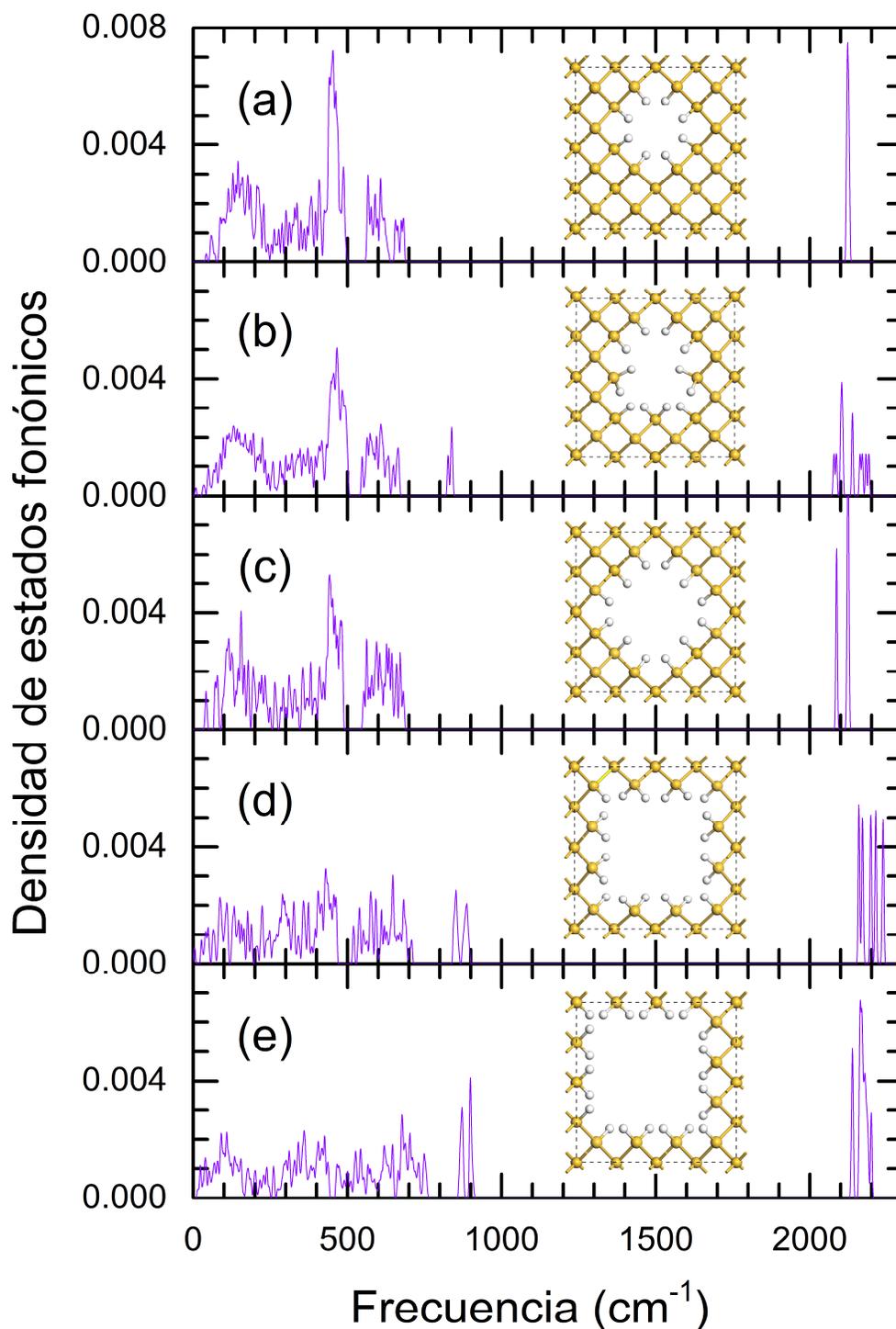


Figura 3.26 Densidad de estados fonónicos para estructuras con porosidad de (a) 11.6%, (b) 17.4%, (c) 26.7%, (d) 38.3% y (e) 53.78%, cuyas superceldas se ilustran en su respectivo recuadro.

Los espectros de absorción infrarroja de las cinco estructuras porosas se muestran en la Figura 3.27, así como los modos vibracionales en los recuadros correspondientes al pico de mayor intensidad para cada caso. Obsérvese que los modos de mayor intensidad IR presentan desplazamientos de los átomos de hidrógeno perpendiculares a su enlace H-Si.

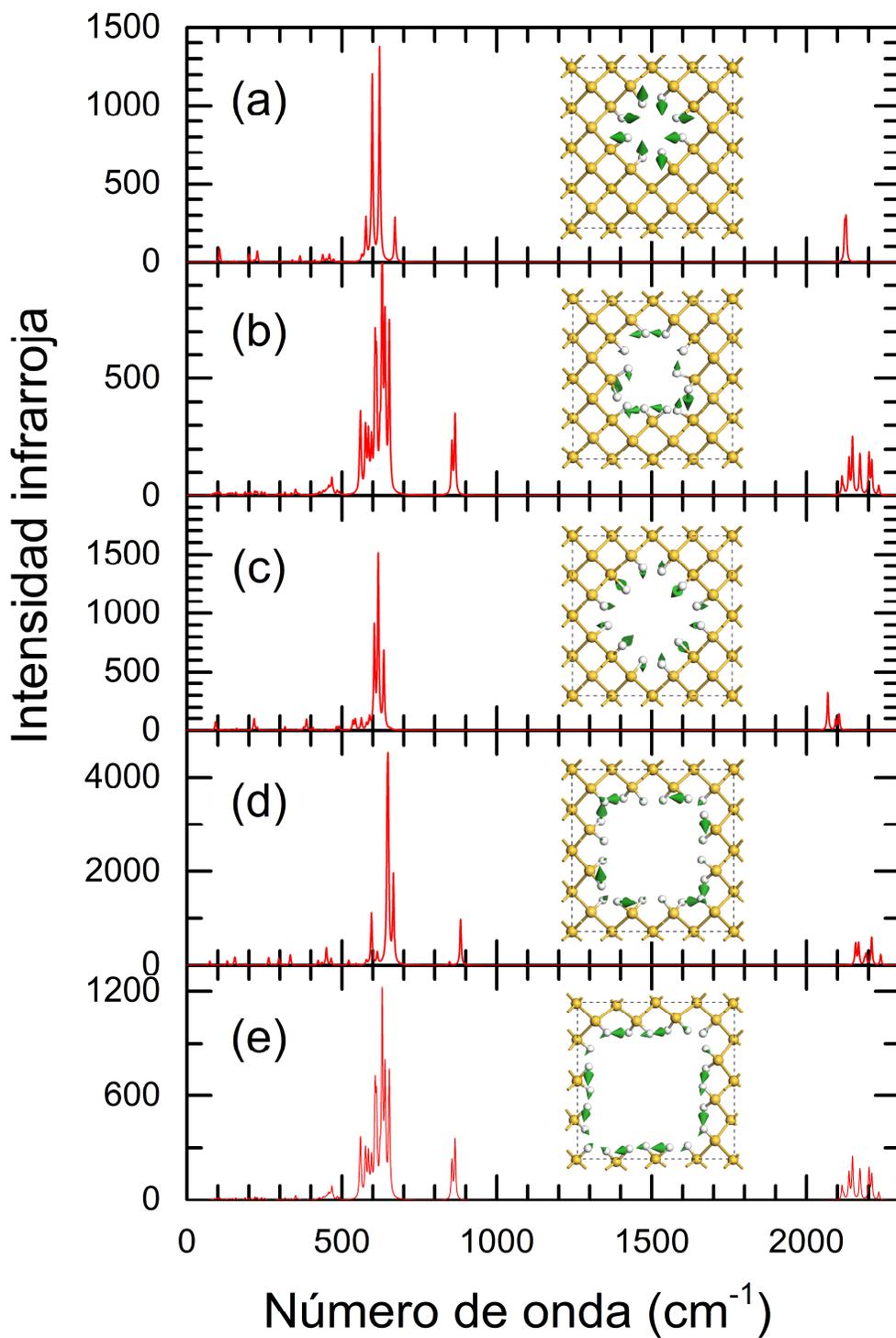


Figura 3.27 Espectros de absorción infrarroja para PSi hidrogenado con porosidades de (a) 11.6%, (b) 17.4%, (c) 26.7%, (d) 38.3% y (e) 53.78%, cuyo modo vibracional del pico con mayor intensidad se ilustra en su respectivo recuadro.

En la Figura 3.28 se exponen los espectros de dispersión inelástica Raman calculada con una luz incidente de 532 nm a temperatura de 300K y un semi ancho de los picos de 2 cm^{-1} para PSi con porosidades de (a) 11.6%, (b) 17.4%, (c) 26.7%, (d) 38.3% y (e) 53.78%, cuyas superceldas se ilustran en su respectivo recuadro.

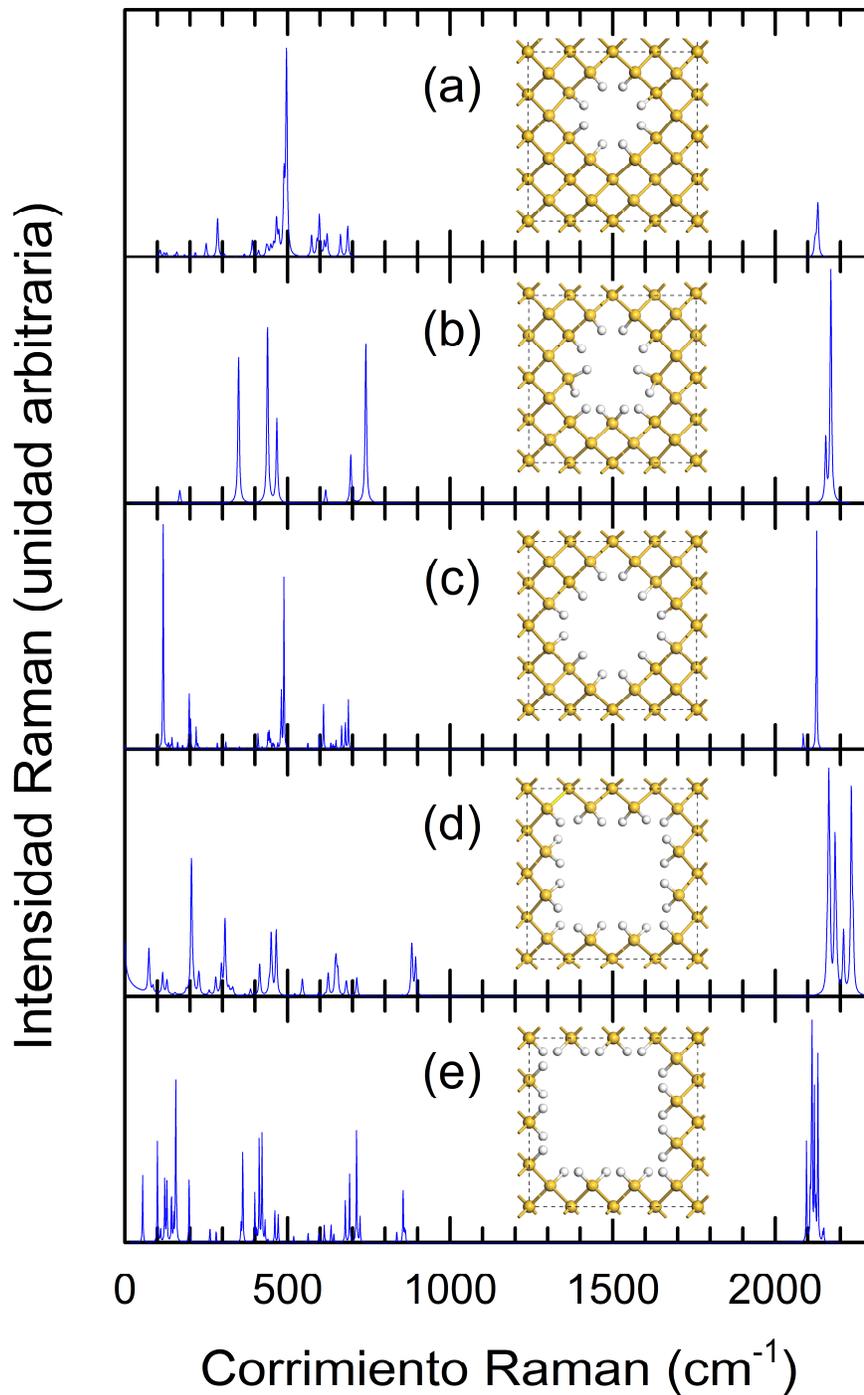


Figura 3.28 Espectros de dispersión inelástica Raman obtenidos para PSi con porosidades de (a) 11.6%, (b) 17.4%, (c) 26.7%, (d) 38.3% y (e) 53.78%, cuyas superceldas se ilustran en su respectivo recuadro.

En esta sección hemos estudiado las propiedades electrónicas, ópticas y vibracionales del PSi con poros columnares orientados en la dirección z periódicamente localizados a partir de superceldas de originalmente 8 y 32 átomos de Si. Específicamente analizamos las estructuras de bandas tanto electrónicas como fonónicas y las densidades de estados correspondientes, así como el índice de refracción complejo, espectros de absorción infrarroja y de dispersión inelástica Raman.

Conclusiones

A lo largo de esta tesis hemos estudiado el comportamiento de los electrones, fonones y fotones en silicio poroso (PSi) mediante la teoría cuántica de sólidos a primeros principios empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT), así como la técnica de superceldas. Las principales conclusiones pueden resumirse como sigue.

- (1) El PSi pasivado con átomos de hidrógeno presenta una expansión estructural predicho por la DFT y observada experimentalmente.
- (2) La brecha energética del PSi crece con la porosidad debido al confinamiento cuántico y pasa de ser indirecta a casi directa incrementando significativamente sus actividades ópticas.
- (3) La masa efectiva de los huecos -excitación que representa el movimiento colectivo de los electrones- tanto pesada como ligera incrementa con la porosidad debido a la dispersión múltiple de dicha excitación con los poros, hecho consistente con los datos experimentales [Canham,2018].
- (4) La velocidad de sonido fonónica en PSi decrece con la porosidad, debido al cuasi confinamiento cuántico presente en sistemas periódicos al introducir nodos adicionales en la función de onda a lo largo de la interfase entre el vacío y la estructura.
- (5) La parte real del índice de refracción del PSi obtenida de la teoría cuántica disminuye con la porosidad, en consistencia con lo obtenido a partir de la teoría electromagnética del medio efectivo, lo cual implica un incremento en la velocidad de propagación de ondas electromagnéticas en PSi.

En resumen, los resultados de la DFT y la DFPT muestran que la presencia de los poros modifica significativamente el comportamiento de las excitaciones electrónicas, fonónicas y fotónicas en el PSi, lo cual puede confirmarse a través de mediciones de sus propiedades ópticas de dispersión elástica e inelástica en el rango de frecuencia desde IR hasta Rayos X.

Por último, quisiera comentar que la realización de esta tesis me ha motivado a repasar muchos de los conceptos aprendidos durante la carrera y estudiar la teoría cuántica de sólidos, así como buscar la validación experimental posiblemente durante mis estudios de posgrado.

Bibliografía

- [Aarons,2011] J. Aarons. A New CASTEP and ONETEP Geometry Optimiser http://www.hector.ac.uk/cse/distributedcse/reports/castep-geom/castep-geom/HTML/dCSE_project.html (2011).
- [Abrahams,1979] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello y T. V. Ramakrishnan, Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673-676 (1979).
- [Adamo,1998] C. Adamo y V. Barone, Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW model, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [Alder,1980] B. J Alder y D. M Ceperley. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *J. Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [Anderson,1958] P. W. Anderson, Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.* **109**, 1492-1505 (1958).
- [Arfken,2005] G. B. Arfken y H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6th Ed. (Elsevier, 2005) p. 459
- [Ashcroft,1976] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (W. B. Saunders Co., 1976) p. 20-23, 223, 453 y 772
- [Atkins,2005] P. Atkins y J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th Ed. (Oxford University Press, 2005) p. 393
- [Atkins,2018] P. Atkins y J. de Paula, *Physical Chemistry*, 11th Ed. (Oxford University Press, 2018) p. 393
- [Authier,2014] A. Authier y G. Chapuis, *A Little Dictionary of Crystallography* (International Union of Crystallography, 2014).
- [Baron,2009] A.Q.R. Baron, Phonons in Crystals using Inelastic X-Ray Scattering, *Journal of The Spectroscopical Society of Japan* **58** (5), 205-214 (2009).
- [Baroni,2001] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso y P. Giannozzi, Phonons Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515-562 (2001).
- [Barreto,2019] O. I. Barreto Quintanar, *Localización y Transporte de Fonones en Nanoestructuras Aperiódicas*, Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM (TESIUNAM, 2019) p. 13-15
- [Barzilai,1988] J. Barzilai, J. M. Borwein. 2-Point step size gradient methods, *IMA J. Numer. Anal.* **8**, 141-148 (1988).
- [Becke,1986] A. D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).

- [Becke,1988] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [Becke,1993] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density functional theories, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [Bisi,2000] O. Bisi, S. Ossicini y L. Pavese, Porous Silicon: A Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectrics, *Surface Science Reports* **38**, 1-126 (2000).
- [Bonder,2006] Y. Bonder y C. Wang, A first-principles model of birefringent porous silicon, *J. Appl. Phys.* **100**, 044319 (5pp) (2006).
- [Buttard,1998] D. Buttard, D. Bellet y G. Dolino, Thin layers and multilayers of porous silicon: X-ray diffraction investigation, *J. Appl. Phys.* **83**, 5814-5822 (1998).
- [Callaway,1974] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* (Academic Press, 1974) p.1-10.
- [Canham,1990] L. T. Canham, Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046-1048 (1990).
- [Canham,2018] L. T. Canham (Ed.), *Handbook of Porous Silicon*, 2nd Ed. (Springer, 2018).
- [Christophersen,2001] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jäger, W. Jäger y H. Föll, Crystal Orientation Dependence and Anisotropic Properties of Macropore Formation of p- and n-type Silicon, *J. Electrochem. Soc.* **148**, E267 (2001).
- [Cisneros,2007] R. Cisneros, C. Ramírez y C. Wang, Ellipsometry and ab initio Approaches to the Refractive Index of Porous Silicon, *J. of Physics: Condensed Matter*, **19**, 395010 (2007).
- [Clark,2005] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson y M. C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005).
- [Clementi,1963] E. Clementi, Correlation Energy for Atomic Systems, *The Journal of Chemical Physics* **38**, 2248-2256 (1963).
- [Coblentz Society,2018] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7647010&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>
- [Del Sole,1993] R. Del Sole y R. Girlanda, Optical properties of semiconductors within the independent-quasiparticle approximation, *Phys. Rev. B* **48**, 11789-11795 (1993).
- [Dressel,2003] M. Dressel y G. Grüner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter* (Cambridge University Press, 2003) p. 30, 61
- [Fan,1956] H. Y. Fan, Infra-red Absorption in Semiconductors, *Rep. Prog. Phys.* **19**, 107-155 (1956).
- [Feynman,1939] R. P. Feynman, Forces in Molecules, *Phys. Rev.* **56**, 340-343 (1939).
- [Goldstein,2001] H. Goldstein, C. P. Poole y J. L. Safko, *Classical Mechanics*, 3rd Ed. (Addison Wesley, 2001) p. 368-375
- [Gong,2013] Q. Gong y X. Hu, *Photonic Crystals: Principles and Applications* (CRC Press, 2013) p. 21

- [Green,1995] M. A. Green. y M. Keevers, Optical properties of intrinsic silicon at 300 K, *Progress in Photovoltaics* **3** (3), 189-192 (1995).
- [Hamann,1979] D. H. Hamann, M. Schlüter y C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494-1497 (1979).
- [Hellmann,1937] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Franz Deuticke, 1937) y su reimpresión por Springer en 2015.
- [Hohenberg, 1964] P. Hohenberg y W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136**, 864-871 (1964).
- [Hollas,2004] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4th Ed. (John Wiley & Sons, 2004) p. 173
- [Hybertsen,1986] M. S. Hybertsen y S. G. Louie, Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies, *Phys. Rev. B* **34**, 5390-5413 (1986).
- [Jackson,1999] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd Ed. (Wiley, 1999) p.162, 237 304
- [Jones,2015] R. O. Jones, Density Functional Theory: Its Origins, Rise to Prominence, and Future, *Reviews of Modern Physics* **87**, 897-923 (2015).
- [Joannopoulos,2008] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn y R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* (Princeton University Press, 2008) p.23
- [Kittel,2005] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed. (Wiley, 2005) p. 95-98, 167
- [Kohn,1965] W. Kohn y L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [Korotcenkov,2010] G. Korotcenkov y B. K. Cho, Silicon Porosification: State of the Art, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **35**, 153-260 (2010).
- [Kulda,1994] J. Kulda, D. Strauch, P. Pavone y Y. Ishii, Inelastic-neutron-scattering study of phonon eigenvectors and frequencies in Si, *Phys. Rev. B* **50**, 13347-13354 (1994).
- [Langreth,1983] D. C. Langreth y M. J. Mehl, Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1809-1834 (1983).
- [Levy,1989] M. Levy, Asymptotic Coordinate Scaling Bound for Exchange-Correlation Energy in Density-Functional Theory, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 617-619 (1989).
- [Lewis,1926] G. N. Lewis, The Conservation of Photons, *Nature* **118**, 874-875 (1926).
- [Lomov,1995] A. A. Lomov, D. Bellet y G. Dolino, X-Ray Diffraction Study of Thin Porous Silicon Layers, *Phys. Stat. Sol. B* **190**, 219-226 (1995).
- [Massad,2018] N. Massad-Ivanir, S. K. Bhunia, R. Jelinek y E. Segal, Porous Silicon Bragg Reflector/Carbon Dot Hybrids: Synthesis, Nanostructure, and Optical Properties, *Front. Chem.* **6**, 574 (10pp) (2018).
- [Mott,1979] N. F. Mott y E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd Ed. (Oxford University Press, 1979).

- [Palavicini,2018] A. Palavicini y C. Wang, Ab-initio determination of porous silicon refractive index confirmed by infrared transmittance measurements of an omnidirectional multilayer reflector, *Appl. Phys. B* **124**, 65 (8pp) (2018).
- [Palavicini,2020] A. Palavicini y C. Wang, Ab initio design and experimental confirmation of Fabry–Perot cavities based on freestanding porous silicon multilayers, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **31**, 60-64 (2020).
- [Pankove, 2003] J. I. Pankove, *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Academic Press, 2003) p.782.
- [Parr,1994] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1994) p. 7, 8, 52-53, 275
- [Perdew,1981] J. P. Perdew y A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [Perdew,1986a] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous gas, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [Perdew,1986b] J. P. Perdew y Y. Wang, Accurate and simple density functional for the electronic Exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [Perdew,1992] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh y C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* **46**, 6671-6687 (1992).
- [Perdew,1996] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [Pfrommer,1997] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie y M. L. Cohen, Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton-Method, *J. Comput. Phys.* **131**, 233-240 (1997).
- [Phillips,1959] J. C. Phillips y L. Kleinman, Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [Probert,2003] M. I. J. Probert, Improved algorithm for geometry optimization using damped molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* **191**, 130-146 (2003).
- [Ratcliff,2017] L. E. Ratcliff, S. Mohr, G. Huhs, T. Deutsch, M. Masella y L. Genovese, Challenges in large scale quantum mechanical calculations, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **7** (1), e1290 (2017).
- [Rumble,1914] J. R. Rumble (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 101st Edition (Taylor & Francis, 2020).
- [Sah,1988] C-T. Sah, Evolution of the MOS transistor-from conception to VLSI, Proceedings of the IEEE, vol. 76, no. 10, pp. 1280-1326, Oct. (1988).
- [Sakoda,2004] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, 2nd Ed. (Springer, 2004) p 5-7
- [Savchenko,2018] D. V. Savchenko, E. N. Kalabukhova, B. D. Shanina, N. T. Bagraev, L. E. Klyachkin, A. M. Malyarenko y V. S. Khromov, Electron and hole effective masses in heavily boron

doped silicon nanostructures determined using cyclotron resonance experiments, *Semiconductor Physics* **21** (3), 249-255 (2018).

- [Schol,2009] D. S. Sholl y J. A. Steckel, *Density functional theory: A practical introduction*. (Wiley, 2009).
- [Segall,2002] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clarck y M.C Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Condens. Matter.***14**, 2717 (2002).
- [Smith,1873] W. Smith, Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current, *Nature* **7**, 303 (1873).
- [Sousa,2007] S. F. Sousa, P. A. Fernandes y M. J. Ramos, General Performance of Density Functionals. *J. Phys. Chem. A.* **111**, 1043 (2007).
- [Stillinger,1985] F. H. Stillinger y T. A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Phys. Rev. B* **31**, 5262-5271 (1985).
- [Sutton,1993] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Oxford University Press, 1993) p. 61
- [Troullier,1991] N. Troullier y J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [Weinberger,2008] P. Weinberger, John Kerr and his effects found in 1877 and 1878, *Philosophical Magazine Letters* **88** (12), 897-907 (2008).
- [Wollack,2020] E. J. Wollack, G. Cataldo, K. H. Miller y M. A. Quijada, Infrared properties of high-purity silicon, *Optics Letters* **45** (17), 4935-4938 (2020).
- [Wu,2006] Z. Wu y R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B*, **73**, 235116 (2006).
- [Yu,2010] P. Y. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 4th Ed. (Springer, 2010) p.90
- [Zallen, 1983] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley, 1983) p 41-43
- [Ziman,1979] J. M. Ziman, *Models of Disorder*, (Cambridge University Press,1979) p. 5-17, 36-56