



Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Instituto de Investigaciones en Materiales

Estudio teórico-experimental de la absorción y emisión de silicio poroso y puntos cuánticos de silicio a través de la síntesis, caracterización y cálculos TD-DFT

TESIS

que para optar por el grado de
Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

Miguel Ángel Pérez Peña

Tutora Principal:

Dra. Angélica Estrella Ramos Peña
Instituto de Investigaciones en Materiales

Comité Tutor:

Dra. María Beatriz de la Mora Mojica
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología

Dr. Guillermo Santana Rodríguez
Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad Universitaria, CD. MX., junio 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Se agradece al programa de Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) y a su sede, el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por hacer posible la realización de este trabajo de investigación y contribuir a mi formación académica, profesional y personal.

También a mi Comité Tutor integrado por la Dra. Angélica Estrella Ramos Peña, la Dra. María Beatriz de la Mora Mojica y el Dr. Guillermo Santana Rodríguez por su invaluable y continuo apoyo en todas las etapas de mi proyecto. Así mismo, agradezco a Alberto López Vivas, Alejandro Pompa, Oralia L. Jiménez y a María Teresa Vázquez por su apoyo técnico en los sistemas de cómputo.

Agradezco el recurso de computo brindado a través del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-225 y los recursos otorgados por DGAPA PAPIIT BG100320 que fueron utilizados para la realización del proyecto.

Finalmente, agradezco profundamente el apoyo económico brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de su programa "CONACYT-SENER SUSTENTABILIDAD ENERGETICA 2018, TIPO B" por la beca de manutención que me fue otorgada a lo largo de la duración del proyecto doctoral.

Contenido

Resumen.....	5
Introducción	6
Antecedentes	9
Marco Teórico	18
Confinamiento cuántico.....	18
Estados superficiales	19
Teoría de los funcionales de la densidad	21
Funcionales de correlación e intercambio	22
Teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)	26
Objetivos	28
Objetivo Principal	28
Objetivos Específicos.....	28
Metodología	29
Metodología Teórica	29
¿Por qué TD-DFT?.....	29
Secuencia de Cálculos	30
Modelos propuestos	31
Tamaño de las Nanoestructuras	36
Construcción de los espectros.....	36
Metodología Experimental.....	38
Síntesis de p-Si luminiscente	38
Caracterización de p-Si luminiscente	39
Resultados y Análisis	41
Resultados Teóricos	41
Confinamiento Cuántico.....	41
Estados Superficiales.....	47
Resultados Experimentales	53
Contrastando los Resultados.....	56
Conclusiones	60
Perspectivas a futuro	62
Bibliografía	63

Anexos.....	72
Anexo 1: Ecuaciones de Kohn-Sham DFT	72
Anexo 2: Ecuaciones de Kohn-Sham TD-DFT	78
Anexo 3: Teoría de transiciones.....	80

Resumen

Esta investigación presenta cálculos de energías de absorción y emisión de nanoestructuras de silicio mediante la teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo. Se evalúan los efectos de confinamiento cuántico utilizando arreglos innovadores de diferentes tamaños, abarcando el intervalo de 0.90 a 2.13 nm. Adicionalmente, se evalúa el efecto de la química superficial añadiendo átomos de oxígeno y nitrógeno para conocer el efecto de los estados superficiales en la estructura electrónica. Se sintetizaron y caracterizaron películas de silicio poroso luminiscente por las técnicas de emisión de fotoluminiscencia, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja. Finalmente se comparan los resultados computacionales con resultados experimentales obtenidos en este trabajo de investigación y otros reportados en la literatura logrando excelentes niveles de coincidencia. El presente trabajo de investigación puede ayudar a predecir las propiedades optoelectrónicas de sistemas complejos y heterogéneos de nanoestructuras de silicio.

Introducción

El desarrollo de la ciencia y tecnología de semiconductores tiene cada vez un mayor impacto en la vida cotidiana. Se han encontrado múltiples aplicaciones para estos materiales en el campo de la electrónica, fotovoltaica e incluso en la medicina [1], por mencionar solo algunas. La amplia variedad de aplicaciones y prometedoras propiedades de estos materiales vuelve necesarios los esfuerzos para poder explotar todas las capacidades de los semiconductores. El silicio (Si) es un semiconductor ampliamente utilizado en la industria de la microelectrónica y está muy bien estudiado, sin embargo, presenta algunas desventajas que limita su potencial uso en algunas aplicaciones en optoelectrónica, por ejemplo, su naturaleza de brecha indirecta [2] impide que pueda ser utilizado como un emisor de luz eficiente. Afortunadamente, es posible modificar las propiedades de los semiconductores para subsanar sus limitaciones. Dos formas de hacer esto es: impurificando el material con otros elementos o llevándolos a la escala “nano” en donde se pueden observar efectos cuánticos.

Desde mediados del siglo XX se conoce que las propiedades de los semiconductores en la nanoescala son diferentes de las de la macroescala, sin embargo, hasta hace pocas décadas se hace investigación enfocada exclusivamente en conocer las causas que originan estas nuevas propiedades. Por ejemplo, en 1990 Canham sintetizó y caracterizó la luminiscencia en la región del visible de silicio poroso (p-Si) atribuyendo la causa a efectos cuánticos [3]. Desde entonces y hasta ahora se realiza investigación para identificar las causas de las propiedades observadas, así como para controlarlas y aprovecharlas. Las propiedades optoelectrónicas como la absorción y la emisión, se ven sensiblemente modificadas en la nanoescala y representan una excelente posibilidad de desarrollo de tecnología para diversas aplicaciones [4].

Han existido diversas teorías para entender el origen de la absorción y la emisión en nanoestructuras de silicio. Al día de hoy se aceptan de manera generalizada tres causas que juegan un papel determinante para explicar las propiedades de estos materiales. En primer lugar: los efectos de confinamiento cuántico (QCE) que implican una estructura electrónica diferente al material en la escala macro [5]. En segundo lugar, tenemos el efecto de los estados superficiales (SS) originados por las diferentes especies químicas enlazadas a la

superficie del material, estos enlaces interfieren en la estructura electrónica modificando las tasas de transiciones electrónicas [6]. Finalmente, los defectos en estructuras altamente oxidadas son centros de luminiscencia conocidos y bien identificados [7]. A pesar de que la evidencia respalda estos modelos aún existen dudas sobre cómo estos mecanismos actúan en conjunto. Desde el punto de vista de la simulación computacional también existen oportunidades para poder modelar las propiedades de estas estructuras en completo acuerdo con los resultados experimentales.

Este trabajo es la continuación de un proyecto de investigación de maestría que tuvo como objetivo caracterizar las propiedades de emisión del p-Si luminiscente [8]. La investigación demostró que tanto QCE como SS tienen efectos determinantes en los mecanismos de emisión de p-Si luminiscente. Este proyecto busca identificar el papel que juegan tanto el confinamiento cuántico como la química superficial en las propiedades de absorción y emisión de estas nanoestructuras desde un enfoque teórico-experimental.

El objetivo de esta investigación es desarrollar una metodología que permita el cálculo de *primeros principios* de la absorción y emisión de nanoestructuras de silicio enfocándose en silicio poroso (p-Si) y puntos cuánticos de silicio (Si-QDs). Se evalúan los QCE utilizando nanoestructuras de diferentes tamaños (0.90 a 2.13 nm) con morfologías innovadoras construidas a partir de Si-QDs que permiten un modelado de estructuras complejas como la del p-Si luminiscente. Adicionalmente, se evalúa el efecto de la química superficial añadiendo átomos de oxígeno (Si-O-Si) y nitrógeno (Si-NH₂) para conocer los cambios en los estados energéticos de la estructura electrónica debidos a la existencia de estas especies. Todos los cálculos se realizan dentro del marco teórico de la teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) debido a que es necesaria una correcta descripción de los estados excitados de energía que están relacionados a los fenómenos de absorción y emisión. Se utilizan dos funcionales de correlación e intercambio; el primero es un funcional de aproximación de gradiente generalizado (GGA) desarrollado por Perdew-Burke-Ernzerhof conocido como PBE y el segundo es un funcional híbrido con corrección de largo alcance designado como CAM-B3LYP, ambos con la base 6-31G. Los arreglos analizados son sistemas discretos y el cálculo de propiedades se obtienen a partir del cálculo de la función de onda utilizando la paquetería Gaussian-16 [9].

Con el fin de contrastar los resultados teóricos con los experimentales se sintetizan películas de p-Si luminiscente y se caracterizan sus propiedades de emisión de fotoluminiscencia (PL), su nanoestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición química por espectroscopia infrarroja (FTIR). Finalmente se realiza una comparación entre los resultados teórico-computacionales con los resultados experimentales obtenidos y resultados experimentales de otros autores en la literatura.

Para presentar el trabajo realizado se ha organizado este documento de la siguiente manera; se incluye un apartado de antecedentes en donde se exponen los trabajos realizados tanto teóricos como experimentales en el campo de las propiedades optoelectrónicas de silicio nanoestructurado. Se presenta un marco teórico cuyo objetivo es mostrar las bases sobre las cuales se hacen las interpretaciones de los fenómenos estudiados y dar sustento a los cálculos computacionales realizados. Posteriormente se presentan los objetivos planteados para este proyecto de investigación, así como la metodología que se utilizó para alcanzarlos. Se incluye un apartado de resultados y análisis de todo el trabajo realizado y las conclusiones a las que se llegan con base en el análisis de los resultados. Finalmente se incluye un apartado de perspectivas a futuro en donde se pretende plasmar ideas de posibles líneas de seguimiento de esta investigación.

Antecedentes

Los semiconductores son materiales que pueden conducir la electricidad bajo ciertas circunstancias, la facilidad o dificultad para que estos materiales logren conducir estará determinada por su estructura electrónica. Describir los estados cuánticos de un sistema en términos energéticos es conocer la estructura electrónica de los materiales y suele ser el objetivo de la simulación computacional de propiedades optoelectrónicas. Una característica determinante de la estructura electrónica de los semiconductores es la brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción. Esta brecha energética se entiende como la energía que deben vencer los electrones del semiconductor para migrar del estado de valencia al estado de conducción y así poder moverse “libremente” por el material, es decir, poder conducir electricidad. Una característica de la brecha energética es su naturaleza directa o indirecta, esto identifica la *trayectoria* de las transiciones electrónicas; si la transición se da en una misma coordenada del espacio recíproco será directa y si no es el caso será indirecta. Esta distinción entre tipos de brecha prohibida constituye uno de los fundamentos de la investigación e ingeniería en semiconductores.

Para aplicaciones en las que se necesiten una tasa de recombinación radiativa eficiente, como los dispositivos emisores de luz, son necesarios semiconductores de brecha directa. No obstante, estos semiconductores presentan ciertas desventajas como lo son su escasez (In, Se y Te) [10] o su toxicidad (Cd, Pb) [11]. El silicio es un semiconductor intrínseco, es decir, el elemento puro tiene comportamiento de semiconductor y no presenta las desventajas previamente mencionadas, pero su carácter de brecha indirecta restringe su uso para ciertas aplicaciones. Dos alternativas para modificar la estructura electrónica de los semiconductores de brecha indirecta son 1) introducir portadores de carga (electrones o huecos) a través de la impurificación del material con otros elementos o 2) confinando la movilidad de los portadores llevando el material a la escala de los pocos nanómetros.

En las últimas décadas se han desarrollado múltiples nanoestructuras de silicio fabricadas a través de diversas rutas de síntesis. Entre las más comunes y estudiadas están los puntos cuánticos de silicio (Si-QDs) (ver figura 1a), silicio poroso (p-Si) luminiscente (ver figura 1b) y nanoalambres de silicio (Si-NWs). Todos estos nanomateriales presentan estructuras electrónicas diferentes al silicio en bulto siempre que haya confinamiento en al menos una

dirección, es decir, que al menos una dimensión de la nanoestructura sea del orden de los 5 nm [4,12-14]. Aquí es importante mencionar que existen reportes de QCE en nanoestructuras que tienen dimensiones en el intervalo de 5 a 10 nm [15-17]. Un efecto inmediato debido al confinamiento cuántico se manifiesta como un incremento de la brecha energética, esto se puede identificar como un aumento en la energía de absorción pasando de 1.12 eV [18] para silicio en bulto a más de 2.0 eV para nanoestructuras inferiores a los 3 nm [19-21]. Otro efecto del confinamiento es la posibilidad de obtener emisión en diferentes regiones del intervalo visible [15,17,22]. La absorción y la emisión constituyen dos de los efectos más relevantes en nanoestructuras de silicio debido a sus potenciales aplicaciones en optoelectrónica.

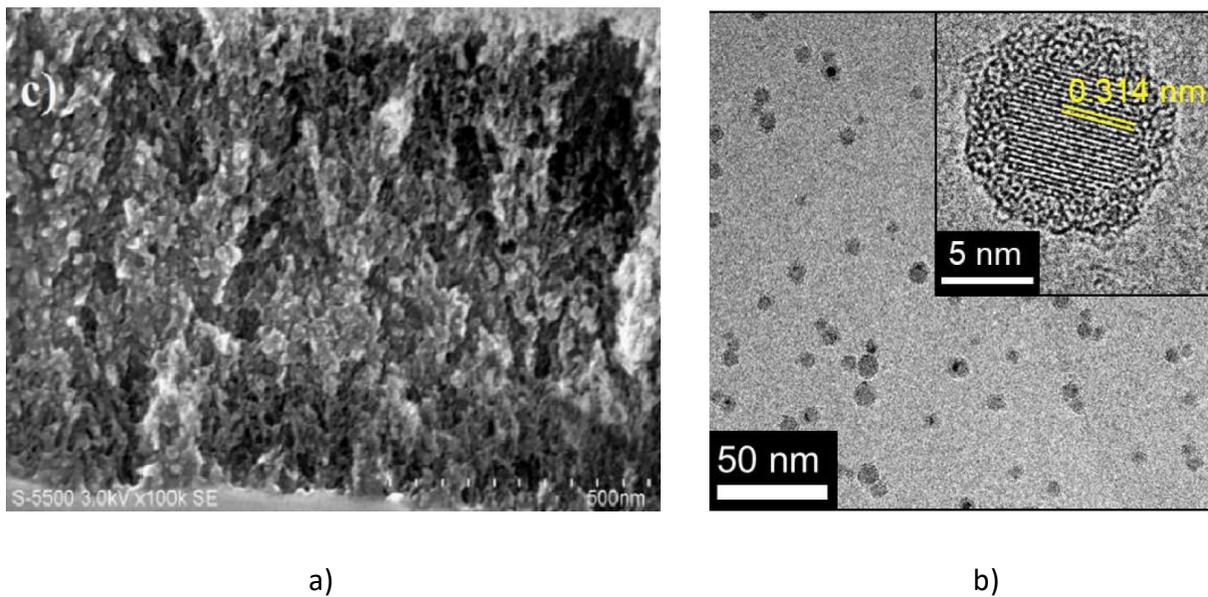


Figura 1. Imagen SEM de la sección transversal de p-Si luminiscente [23], b) Imagen HR-TEM de puntos cuánticos de silicio [24] .

La historia del silicio nanoestructurado no es nueva, existen reportes de nanoestructuras de silicio sintetizadas desde década de los 50; en los Laboratorios Bell, cuando la pareja de investigadores Uhlir trabajaban en métodos de electropulido de obleas de Si cristalino (c-Si) descubrieron que bajo ciertas condiciones se formaban poros sobre la oblea [25], habían sintetizado p-Si por primera vez. Las nanoestructuras de silicio no cobraron demasiada importancia sino hasta los años 80, en esta década existieron muchos trabajos en los que

se abordaban temas como nuevas vías de síntesis, mecanismos de formación, propiedades y ya se hablaba de efectos cuánticos en nanoestructuras de silicio [19,26-29]. Uno de los trabajos que marcaron el inicio de una ola de estudios en silicio nanoestructurado fue el trabajo de Leigh Canham, que en 1990 reportó que p-Si sintetizado por ataque electroquímico tenía la propiedad de emitir luz roja-naranja de manera eficiente a temperatura ambiente, atribuyéndole la causa a QCE [3]. Casi al mismo tiempo Lehmann y Gösele publicaron un trabajo donde ponían en evidencia QCE en el espectro de absorción del p-Si [30]. Desde aquel momento y hasta ahora las propiedades optoelectrónicas de silicio nanoestructurado como la absorción [31-34], la emisión de luminiscencia [35-46], las tasas y tiempos de recombinación radiativa [47-51], así como la eficiencia cuántica [17,39,52-54] han sido extensamente estudiadas.

Actualmente los retos en la investigación de las propiedades de estos nanomateriales son 1) identificar y describir los mecanismos que dan origen a la absorción y emisión, 2) optimizar la QY, 3) mejorar la estabilidad del material y 4) controlar el espectro de emisión [48]. Para explicar el origen de la absorción y emisión de estos nanomateriales se han propuesto diferentes mecanismos, al día de hoy es generalmente aceptado que los QCE y los SS originados por la química superficial de las nanoestructuras son dos mecanismos fundamentales para describir las propiedades optoelectrónicas de estos materiales.

En el modelo de confinamiento cuántico (fuertemente respaldado por la evidencia experimental) se establece que los nanocristales de silicio que presentan confinamiento experimentalmente un ensanchamiento de la brecha energética [55], un relajamiento de la regla de conservación de momento^a, dando lugar a transiciones quasi-directas [56] y una dependencia de la energía de emisión con el tamaño de la nanoestructura. La ecuación 1 es un modelo experimental de la dependencia de la energía de PL con el tamaño del nanocrystal de Si tomando en cuenta efectos de cambios en parámetros de red de nanocristales [14]. Con este modelo se explica la luminiscencia, el corrimiento al azul y la capacidad de modificar las bandas de fotoluminiscencia (PL) de nanoestructuras de silicio. No obstante, no explica por completo el fenómeno de la emisión. Por ejemplo, se ha

^a En semiconductores de brecha indirecta las transiciones electrónicas son posibles solo si se absorben o se emiten fonones para conservar el momento del cristal, a esto se le llama regla de conservación k . En régimen de confinamiento cuántico, se han observado transiciones electrónicas donde no hay fonones involucrados.

demostrado que existen películas que presentan cristales con dimensiones cuyas energías no corresponden con lo que predice el modelo o efectos como corrimientos significativos en ambas direcciones del espectro al cambiar la composición superficial, aun conservando las dimensiones de los cristales.

$$E_{PL}^{corr} = E_0 + \frac{3.73}{d^{1.39}} + \frac{0.881}{d} - 0.245 \quad (1)$$

Donde:

E_{PL}^{corr} : aproximación de la energía de PL [eV]

E_0 : brecha energética del silicio (1.17 eV)

d : tamaño de nanocristal [nm]

Por otro lado, se ha comprobado que los SS generados por las especies químicas enlazadas en la superficie de las nanoestructuras de Si son fundamentales para determinar las propiedades optoelectrónicas de estos materiales. Se han realizado trabajos modificando la química superficial con átomos, pequeñas moléculas o compuestos orgánicos de cadenas largas logrando un gran control en las propiedades de emisión de estos materiales [31,38] (ver figura 2). Una premisa de este modelo establece que los estados superficiales modifican la estructura electrónica del material provocando un impacto en las transiciones electrónicas alcanzando eficiencias cuánticas comparables con materiales de brecha directa [22,35,47,57]. En este modelo la absorción puede ocurrir en estructuras que presentan confinamiento cuántico, pero la recombinación radiativa involucra estados superficiales localizados. Lo anterior implica que las transiciones electrónicas de recombinación involucren estados energéticos que pueden estar incluso dentro de la brecha energética. Esta idea explica la posibilidad de obtener emisión en todo el intervalo visible modificando exclusivamente la química superficial manteniendo constantes los tamaños de nanoestructuras [35,37,57-58]. La diferencia de energía entre los picos de absorción y emisión están bien explicadas en este modelo porque los portadores foto-excitados se relajan dentro de los estados superficiales. La limitación en la aplicación de este modelo se presenta cuando los sistemas no cumplen con las mínimas dimensiones para lograr confinamiento cuántico.

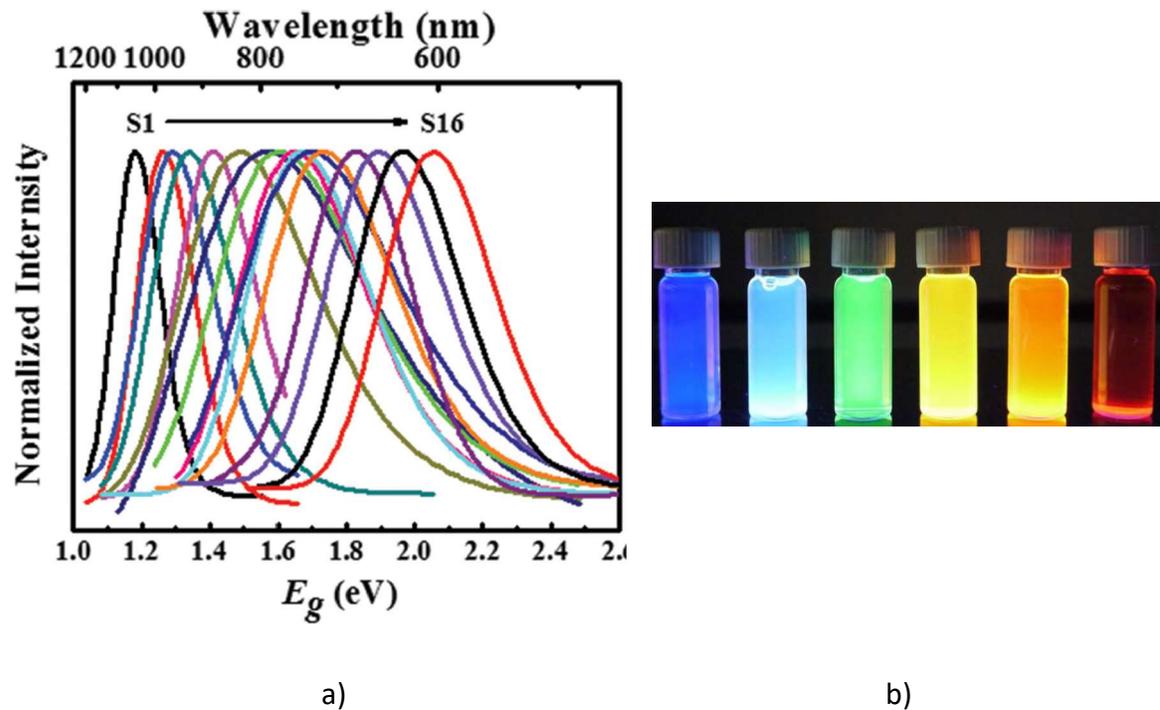
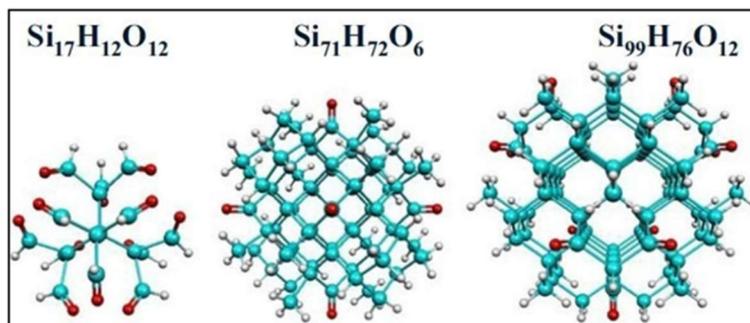


Figura 2. a) Espectros normalizados de PL para una serie de muestras de Si-QDs (2-10 nm) sintetizados por hidrosililación con 1-dodeceno. Las muestras S1 a S16 corresponden a Si-QDs de mayor a menor tamaño [17], b) luminiscencia de Si-QDs funcionalizados con diferentes grupos funcionales bajo iluminación UV [35].

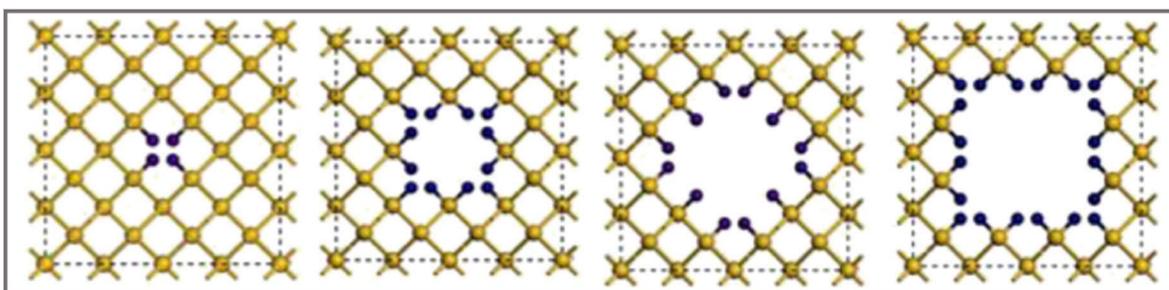
Actualmente es posible encontrar una gran cantidad de trabajos teórico-computacionales de cálculo de propiedades optoelectrónicas de nanoestructuras de silicio. Para lograr una adecuada descripción de dichas propiedades hay que calcular la estructura electrónica para determinar aspectos fundamentales como la naturaleza directa o indirecta de la brecha energética, su magnitud, las energías de los estados electrónicos y las probabilidades de transiciones electrónicas, principalmente.

Existen muchos intentos de modelado de nanoestructuras de silicio, por ejemplo, p-Si típicamente se ha representado con modelos de supercelda, a los cuales se les crea un hueco en el centro de la estructura cristalina [59-62] (ver figura 3a), para simular la porosidad. Para evaluar el efecto de la porosidad y del confinamiento cuántico se utilizan huecos de diferentes dimensiones y para evaluar los efectos de la química superficial se enlazan diferentes especies químicas en la cara interna del hueco [63,64]. Para modelar Si-QDs se recurre a modelos discretos, normalmente con geometrías semiesféricas de muy

alta simetría pertenecientes a los grupos puntuales Td o Ih [36,63,65-71] (ver figura 3b). Ambos sistemas presentan dificultades para ser modelados, aunque p-Si suele ser mucho más complicado de modelar debido a que su estructura no es simétrica y suele presentar morfologías similares a una esponja o coral [33,72-73]. Otro de los grandes retos en el modelado de estos sistemas es que sus tamaños, típicamente en el intervalo de 2-5 nm, representan cálculos con muchos átomos, que son difíciles de calcular por métodos de función de onda que exigen un gran esfuerzo computacional. El reto consiste en modelar estas nanoestructuras con tamaños que se puedan procesar en tiempos razonables obteniendo resultados comprobables con los experimentales y poder extrapolar esos resultados a estructuras más grandes en tamaño.



a)



b)

Figura 3. Estructuras de nanocristales oxidados con simetría Td [74] , b) modelo de supercelda para p-Si [64].

Una de las teorías para cálculos *ab initio* de estructura electrónica más socorridas es la teoría de funcionales de la densidad (DFT) [75] debido a su excelente compromiso entre tiempo de cómputo requerido y precisión. La mayoría de los trabajos reportados que emplean este marco teórico para cálculo de propiedades optoelectrónicas de nanoestructuras de silicio se enfocan en describir la brecha energética en términos de la diferencia de energías entre el último estado ocupado (HOMO) y el primer estado desocupado (LUMO), variando el tamaño de nanoestructuras y la pasivación superficial. En términos generales, los cálculos DFT describen de manera adecuada los QCE, predicen un aumento de la brecha HOMO-LUMO (H-L) conforme el tamaño de la nanoestructura disminuye [62,67,70-71,76-77]. También señalan efectos de forma, simetría y dirección de crecimiento de las nanoestructuras [71]. Los trabajos que evalúan los efectos de SS adicionando átomos o moléculas (principalmente O, OH, NH_x, CH_x, F, Cl, S) en la superficie de las nanoestructuras con cálculos con DFT, muestran que existe una disminución de la brecha H-L cuando se pasiva con átomos distintos a hidrógeno [61,65-67,70].

DFT es una teoría desarrollada para describir el estado base de los sistemas, esto implica que no describe de manera adecuada estados excitados, no obstante, utilizar la diferencia HOMO-LUMO como criterio para estimar la brecha energética es un recurso muy socorrido, sin embargo, los fenómenos de absorción y emisión son la consecuencia de transiciones electrónicas entre el estado base y los estados excitados, por lo tanto, para describir estos fenómenos se vuelve necesaria una adecuada descripción de los estados excitados. Existen diferentes tratamientos teóricos para aproximar la descripción de estados excitados: Aproximación de Masa Efectiva (EMA) [42,76], técnicas semi-empíricas como amarre fuerte [57,77], métodos de pseudopotencial [45-46], tratamientos post Hartree-Fock como el método de interacción de configuraciones (CI) [78] o métodos perturbativos como Möller-Plesset (MP) [79]. Sin embargo, existe una extensión al marco teórico DFT para el cálculo de los estados excitados llamada teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) [75,80-81]. Es un método basado en los fundamentos teóricos DFT que consiste en incluir una perturbación dependiente del tiempo en el Hamiltoniano de las ecuaciones de KS. En general la teoría asume que la perturbación simula el efecto de un campo electromagnético como lo es la radiación de luz. Así, se pueden obtener las energías de los estados excitados y estimar con mayor precisión la magnitud que tendrían las transiciones electrónicas entre bandas.

La figura 4 muestra un conjunto de resultados de diferentes autores para estimar la brecha energética de nanoestructuras de silicio en función del tamaño de nanocristal.

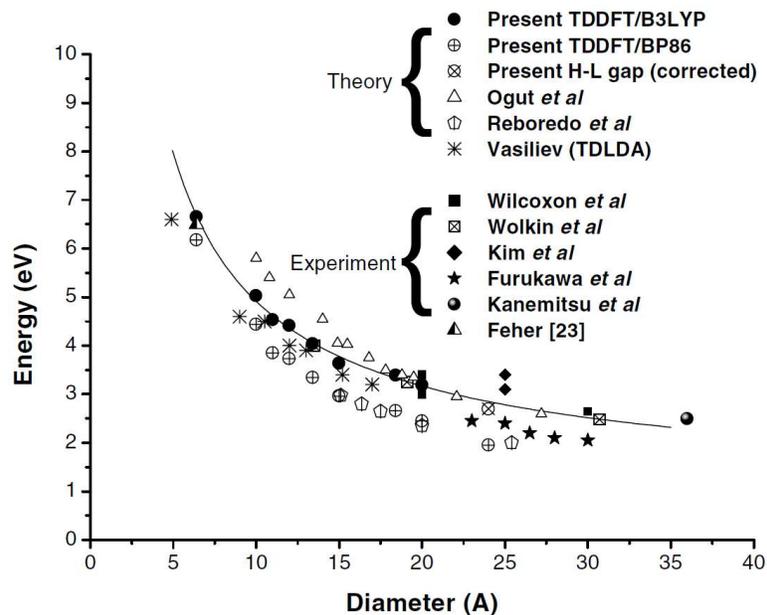


Figura 4. Resultados experimentales y cálculos teóricos de la brecha energética de nanoestructuras de silicio en función del tamaño [82].

En el contexto TD-DFT existen algunas publicaciones que abordan la absorción y emisión para moléculas [83-86] y para nanoestructuras de silicio [82,87-96]. A pesar de que existen cálculos en TD-DFT para nanoestructuras de silicio estos son escasos, tratan estructuras muy pequeñas y están enfocados en el fenómeno de la absorción. Realizar cálculos con este nivel de teoría para describir la emisión de estos materiales es un campo del cual se pueden encontrar explicaciones de los mecanismos envueltos en el fenómeno de la luminiscencia.

De acuerdo a toda la descripción previamente abordada en el tema del cálculo de propiedades de absorción y emisión de nano estructuras de silicio, se puede identificar que aún existe el reto de lograr una adecuada descripción de estas propiedades que sean comparables con resultados experimentales y que puedan representar resultados válidos

para nanoestructuras con tamaños por encima de las capacidades actuales de procesamiento de computo.

La metodología que se propone en este proyecto de investigación incluye realizar cálculos de estructura electrónica de estado base y de estados excitados por TD-DFT para determinar las energías de absorción y emisión de nanoestructuras de silicio. Adicionalmente se considera como innovadora la propuesta de la construcción de nanoestructuras de silicio a partir de unir Si-QDs de geometría semiesférica en diferentes arreglos que se propone son estructuras similares a las que constituyen p-Si luminiscente. Finalmente, de los resultados obtenidos, se construyen ecuaciones de extrapolación para poder predecir las energías de absorción y emisión de sistemas más grandes.

Marco Teórico

Confinamiento cuántico

En el estudio de materiales que alcanzan dimensiones del orden de los nanómetros es frecuente encontrarse con fenómenos cuyos efectos provocan un cambio significativo en las propiedades que se esperaría de estos materiales en la escala macro. Uno de estos fenómenos es el llamado “efecto de confinamiento cuántico”. Para definir formalmente el confinamiento cuántico es necesario recurrir al concepto de la longitud de onda de DeBroglie.

El movimiento de los electrones está caracterizado por la longitud de onda de DeBroglie $\lambda_{deB} = h/p$, donde p es el momento lineal del electrón. En semiconductores, el electrón es libre de moverse en las tres direcciones en la banda de conducción y su longitud de onda de DeBroglie está gobernada por la energía cinética térmica a una temperatura T

$$E_{term} = \frac{p_i^2}{2m_e^*} \sim \frac{1}{2} k_B T \quad (2)$$

Donde m_e^* es la masa efectiva, k_B es la constante de Boltzman y el subíndice i es una dirección en el plano cartesiano. Es importante recordar que la masa efectiva del electrón m_e^* es un concepto que toma en cuenta el efecto de algún potencial al que esté sometido el electrón para definirle una masa, este potencial puede ser el que producen las cargas de los iones de la red en un sólido o algún otro.

Con lo que se ha mencionado anteriormente, se puede definir una λ_{deB} en términos de la E_{term} de la ecuación 2 de la siguiente manera

$$\lambda_{deB} \sim \frac{h}{\sqrt{m_e^* k_B T}} \quad (3)$$

En la escala macro, la longitud de onda de DeBroglie es mucho menor que las dimensiones de un sólido semiconductor y el movimiento es descrito por las leyes de la física clásica. Sin embargo, cuando una o más dimensiones de un sólido es comparable a λ_{deB} se dice que el movimiento en esa dirección está “cuantizado”, en estas circunstancias se comienzan a

manifestar los efectos de confinamiento cuántico. Por ejemplo, en algún semiconductor cuya masa efectiva del electrón sea solo del 10% de la masa del electrón en reposo, es decir, $m_e^* = 0.1m_e$ los efectos de confinamiento cuántico se comenzarán a manifestar a partir de los 5 nm [97] de acuerdo a la relación de la ecuación 3. Esta misma relación dice que es posible observar efectos de confinamiento cuántico a muy bajas temperaturas.

Dos de las consecuencias más apreciables de los efectos del confinamiento cuántico es que los estados electrónicos aumentan de energía (así como sus brechas energéticas) y la estructura electrónica cambia con respecto al material sin confinamiento cuántico. Estos cambios en los estados electrónicos y estructura electrónica se pueden observar al hacer mediciones de absorción y de emisión de estos materiales.

Estados superficiales

La superficie de los sólidos implica una ruptura en la estructura electrónica del material, en estas fronteras se encuentran electrones no apareados de los átomos terminales o enlaces con cierto estrés estructural. La existencia de estos electrones no apareados conlleva a estados electrónicos que introducen niveles de energía dentro o fuera de la brecha energética. Estos estados formarán parte de la estructura electrónica del material e influirán en la movilidad de portadores de carga, energías de transición, tasas de recombinación (radiativa o no radiativa) y otros fenómenos que involucren a los portadores de carga. Controlar la estructura electrónica del material a través de los estados electrónicos introducidos por la superficie es esencial para lograr propiedades deseables en los materiales. La figura 5 muestra la ubicación posible de estados superficiales dentro de la brecha prohibida que se forma entre la banda de valencia y la banda de conducción en semiconductores.

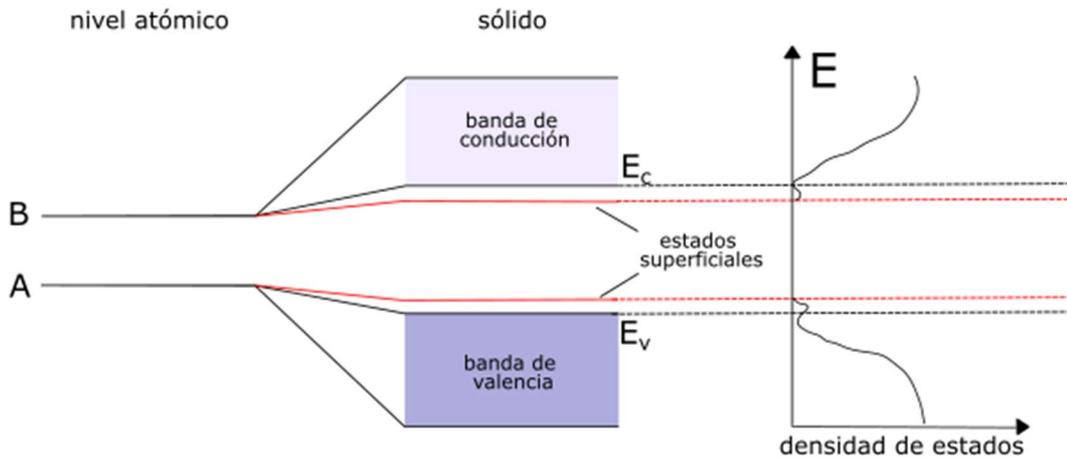


Figura 5. Esquema de la estructura electrónica de un semiconductor que presenta estados superficiales y su representación en un diagrama de bandas y en la densidad de estados.

Como se dijo anteriormente, las superficies de los sólidos implican una ruptura de la estructura electrónica. Para describir esta ruptura teóricamente, Shockley y Tamm desarrollaron dos modelos que describen el comportamiento de los electrones en la superficie. Por un lado, utilizando la aproximación de electrones casi libres Shockley concluyó que existirían estados energéticos (incluso bandas) que se encontrarían dentro de la brecha prohibida debido a las condiciones de la superficie [98]. El trabajo de Tamm, por otro lado, utilizó el modelo de amarre fuerte construyendo funciones de onda a partir de combinaciones lineales de orbitales atómicos. Los resultados de este modelo indican que los orbitales de los átomos de la superficie generarán enlaces no terminados y explica, en parte, la reactividad de la superficie [99]. Ambos tratamientos llegan a la misma conclusión de que los estados superficiales se separan de las bandas producidas por los átomos del seno del material ubicándose dentro de la brecha prohibida.

Teoría de los funcionales de la densidad

La teoría de los funcionales de la densidad DFT es una teoría exitosa para el cálculo de estructura electrónica con fundamento formal en la teoría de la mecánica cuántica. Este marco teórico permite obtener excelentes resultados para átomos, moléculas y sólidos. DFT ha demostrado ser adecuada para el cálculo de propiedades como: estructura molecular, frecuencias vibracionales, energías de atomización, energías de ionización, propiedades magnéticas y eléctricas, mecanismos de reacción y propiedades asociadas las transiciones electrónicas como la absorción y la emisión.

Esta teoría tiene como magnitud fundamental a la densidad electrónica $\rho[r]$, debido a que una de las premisas en las cuales descansa esta teoría es que la energía total del sistema puede expresarse como funcional de la densidad. Una de las grandes ventajas de esta concepción es que el problema se reduce a ser uno de 3 variables espaciales en lugar de 3 variables espaciales para cada cuerpo del sistema.

A continuación se mencionarán tres postulados en los que descansa el formalismo DFT. El desarrollo de las ecuaciones Kohn-Sham, que representan la forma de resolver de manera práctica un sistema por DFT, se encuentran en el anexo 1.

Postulado 1

Para sistemas no degenerados y en el estado base, la densidad electrónica $\rho_0[r]$ de un sistema de electrones interactuantes sujetos a un potencial externo $V_{ext}(r)$ puede por sí sola determinar este potencial, en otras palabras, hay una relación uno a uno entre el potencial externo $V_{ext}(r)$ y la densidad electrónica $\rho_0[r]$. Este postulado se conoce como el primer teorema de Hohenberg-Kohn [100] y mediante “reducción al absurdo” se ha demostrado que existe uno y solo un $V_{ext}(r)$ para cada $\rho_0[r]$.

Postulado 2

Existe un funcional $F_{HK}[\rho]$ tal que para un potencial externo dado, la energía se puede expresar como

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (4)$$

Donde $F_{HK}[\rho]$ es la suma de la energía cinética $T[\rho]$ y la energía potencial repulsiva de electrones $E_{ee}[\rho]$. Se dice que es universal en el sentido de que para una interacción de partículas dada esta energía es independiente de cualquier potencial externo. Así, $F_{HK}[\rho]$ depende únicamente del número de electrones y puede ser el mismo para diferentes sistemas.

Postulado 3

La energía total del estado base E_0 y la densidad del estado base $\rho_0(r)$ de un sistema caracterizado por un potencial externo dado puede obtenerse por el principio variacional requiriendo solo de la densidad, esto es, la energía del estado base puede escribirse como un funcional de la densidad electrónicas $E[\rho_0]$.

De acuerdo con este postulado solo la densidad electrónica del estado base puede determinar la energía del estado base, cualquier otra densidad electrónica que no sea la del estado base conducirá a una energía que es superior a la energía del estado base. Lo anterior se puede escribir como

$$E[\rho_0] = E_0 \leq E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (5)$$

Con este postulado podemos buscar la energía del estado base aproximándose a la densidad electrónica del estado base. Aunque la teoría es exacta, existen términos que no se pueden conocer de manera exacta y explícita por lo que se tiene que recurrir a aproximaciones.

Funcionales de correlación e intercambio

Anteriormente se ha mencionado que la energía total de un sistema dentro del marco teórico DFT es la suma de diferentes componentes. Uno de ellos, que constituye la más grande aproximación del método, es la energía de correlación e intercambio $E_{XC}[\rho]$. Esta contribución, en principio desconocida, contiene las contribuciones a la energía total que

son la parte no clásica de la interacción electrón-electrón, la corrección de la auto interacción y el componente de la energía cinética que no se contempla en el sistema no interactuante de KS.

La primera aproximación a los funcionales de correlación e intercambio es la aproximación de densidad local (LDA). La premisa de este modelo es la idea de que los electrones se compartan como un gas uniforme, con densidad electrónica constante en todo el espacio y la energía de correlación e intercambio se puede expresar como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (7)$$

En donde ε_{XC} es la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas uniforme de electrones con densidad $\rho(\vec{r})$. Por conveniencia podemos partir la energía ε_{XC} en dos componentes como

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (8)$$

En donde la energía de intercambio ε_X es explícitamente conocida pero no así la parte de la contribución de la correlación ε_C , para esta último existen parametrizaciones precisas, por ejemplo VWN [101], PL [102] o LYP [103] son algunos ejemplos frecuente encontrados en la literatura.

El siguiente paso en las aproximaciones para $E_{XC}[\rho]$ fue considerar que la densidad electrónica no es constante en todo el espacio. Esta noción dio lugar a los funcionales llamados de aproximación de gradiente generalizado (GGA) y se pueden expresar de manera general de la siguiente forma

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (9)$$

De la misma forma que con LDA, se puede partir la expresión para E_{XC}^{GGA} en la contribución de intercambio y correlación de la siguiente forma

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (10)$$

A lo largo de los años se han desarrollado muchas expresiones para la función f . Una de las más populares por útiles en sus adecuadas descripciones de estado sólido es el desarrollado por Perdew, Becke y Ernzerhof [104] llamado funcional de correlación e intercambio PBE. La manera explícita de la parte que describe en intercambio es

$$E_X^{PBE}[\rho_\sigma] = \int d^3r e_X^h(\rho_\sigma) \left[1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \beta\pi^2 s_\sigma^2 / 3\kappa} \right] \quad (11)$$

Donde $\kappa = 0.804$, $\beta = 0.066725$ y S es el gradiente de densidad reducida $s_\sigma(\vec{r}) = |\nabla\rho_\sigma(\vec{r})|/\rho_\sigma^{3/4}(\vec{r})$, debe de entenderse como un parámetro local de homogeneidad que da información sobre la magnitud de los gradientes de la densidad electrónica. La sección correspondiente a la correlación electrónica para el funcional PBE está dado por la siguiente expresión

$$E_C^{PBE}[\rho, \zeta] = \int d^3r \left[e_C^h(\rho, \zeta) + \rho c_0 \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{(1 + At^2) \beta t^2 / c_0}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right\} \right] \quad (12)$$

Donde $t = |\nabla\rho|/2k_s\rho$, con vector de onda $k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$, siendo $c_0 = 0.031091$, $\phi = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$ y con

$$A = \frac{\beta/c_0}{\exp[-\tilde{e}_c(r_s, \zeta)/c_0\phi^3] - 1} \quad (13)$$

El siguiente paso para mejorar las aproximaciones de energía de correlación e intercambio se logra con los llamados funcionales *hyper-GGAs*, de los cuales se derivan los populares funcionales híbridos. La idea fundamental de estos funcionales es que se construyen mezclando una fracción una fracción del funcional exacto de energía de intercambio con funcionales LDA o GGA de la siguiente manera

$$E_{XC}^{hybrid} = aE_X^{exact} + (1 - a)E_X^{GGA} + E_C^{LDA} \quad (14)$$

Donde el valor semiempírico $a = 0.25$. Uno de los funcionales híbridos más populares es el que combina el intercambio de Becke (B) con la correlación de Lee–Yang–Parr (LYP) a través de 3 parámetros, de ahí que se designe como funcional B3LYP [80]. Este funcional tiene la siguiente forma explícita

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a) E_X^{LDA} + a E_{XC}^{\lambda=0} + b E_X^{B88} + c E_C^{LYP} + (1 - c) E_C^{LDA} \quad (15)$$

Donde $a=0.20$, $b=0.62$ y $c=0.81$. No obstante B3LYP da buenos resultados, tiene severas limitaciones para importantes aplicaciones siendo una de ellas el cálculo de excitaciones usando la teoría dependiente del tiempo (TDDFT). La razón se encuentra en que, en el largo alcance, el potencial de intercambio se comporta como $-0.2r^{-1}$ en lugar del valor exacto r^{-1} [105]. Para reducir este error se han propuesto una corrección para describir la interacción coulombica separándola en corto alcance y largo alcance de la siguiente manera

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{f(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{1 - f(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (16)$$

Debiendo cumplir la siguientes condiciones: $f(\mu r_{12} \rightarrow 0) = 1$ y $f(\mu r_{12} \rightarrow \infty) = 0$ para garantizar el correcto funcionamiento de las condiciones frontera. Yanai implementó una corrección de largo alcance al funcional B3LYP [106] y lo nombró “método de atenuación coulombica” (CAM) siendo la modificación del funcional de esta forma

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (17)$$

Los beneficios de tener funcionales híbridos con rango separados es que producen potenciales efectivos con el comportamiento asintótico correcto de largo alcance. Esto conduce a un mejoramiento significativo en las propiedades de la polarizabilidad de moléculas de cadenas largas, disociación de enlaces, y particularmente importante para cálculos TDDFT, excitaciones de Rydberg y de transferencia de carga.

Teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)

La teoría de los funcionales de la densidad dependiente de tiempo (TD-DFT) es una extensión a DFT con la que comparte los fundamentos conceptuales y computacionales. En esta teoría se toma en cuenta el efecto de un potencial dependiente del tiempo como lo es un campo electromagnético para una mejor descripción de estados excitados. Es precisamente por lo anterior que TD-DFT se vuelve una teoría adecuada para el cálculo de propiedades que involucren estados excitados como las energías de absorción y emisión de átomos, moléculas y sólidos.

De la misma forma que en el apartado de DFT, se mencionarán los postulados en los cuales se basa TD-DFT. El desarrollo de las ecuaciones Kohn-Sham dependientes del tiempo, así como detalles sobre la forma de resolver un sistema dependiente del tiempo se incluye en el Anexo 2.

El fundamento teórico TD-DFT es el llamado teorema de Runge-Gross [75], el cual prueba que, para un sistema interactuante de muchos cuerpos, existe una correspondencia uno a uno entre el potencial externo dependiente del tiempo $V_{ext}(r, t)$ y la densidad electrónica dependiente del tiempo $\rho(r, t)$ que involucran un estado inicial dado ϕ_0 . Lo anterior implica que la energía dependiente del tiempo puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica dependiente del tiempo $\rho(r, t)$ y en el estado inicial ϕ_0 .

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es la que se utiliza en el marco TD-DFT y tiene la siguiente forma

$$H(t)\phi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(r, t) \quad (18)$$

Donde

$$H(t) = T + V_{ee} + V_{ext}(t) \quad (19)$$

En la ecuación 19, T es el operador de energía cinética, V_{ee} es el operador de repulsión electrónica y $V_{ext}(t)$ puede representar una interacción de coulomb entre los electrones con un conjunto de núcleos o también una interacción con campos externos como sistemas iluminados por un haz de luz.

Una de las más notables diferencias entre el desarrollo independiente del tiempo y el dependiente del tiempo, es que en el primero se puede hablar de un estado de mínima energía, el cual permite utilizar el principio variacional para dar dirección a la resolución del problema. En el desarrollo dependiente del tiempo no se puede hacer uso del principio variacional pues aquí la energía no es una cantidad conservativa, entonces, se habla de un principio estacionario [107]. La magnitud análoga a la energía en el problema dependiente del tiempo es una magnitud llamada “acción mecánico-cuántica” y se define de la siguiente manera

$$A[\phi] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \phi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right| \phi(t) \right\rangle dt \quad (20)$$

Donde ϕ es una función de N cuerpos. La ecuación dependiente del tiempo puede ser resuelta calculando el punto estacionario del funcional de acción $A[\phi]$. La función $\phi(t)$ que vuelve a $A[\phi]$ estacionaria es la solución de la ecuación de Schrödinger [81].

Si conocemos la densidad electrónica dependiente del tiempo de un sistema, relacionado a un estado inicial, entonces es posible determinar el potencial externo que produce esa densidad electrónica. El potencial externo define completamente al Hamiltoniano y en principio, puede resolverse la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y obtener todas las propiedades del sistema. En otras palabras, para un estado inicial dado, la densidad electrónica dependiente del tiempo determina todas las propiedades de un sistema interactuante de muchos cuerpos.

Objetivos

Objetivo Principal

El objetivo principal de este proyecto es identificar y cuantificar el efecto del confinamiento cuántico y los estados superficiales en las propiedades de absorción y emisión de nanoestructuras de silicio, esto se obtendrá a través de simulación computacional dentro de la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT). Los resultados computacionales se compararán con resultados experimentales de este proyecto y otros reportados en la literatura.

Objetivos Específicos

- Obtener las energías de absorción y emisión a través de cálculos dentro del marco teórico TD-DFT de las estructuras propuestas para p-Si y Si-QDs utilizando dos modelos químicos (PBE/6-31G y CAM-B3LYP/6-31G).
- Comprobar que p-Si luminiscente puede modelarse adecuadamente como la unión de Si-QDs acoplados en diferentes arreglos.
- Identificar y cuantificar los efectos de confinamiento cuántico para nanoestructuras de diferentes tamaños acopladas en diferentes arreglos.
- Obtener ecuaciones de tendencia de energías de absorción y emisión en función del tamaño de nanocrystal para extrapolar las energías correspondientes a sistemas con tamaños por arriba de los 2 nm y comparar estos resultados con resultados experimentales.
- Estudiar el efecto de los enlaces superficiales Si-O-Si y Si-NH₂ en la estructura electrónica de los sistemas propuestos.
- Sintetizar películas de p-Si luminiscente y caracterizar las propiedades de emisión, nanoestructura y composición química por las técnicas de fotoluminiscencia (PL), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja (FTIR), respectivamente.

Metodología

Metodología Teórica

¿Por qué TD-DFT?

Los fenómenos de absorción y emisión son efectos causados por las transiciones electrónicas que ocurren en un material, estas transiciones están íntimamente relacionadas con la estructura electrónica. Si se desea estudiar estas propiedades es necesario recurrir a una teoría que describa la estructura electrónica en el estado basal y de los estados excitados. Un marco teórico apropiado para la descripción de la estructura electrónica de los materiales es la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), no obstante, DFT es una teoría con fundamento para la descripción del estado base de un sistema, al hablar de transiciones electrónicas es necesario describir de manera adecuada estados excitados. Así, DFT no resulta ser una teoría adecuada para describir estados excitados. Debido a esta limitación Runge-Gross desarrollaron una extensión a la DFT para describir de manera precisa los estados excitados [75]. Esta extensión a la teoría se llama teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), en este marco teórico el Hamiltoniano contempla un potencial electrostático dependiente del tiempo $v(r, t)$ que hace las veces de un campo electromagnético externo. De esta manera es posible simular el efecto que tiene la luz sobre un material.

Tomando en cuenta lo anterior, todos los cálculos que se presentan fueron realizados dentro del marco TD-DFT. Uno de los puntos fundamentales de la DFT es la adecuada descripción de los efectos agrupados en lo que se denomina funcional de correlación e intercambio (E_{xc}), la precisión de los resultados es fuertemente dependiente de la elección de este funcional. En la literatura se encuentra que el funcional híbrido CAM-B3LYP es adecuado para cálculos de transiciones electrónicas debido a que considera correcciones de largo alcance (LC) [106]. Por otro lado, también el funcional de aproximación de gradiente generalizado PBE [104] es conocido por ser adecuado para descripciones de estructura electrónica y de geometría en sólidos. Se incluye el análisis con estos dos funcionales porque ambos tienen cualidades adecuadas para una descripción como la que se busca hacer en este trabajo.

El conjunto base utilizado para describir los orbitales en las ecuaciones de Kohn-Sham para ambos funcionales fue la base 6-31G. Con ayuda de cálculos preliminares se determinó que esta base permite obtener resultados en tiempos aceptables tomando en cuenta el tamaño de las estructuras estudiadas. También, esta base fue seleccionada debido a que solo se describen átomos que se encuentran dentro de los tres primeros periodos de la tabla periódica.

Secuencia de Cálculos

La absorción y la emisión son fenómenos que involucran estados energéticos, sus magnitudes están asociados a las diferencias de energía de dichos estados. En la figura 6 se muestra un diagrama de Jablonski adaptado para la secuencia de cálculos que utilizamos en este trabajo.

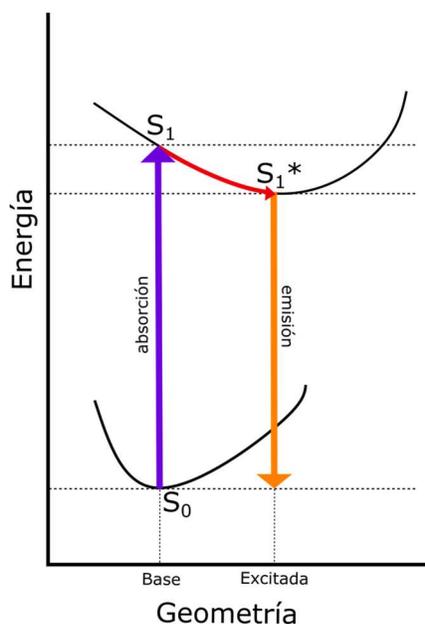


Figura 6. Diagrama de Jablonski que representa esquemáticamente el fenómeno asociado a las energías de absorción y emisión.

El primer paso en la secuencia de cálculos es la optimización de geometría del estado base de cada sistema. Este paso nos dará tanto la geometría como la energía total del estado base S_0 . El segundo paso es calcular la energía del primer estado excitado S_1 utilizando TD-

DFT. En pocas palabras, este cálculo de energía toma en cuenta el potencial asociado a una perturbación, un campo electromagnético que puede ser la luz. Este paso se puede asumir como la promoción de electrones desde el estado base S_0 al primer estado excitado S_1 , es decir, una absorción vertical [85]. El tercer paso consiste en la optimización de geometría del primer estado excitado a fin de relajar la estructura en este nuevo estado de energía. El resultado de este tercer cálculo será el estado relajado S_1^* con la estructura para la excitación de más baja energía. Este paso se interpreta como la relajación de la densidad electrónica en este estado de energía, fenómeno previo a la emisión. Finalmente, para esta descripción básica del fenómeno, la emisión está relacionada con la diferencia de energía entre los estados S_1^* y S_0 . Las ecuaciones 21 y 22 resumen lo anteriormente descrito.

$$E_{abs} = E_{S_1} - E_{S_0} \quad (21)$$

$$E_{emi} = E_{S_1^*} - E_{S_0} \quad (22)$$

Es importante señalar que la energía de emisión considerada en este trabajo es una emisión adiabática definida como la diferencia entre la energía electrónica total del estado excitado y el estado base en sus correspondientes geometrías optimizadas [86,108]. Existe evidencia de que para nanoestructuras de tamaños como las de los sistemas considerados en este trabajo, las brechas de energía prohibida cambian su naturaleza por efecto de confinamiento cuántico y pueden considerarse como materiales de brecha directa o cuasi directa [109,110].

Modelos propuestos

Una premisa de este trabajo es que p-Si luminiscente puede modelarse adecuadamente como la unión de Si-QDs acoplados en diferentes arreglos. La estructura tipo coral del p-Si torna complicada la tarea de modelar este material. La figura 7 muestra la concepción del material y de las nanoestructuras que son responsables de las propiedades optoelectrónicas.

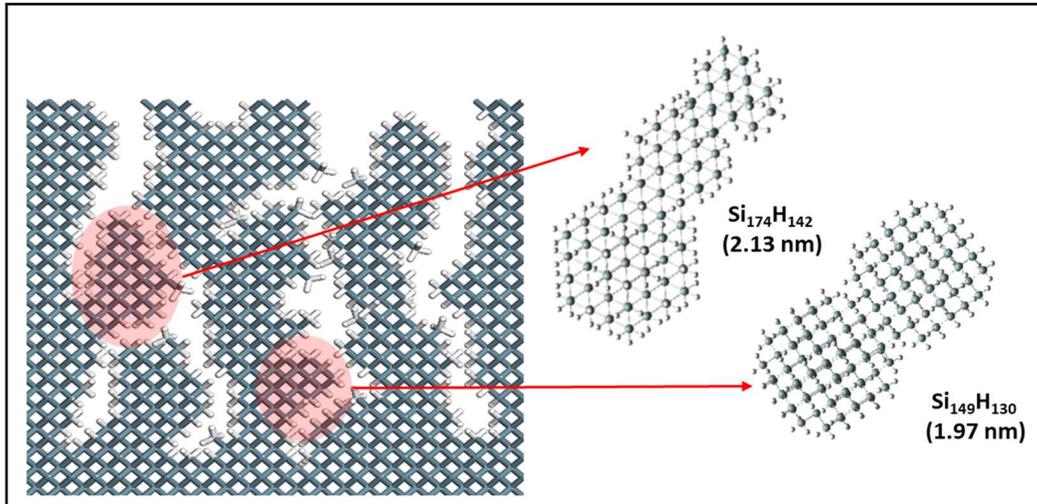


Figura 7. Morfología tipo coral en p-Si luminiscente. Se resaltan algunos de los nanocristales responsables de las propiedades optoelectrónicas de este material.

Para estudiar los efectos de confinamiento cuántico y los efectos de la química superficial (estados superficiales), se emplean dos conjuntos de nanoestructuras. Para evaluar exclusivamente el efecto del confinamiento cuántico en la estructura electrónica se utilizó un conjunto de 13 nanoestructuras de diferentes tamaños y morfologías con pasivación total de hidrógeno. Todas las nanoestructuras de silicio utilizadas para evaluar confinamiento cuántico se encuentran en la figura 8.

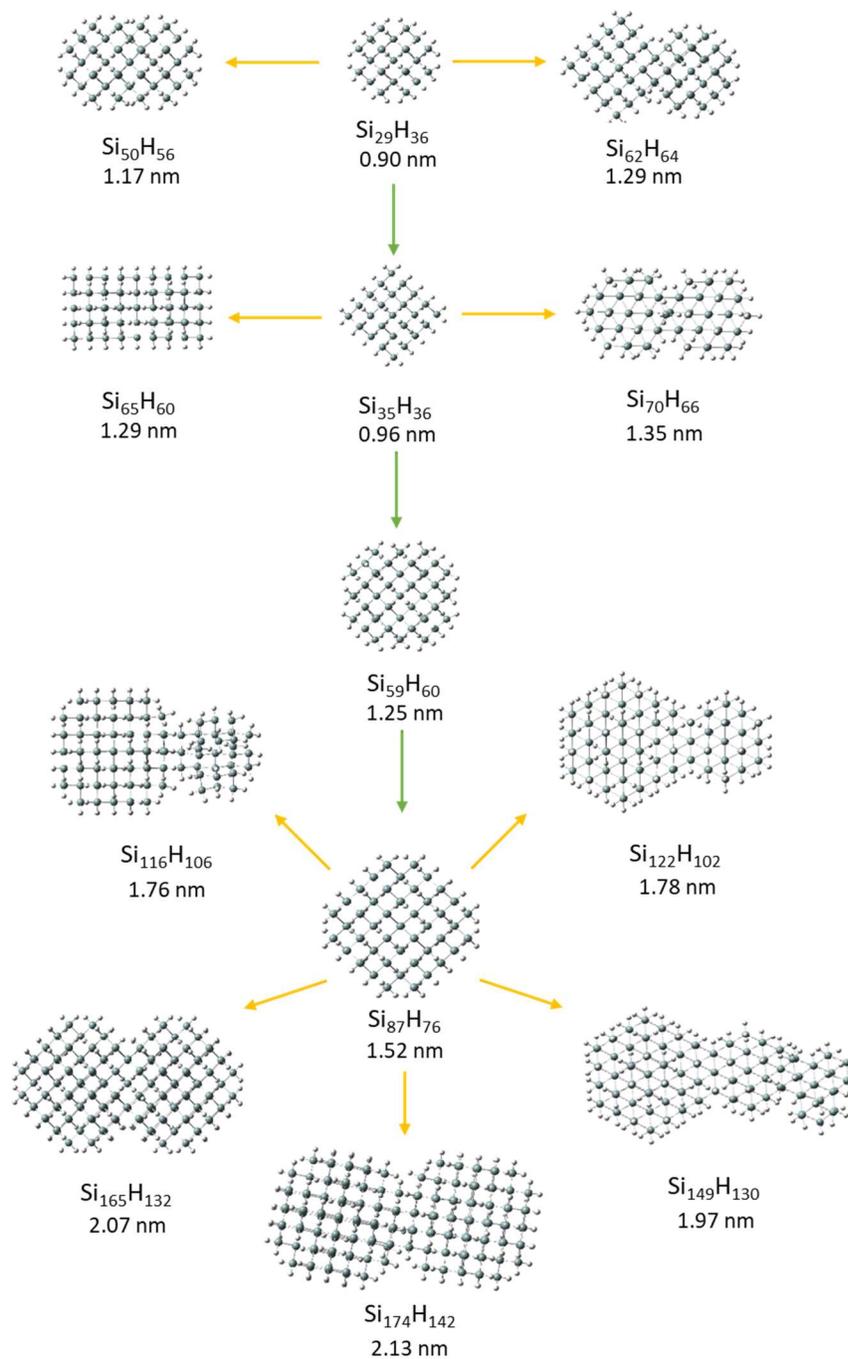


Figura 8. Nanoestructuras de silicio utilizadas para realizar cálculos de confinamiento cuántico. Las flechas verdes indican un crecimiento sistemático de Si-QDs tipo esféricos. Las líneas amarillas indican estructuras que resultan de unir los puntos cuánticos semiesféricos en diferentes arreglos.

La base de este conjunto de estructuras son los modelos con geometría tipo esférica de Si-QDs de alta simetría Td que se señalan con las flechas verdes en la figura 8 y que fueron tomados de trabajos anteriores de este equipo de trabajo [67]. A partir de estos cúmulos se construyeron sistemas más complicados no simétricos y no homogéneos uniendo dos o más de estos cúmulos, como señalan las flechas amarillas en la figura 8. La razón de la concepción de estas geometrías es la idea de que las nanoestructuras que encontramos tanto en Si-QDs como en las nanocolumnas tipo coral de p-Si luminiscente no suelen ser homogéneas ni simétricas. Romper con la simetría en modelos computacionales conlleva costos en tiempo de cómputo, este hecho también se tomó en cuenta para la elección de la base.

Por otro lado, el conjunto de nanoestructuras utilizado en los cálculos para evaluar efectos de la química superficial se encuentran en la figura 9. Estas estructuras son Si-QDs de geometría semiesférica con la característica de tener 1, 2 o 3 átomos de oxígeno enlazados en la forma Si-O-Si o 1, 2 o 3 átomos de nitrógeno enlazados en la forma Si-NH₂.

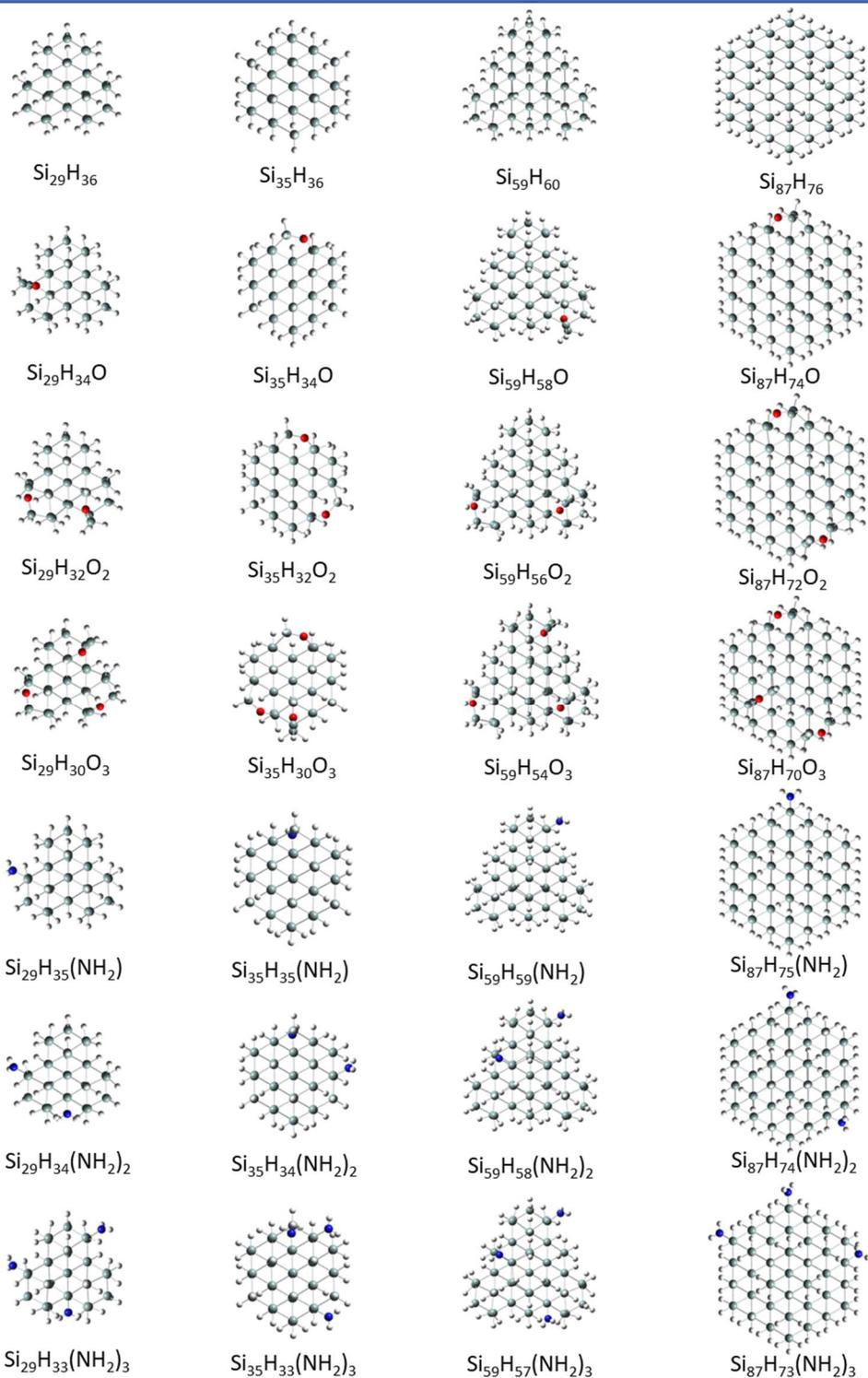


Figura 9. Nanoestructuras de Si con 1, 2 y 3 átomos de oxígeno o nitrógeno utilizadas para el cálculo de efectos de estados superficiales.

Tamaño de las Nanoestructuras

Una de las correlaciones más importantes que deben realizarse en este tipo de análisis es la relación de la energía con el tamaño de las nanoestructuras. Determinar el tamaño de una estructura que no es simétrica puede ser complejo, debido a que no se puede determinar un diámetro como si se tratase de una estructura esférica, por ejemplo. En este proyecto, el tamaño de la nanoestructura se considera como el diámetro asociado a una esfera con un volumen igual al que presenta cada estructura.

El volumen de cada estructura se determinó por el método Connolly. En dicho método, el volumen de una molécula es la suma del volumen de van der Waals y el volumen intersticial entre la superficie de van der Waals y la superficie de Connolly [111]. Van der Waals determinó que el volumen de un átomo es el de una esfera rígida con un radio igual a la mitad de la distancia entre dos átomos no enlazados en donde las fuerzas electrostáticas entre ellos están balanceada [112]. Por otro lado, la superficie de Connolly se define como la superficie creada por el recorrido de una esfera rígida de un radio dado sobre la superficie de van de Waals de la molécula [113].

Construcción de los espectros

La resolución de la estructura electrónica basada en la densidad electrónica de prueba sometida a un campo externo (TDDFT) es el principio de los algoritmos de la química computacional implementados en Gaussian 16 [9]. Con esta estrategia es posible conocer las energías de las transiciones, los coeficientes de los orbitales asociados a dichas transiciones y la fuerza de oscilador de cada transición. Con estos datos es posible construir espectros de absorción y emisión teóricos usando la ecuación 23. Estos espectros son la envolvente de una distribución gaussiana asociada a un conjunto de señales (energías de transición) ponderadas por la fuerza de oscilador f_i .

$$I(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{f_i}{\sigma} \exp \left[- \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i}{\sigma} \right)^2 \right] \right) \quad (23)$$

Donde:

$I(\tilde{\nu})$ intensidad de la señal para cada valor de energía [unidades arbitrarias]

f_i fuerza del oscilador de cada transición i

σ desviación estándar [eV]

$\tilde{\nu}$ energía como variable independiente [eV]

$\tilde{\nu}_i$ energía de la transición [eV]

En este proyecto de investigación se construyen espectros de emisión que buscan ser comparables con espectros experimentales de fotoluminiscencia. Estos espectros calculados se basan en la ecuación 20. Sin embargo, no es posible asignar una frecuencia de oscilador experimental para ponderar la intensidad de cada señal, por lo que se utilizó la distribución de tamaños de nanocristal determinado experimentalmente para ponderar la intensidad de cada señal. Así, el tamaño promedio de una distribución de tamaños será la más intensa y tendrá un valor arbitrario de factor de peso igual a 1, los demás tamaños tendrán factores de peso menores a 1. Los espectros teóricos que se comparan con espectros experimentales en este trabajo se construyen a partir de la ecuación 24.

$$I(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{d_i}{\sigma} \exp \left[- \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\epsilon}_i}{\sigma} \right)^2 \right] \right) \quad (24)$$

Donde:

$I(\tilde{\nu})$ intensidad de la señal para cada valor de energía [unidades arbitratias]

d_i factor de peso, el tamaño promedio de nanocristal tiene un valor máximo de 1.

σ es la desviación estándar [eV]

$\tilde{\nu}$ energía como variable independiente [eV]

$\tilde{\epsilon}_i$ energía asociada al tamaño del nanocristal determinada por las ecuaciones de tendencia [eV] (ver sección Resultados Teóricos).

Metodología Experimental

Este trabajo de investigación tiene como punto central el estudio de las propiedades de absorción y emisión de nanoestructuras de silicio. Partiendo de lo anterior, se sintetizaron y se caracterizaron películas de p-Si luminiscente con el objetivo de hacer comparaciones entre las propiedades experimentales y las del modelo teórico. En esta sección se describen brevemente la síntesis y caracterización de las películas de p-Si luminiscente.

Síntesis de p-Si luminiscente

El método de síntesis de las películas p-Si luminiscente fue la vía de ataque electroquímico. El proceso comienza preparando el sustrato de las películas. El primer paso de esta preparación es la limpieza de la oblea de silicio, se utilizó silicio cristalino tipo p con resistividad de 1-5 Ω -cm. Esta limpieza consiste en sumergir la oblea en una solución 1:3 en volumen de HF: H₂O para disolver todo el óxido de silicio que de forma natural se presenta sobre la superficie de la oblea.

Una vez limpia la oblea se necesita crear un contacto de aluminio en una de las caras del material. El contacto se logra evaporando aluminio y depositándolo sobre la oblea de silicio en una cámara de alto vacío. Posteriormente, la pieza debe someterse a un tratamiento térmico de 490 °C durante 20 minutos para lograr la difusión de aluminio al seno del silicio cristalino. Es muy importante mantener una atmósfera libre de oxígeno durante el tratamiento térmico ya que una oxidación excesiva de la película de aluminio provocaría la pérdida de las propiedades conductoras del contacto de aluminio creado. Esta preparación permitirá que la oblea pueda conducir la corriente necesaria a través del silicio durante el ataque electroquímico.

Una vez que los sustratos cuentan con contacto de aluminio lo que sigue es el ataque electroquímico. Este proceso es un anodizado o una especie de corrosión controlada sobre la cara pulida de la oblea. El cátodo de la celda es una malla de platino que se conecta directamente a la fuente de poder mientras que el ánodo es el sustrato de silicio. La figura 10 es un esquema de la celda electroquímica que muestra la distribución de todas las partes involucradas en el proceso de anodizado.

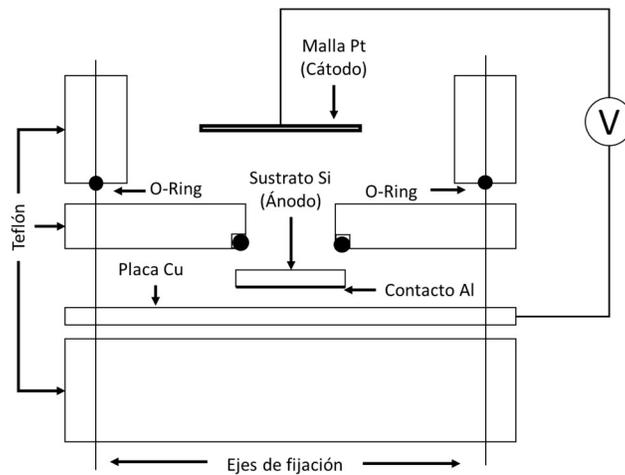


Figura 10. Diagrama de la celda electrolítica utilizada para la síntesis de p-Si luminiscente.

El electrolito utilizado es una solución de etanol, ácido fluorhídrico y glicerol en una proporción 7:5:2 en volumen, respectivamente. Se debe imprimir una densidad de corriente a la celda de 30 mA/cm^2 durante 40 segundos. El ácido fluorhídrico es un compuesto altamente tóxico y corrosivo, cuando se manipula debe hacerse con guantes y con careta que cubra los ojos y filtre el aire que se respira.

Al finalizar el ataque electroquímico es necesario secar la película con precaución pues su exposición directa al ambiente la quebraría. Para evitar que esto suceda debemos mantener la película lubricada en todo momento con etanol mientras la manipulamos, posteriormente se debe sumergir en un recipiente con pentano. Este último compuesto permite un secado gradual sin que colapse la estructura. Una vez concluido el secado de la muestra la película luminiscente esta lista para caracterización.

Caracterización de p-Si luminiscente

Las películas obtenidas se sometieron a mediciones de PL para conocer sus propiedades de emisión, para determinar la química superficial se empleó FTIR y SEM para conocer la microestructura de las películas.

Las mediciones de PL se llevaron a cabo excitando las películas luminiscentes con radiación láser de He-Cd de 325 nm. La emisión se detectó con un fotomultiplicador que contiene un

monocromador que va censando la intensidad de la luz que incide para cada longitud de onda. Se empleó la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para analizar los modos de vibración de los enlaces presentes en la película. La señal que se detectó fue en una configuración de transmisión empleando un intervalo de barrido de 350 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Finalmente, la morfología de la película y el tamaño de las paredes de la estructura porosa de silicio que sobreviven al ataque electroquímico se determinaron a través de imágenes por SEM.

Es importante mencionar que las mediciones de PL se realizaron estrictamente el mismo día que se sintetizaron las películas debido a que las muestras reaccionan rápidamente con el oxígeno del ambiente teniendo como consecuencia una alteración en sus propiedades de emisión. Las mediciones por FTIR se tomaron al día siguiente de la síntesis y, finalmente, las imágenes en SEM se tomaron con no más de 1 semana posterior a la síntesis.

Resultados y Análisis

La presentación de los resultados y su análisis se hará en dos apartados; el apartado teórico, que comprende los resultados computacionales concernientes a efectos de confinamiento cuántico y estados superficiales y, el apartado experimental, que comprende la síntesis y caracterización de p-Si luminiscente.

Resultados Teóricos

Las propiedades optoelectrónicas de nanoestructuras se ven fuertemente influenciadas por varios factores, dos de ellos son el efecto del tamaño de la estructura y su composición química superficial. Estas dos características se pueden clasificar como efectos de confinamiento cuántico y efectos de estados superficiales, respectivamente. En las siguientes dos secciones se analizarán los resultados de las simulaciones computacionales realizadas para describir estos dos efectos en nanoestructuras de silicio.

Confinamiento Cuántico

Los efectos de confinamiento cuántico tienen lugar en sistemas con dimensiones de pocos nanómetros [4] y surgen de una modificación de la estructura electrónica del material. La absorción y la emisión son dos de las propiedades que se ven fuertemente modificadas por alteraciones en la estructura electrónica. En este trabajo se busca conocer el efecto del confinamiento cuántico en nanoestructuras de silicio para la absorción y la emisión.

Los trabajos en la literatura que tratan propiedades electrónicas de nanoestructuras de silicio con cálculos DFT reportan la energía de absorción como la brecha H-L, no obstante, para determinar la energía de absorción y de emisión es necesaria una adecuada descripción de los estados excitados, cuestión para la cual DFT no es suficiente. Para mostrar la diferencia entre la brecha H-L calculada solo con DFT y la energía de absorción calculada a partir de los estados excitados por TD-DFT, en la figura 11 se muestran los resultados de esta comparación. Los resultados de los cálculos presentados en la figura 11

se llevaron a cabo en la paquetería Gaussian 16. En ambos cálculos se obtuvo una optimización de geometría sin restricciones de simetría. Con la geometría optimizada se realizó un cálculo de energía por DFT para cada funcional de correlación e intercambio (PBE/6-31G y CAM-B3LYP/6-31G), el resultado de este procedimiento es la brecha H-L. Posteriormente se obtiene la energía de los sistemas previamente optimizados utilizando TD-DFT, el resultado de este segundo cálculo es la energía de absorción.

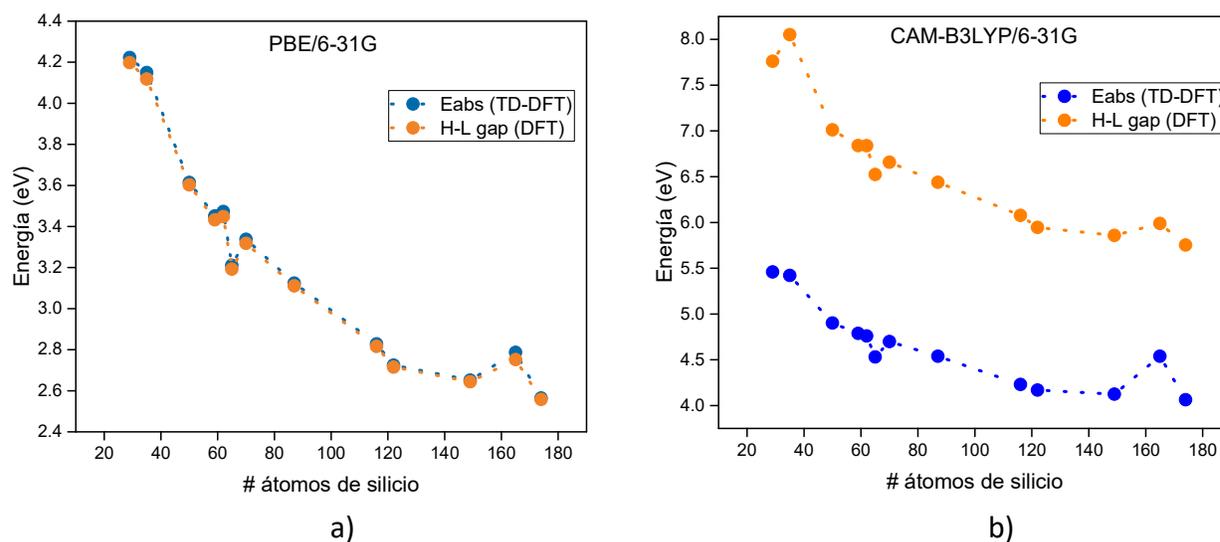


Figura 11. Comparación de la brecha H-L (DFT) con energía de absorción calculada por TD-DFT para los funcionales a) PBE/6-31G y b) CAM-B3LYP 6-31G.

En ambos casos la tendencia de la brecha H-L y de la energía de absorción es la misma, sin embargo, para el caso CAM-B3LYP existe una diferencia notable en la energía si se utiliza DFT o TD-DFT. Para el caso PBE no existe diferencia apreciable entre la brecha H-L y la energía de absorción. Esto aún no es suficiente para descartar uno u otro funcional debido a que es necesario evaluar las energías de emisión y contrastar resultados con alguna referencia experimental.

Para hacer el análisis de efectos de confinamiento cuántico se han tomado las 13 estructuras de diferentes tamaños y con pasivación exclusivamente de hidrógeno (ver figura 8) para identificar sus energías de absorción y emisión. La estequiometría, tamaño, energías de absorción y emisión para cada funcional utilizados se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Energías de absorción y emisión para cada funcional de correlación e intercambio para cada tamaño de nanoestructura.

Sistema	Tamaño (nm)	PBEPBE/6-31G			CAM-B3LYP/6-31G		
		E_{abs}	E_{emi}	E_{relax}	E_{abs}	E_{emi}	E_{relax}
Si₂₉H₃₆	0.90	4.22	3.29	0.94	5.46	4.65	0.81
Si₃₅H₃₆	0.96	4.15	3.40	0.75	5.42	4.66	0.76
Si₅₀H₅₆	1.17	3.61	3.13	0.48	4.90	4.84	0.06
Si₅₉H₆₀	1.25	3.45	3.03	0.42	4.79	4.44	0.35
Si₆₂H₆₄	1.29	3.47	3.01	0.46	4.76	4.35	0.41
Si₆₅H₆₀	1.29	3.21	2.93	0.28	4.53	4.45	0.08
Si₇₀H₆₆	1.35	3.34	2.94	0.40	4.70	4.39	0.31
Si₈₇H₇₆	1.52	3.12	3.00	0.12	4.54	4.34	0.20
Si₁₁₆H₁₀₆	1.76	2.83	2.61	0.22	4.23	4.13	0.10
Si₁₂₂H₁₀₂	1.78	2.72	2.67	0.06	4.17	4.13	0.04
Si₁₄₉H₁₃₀	1.97	2.65	2.55	0.10	4.12	4.08	0.04
Si₁₆₅H₁₃₂	2.07	2.79	2.77	0.02	4.26	4.16	0.10
Si₁₇₄H₁₄₂	2.13	2.56	2.46	0.10	4.06	4.02	0.05

Las energías están en unidades de eV

Las figuras 12a y 12b son gráficas de los datos incluidos en la Tabla 1. Lo que se aprecia es que ambos funcionales siguen la tendencia esperada para la relación “energía-tamaño” en régimen de confinamiento cuántico, es decir, a menor tamaño mayor energía. No obstante, los resultados de cada funcional son muy diferentes en su magnitud tanto para la absorción como para la emisión.

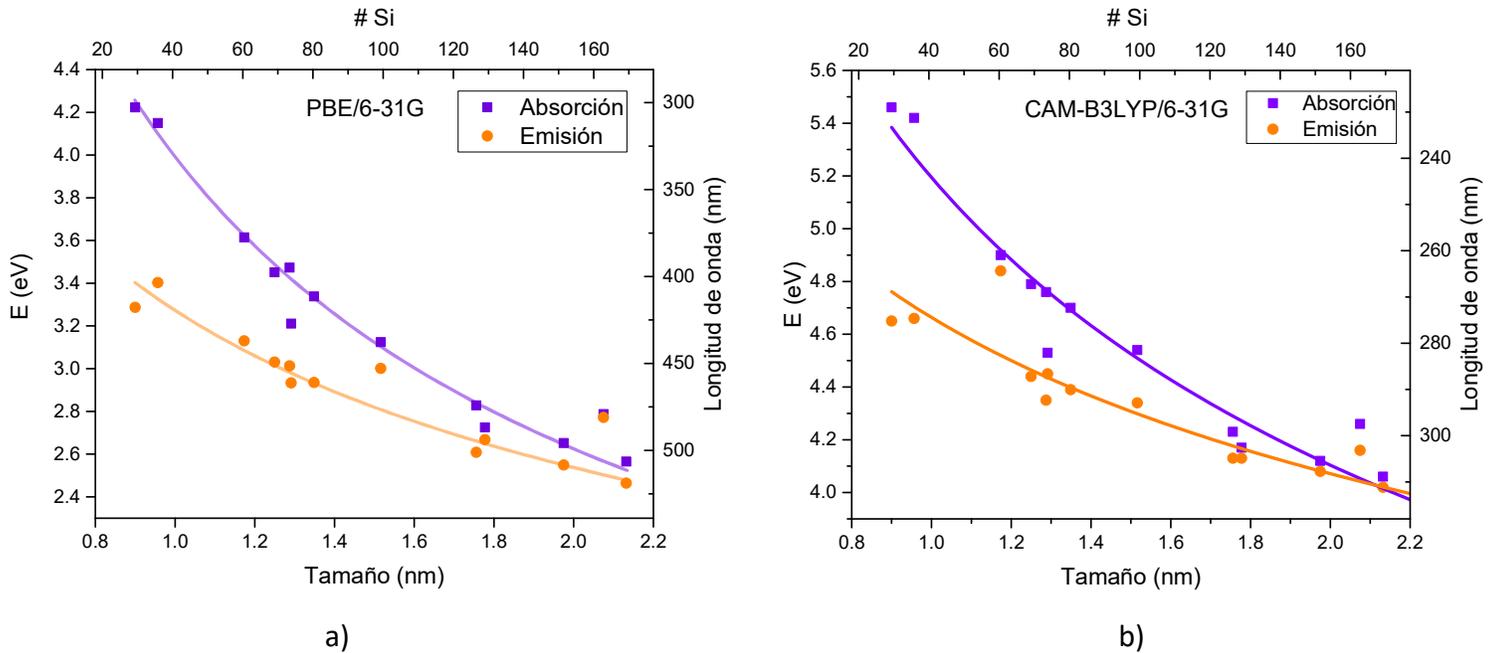


Figura 12. Energías de absorción y emisión en función del tamaño de nanoestructura. Resultados para los funcionales a) PBE/6-31G y b) CAM-B3LYP/6-31G.

Entre el fenómeno de la absorción y la emisión se presenta una pérdida de energía en forma de vibraciones en la red (E_{relax}), la cual es responsable del llamada efecto de Stokes [97]. En los cálculos presentados, esta pérdida de energía es la diferencia entre las líneas de absorción y emisión presentes en la figura 6. Se observa que a mayor tamaño esta pérdida de energía es menor. Para el caso CAM-B3LYP estas líneas se cruzan, este hecho llama la atención porque se espera que la energía de emisión no sea mayor a la energía de absorción.

Con el fin de interpolar y extrapolar datos de energías de absorción y emisión en función del tamaño se proponen las siguientes ecuaciones de tendencia con la forma $f(x) = ax^n$ por el método de cuadrados mínimos. Las ecuaciones 25 y 26 son las ecuaciones de tendencia para el caso PBE y las ecuaciones 27 y 28 para el caso CAM-B3LYP.

$$E_{abs} = 3.9928 x^{-0.607} \quad (25)$$

$$E_{emi} = 3.2702 x^{-0.369} \quad (26)$$

$$E_{abs} = 5.1944x^{-0.340} \quad (27)$$

$$E_{emi} = 4.6638x^{-0.196} \quad (28)$$

La relevancia de estas ecuaciones radica en el poder de predicción de la absorción o de la emisión de nanoestructuras de silicio de diferente tamaño. Muchos trabajos buscan una relación que ajuste para diversas nanoestructuras, pero debido a que existen muchas variables que afectan las propiedades optoelectrónicas es muy difícil encontrar relaciones que aproximen de manera adecuada las energías de estructuras de reportadas en diferentes trabajos. En la literatura es común encontrar energías de nanoestructuras en función del tamaño, pero normalmente esas ecuaciones ajustan solo a sus datos. Así, obtener una expresión que prediga con precisión la relación energía-tamaño para diferentes nanoestructuras sería de gran valor. En la sección de "Contrastando los Resultados" se ponen a prueba estas ecuaciones comparándolas con resultados experimentales de diversos autores.

Finalmente, se desea señalar un resultado que puede tener implicaciones relevantes para la interpretación de los resultados. En la figura 13 se señalan dos pares de nanoestructuras que tienen un tamaño distinto pero una energía de absorción similar. Se trata de las estructuras $Si_{65}H_{60}$ y $Si_{87}H_{76}$ con tamaños de 1.29 y 1.52 nm y energías 3.21 y 3.12 eV, respectivamente y el par $Si_{116}H_{106}$ y $Si_{165}H_{132}$ con tamaños de 1.76 y 2.07 nm y energías de 2.83 y 2.79 eV, respectivamente.

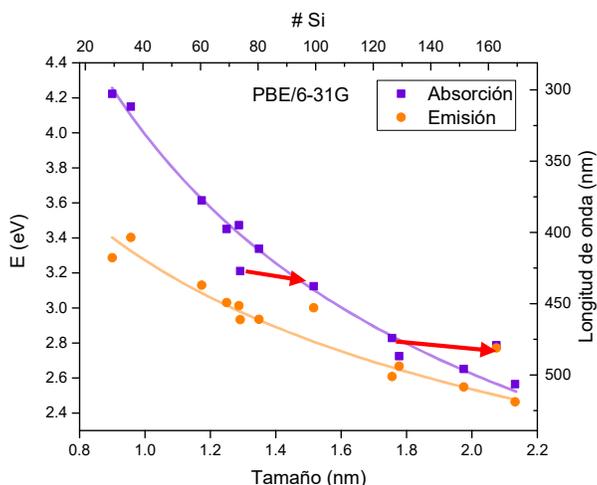


Figura 13. Energías de absorción en función del tamaño para el caso PBE/6-31G. Se señalan con flechas dos pares de nanoestructuras con tamaños diferentes y energías similares.

Estos dos pares resaltan porque aún con diferentes tamaños tienen energías de absorción similares. Comparando la estructura electrónica de cada par de nanoestructuras es posible identificar que existe un nivel de degeneración mayor para las estructuras más simétricas. La estructura $\text{Si}_{87}\text{H}_{76}$ (3.21 eV, 1.52 nm) presenta una alta simetría (Td) en comparación con su par $\text{Si}_{65}\text{H}_{60}$ (3.21 eV, 1.29 nm) de simetría menor, de igual forma, la estructura $\text{Si}_{165}\text{H}_{132}$ (2.79 eV, 2.07 nm) presenta mayor simetría a la estructura $\text{Si}_{116}\text{H}_{106}$ (2.83 eV, 1.76 nm). El alto nivel de degeneración en las estructuras más simétricas implica más electrones en estados energéticos más bajos por lo que los estados involucrados en las excitaciones están también más bajos en energía de lo que estarían si no hubiera degeneración. Lo anterior implica que estas estructuras con alta degeneración tengan brechas de energía tan grandes como sistemas de menor tamaño.

Lo anterior puede tener una gran implicación a nivel experimental. Existen reportes de nanoestructuras de tamaños similares que presentan valores de energía significativamente diferentes, la respuesta podría estar en la simetría de las nanoestructuras. La vía de síntesis, la estructura de los materiales de partida (estructura cristalina) o tratamientos posteriores a la síntesis pueden tener un impacto directo en la simetría de las nanoestructuras y por ende influir en las propiedades optoelectrónicas.

Estados Superficiales

Los resultados de esta sección están orientados a identificar el efecto en las propiedades de absorción y emisión de las nanoestructuras cuando se enlazan átomos distintos a hidrógeno en la superficie. Para tal fin se enlazaron 1, 2 y 3 átomos de oxígeno en la forma Si-O-Si y átomos de nitrógeno en su forma de amina -NH₂.

Tabla 2. Energías de absorción y emisión en función de la funcionalización con oxígeno o nitrógeno.

Sistema	PBE/6-31G			CAM-B3LYP/6-31G		
	E _{abs}	E _{relax}	E _{emi}	E _{abs}	E _{relax}	E _{emi}
Si ₂₉ H ₃₆	4.22	-0.94	3.29	5.46	-0.81	4.65
Si ₂₉ H ₃₄ O	3.93	-0.84	3.09	5.18	-0.85	4.33
Si ₂₉ H ₃₂ O ₂	3.87	-0.95	2.92	5.16	-0.81	4.36
Si ₂₉ H ₃₀ O ₃	3.79	-0.91	2.87	5.17	-0.86	4.31
Si ₂₉ H ₃₅ (NH ₂)	3.47	-1.07	2.39	4.89	0.84	4.05
Si ₂₉ H ₃₄ (NH ₂) ₂	3.46	-1.05	2.41	4.90	-0.84	4.05
Si ₂₉ H ₃₃ (NH ₂) ₃	3.46	-1.10	2.36	4.90	-0.85	4.05
Si ₃₅ H ₃₆	4.15	-0.75	3.40	5.42	-0.76	4.66
Si ₃₅ H ₃₄ O	3.84	-0.69	3.16	5.13	-0.77	4.36
Si ₃₅ H ₃₂ O ₂	3.76	-0.83	2.93	5.13	-0.90	4.23
Si ₃₅ H ₃₀ O ₃	3.71	-0.84	2.87	5.10	-0.87	4.22
Si ₃₅ H ₃₅ (NH ₂)	3.45	-0.71	2.74	4.91	0.93	3.98
Si ₃₅ H ₃₄ (NH ₂) ₂	3.38	-0.76	2.62	4.92	-0.94	3.97
Si ₃₅ H ₃₃ (NH ₂) ₃	3.23	-0.65	2.58	4.80	-0.93	3.87
Si ₅₉ H ₆₀	3.45	-0.42	3.03	4.79	-0.35	4.44
Si ₅₉ H ₅₈ O	3.37	-0.46	2.91	4.72	-0.36	4.36
Si ₅₉ H ₅₆ O ₂	3.39	-0.36	3.03	4.74	-0.42	4.32
Si ₅₉ H ₅₄ O ₃	3.39	-0.46	2.93	4.73	-0.44	4.29
Si ₅₉ H ₅₉ (NH ₂)	3.02	-0.71	2.32	4.61	-0.89	3.72
Si ₅₉ H ₅₈ (NH ₂) ₂	3.03	-0.71	2.32	4.59	-0.87	3.72
Si ₅₉ H ₅₇ (NH ₂) ₃	2.99	-0.68	2.31	4.59	-0.87	3.72
Si ₈₇ H ₇₆	3.12	-0.12	3.00	4.54	-0.20	4.34
Si ₈₇ H ₇₄ O	3.06	-0.33	2.73	4.49	-0.25	4.24
Si ₈₇ H ₇₂ O ₂	3.05	-0.32	2.73	4.49	-0.26	4.23
Si ₈₇ H ₇₀ O ₃	3.04	-0.31	2.72	4.49	-0.22	4.26
Si ₈₇ H ₇₅ (NH ₂)	2.96	-0.41	2.55	4.54	-0.22	4.31
Si ₈₇ H ₇₄ (NH ₂) ₂	2.93	-0.37	2.56	4.54	-0.06	4.47
Si ₈₇ H ₇₃ (NH ₂) ₃	2.92	-0.33	2.59	4.55	-0.22	4.33

Las energías están en unidades de eV

Para el análisis de este apartado se utilizaron 28 estructuras con las funcionalizaciones previamente mencionadas (ver figura 9). En la tabla 2 se presentan la estequiometría y las energías de absorción y emisión de cada nanoestructura para cada funcional utilizado.

El primer efecto que se nota por la existencia oxígeno o nitrógeno en las nanoestructuras que originalmente tenían una pasivación exclusivamente de hidrógeno es una disminución tanto de la energía de absorción como de emisión. Para el caso PBE y el caso CAM-B3LYP cualitativamente se tienen los mismos resultados, es decir, mismas tendencias y comportamiento ante la funcionalización siendo la principal diferencia los valores de energía en los cuales se ubican la absorción y la emisión.

Para conocer el efecto de diferentes cantidades de oxígeno y nitrógeno se colocaron 2 y 3 átomos adicionales a cada nanoestructura. Lo que se observa es que no existe un cambio significativo en la energía de absorción o emisión por adicionar más de un átomo en la superficie. Lo anterior se puede observar en las figuras 14 y 15 para PBE y CAM-B3LYP, respectivamente. La disminución de energía es mayor para el caso de la presencia de nitrógeno que cuando hay oxígeno, esto aplica para ambos funcionales.

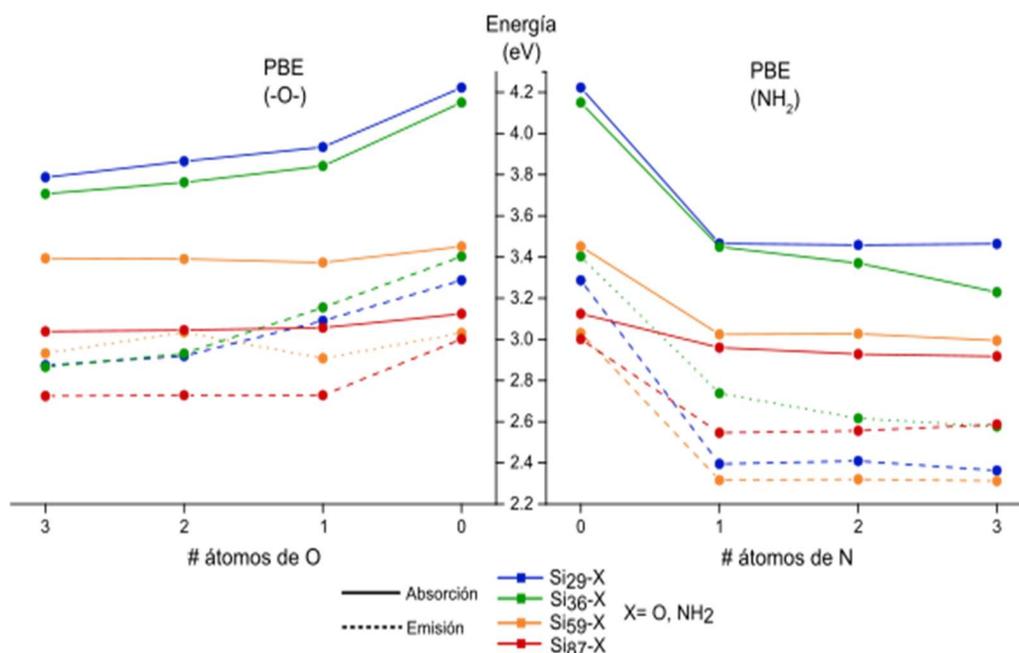


Figura 14. Energías de absorción y emisión en función del nivel de funcionalización con oxígeno y nitrógeno para el caso PBE/6-31G.

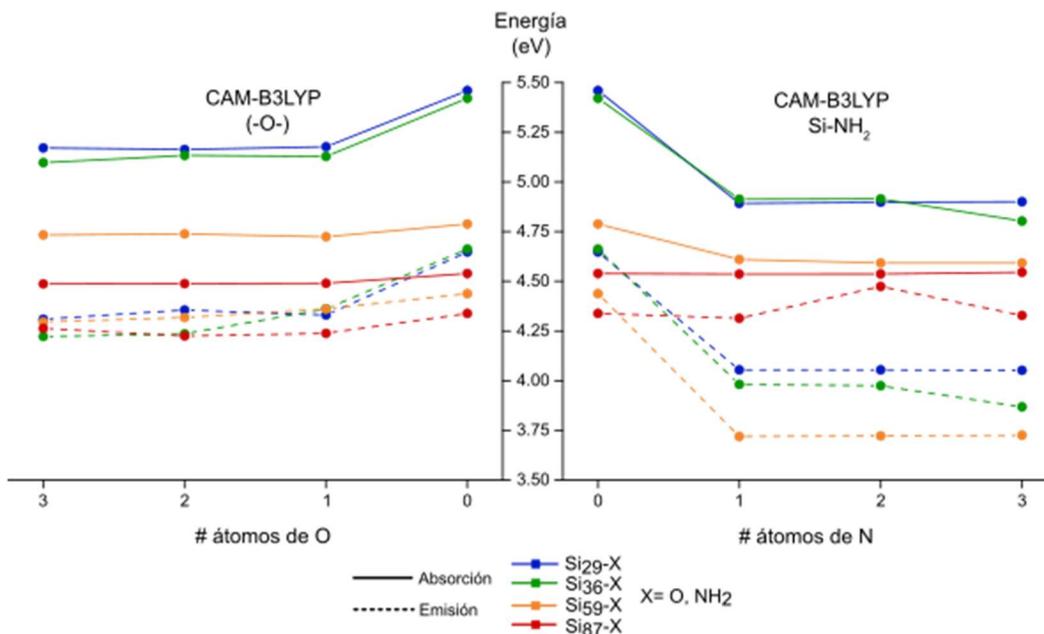


Figura 15. Energías de absorción y emisión en función del nivel de funcionalización con oxígeno y nitrógeno para el caso CAM-B3LYP/6-31G.

Las estructuras utilizadas para evaluar el efecto de los estados superficiales son de 4 tamaños diferentes: 0.90, 0.96, 1.25 y 1.52 nm, corresponden a las dimensiones de los cúmulos con 29, 35, 59 y 87 átomos de silicio, respectivamente. En este análisis lo que se busca es el efecto en los niveles de energía debido a la funcionalización de la superficie, no obstante, al utilizar estructuras de diferentes tamaños es posible observar también el efecto en la estructura electrónica del confinamiento cuántico.

En las estructuras de menor tamaño se observa un efecto mayor por la funcionalización que en las estructuras de mayor tamaño. Lo anterior se puede identificar en las figuras 14 y 15 en donde las líneas correspondientes a las estructuras de menor tamaño (Si₂₉, Si₃₅) presentan una disminución significativa de energía al tener presentes átomos que funcionalizan su superficie, en contraste con las estructuras de mayor tamaño (Si₅₉, Si₈₇), cuyas energías presentan un cambio menor. Lo anterior se aprecia en energías de absorción y de emisión, sin embargo, para el caso de la emisión los cambios son más significativos. La explicación del efecto de la funcionalización en varios tamaños radica en que la presencia

de un átomo o grupo de átomos en la superficie modificarán la estructura electrónica según logren modificar la composición química del sistema, es decir, los electrones de un átomo en la superficie tendrán mayor impacto en la estructura electrónica en un sistema de 29 átomos de silicio que en uno de 87, pues en este último hay muchos más electrones.

Para conocer los estados energéticos que se modificaron por la funcionalización con oxígeno y nitrógeno, es necesario hacer análisis de los estados H-L. Las figuras 16 y 17 representan los estados H-L para todos los casos funcionalizados. Se puede ver que tanto para el caso PBE como para CAM-B3LYP el estado HOMO se mueve hacia valores mayores de energía cuando se funcionaliza con átomos de O y N si se toma como referencia las estructuras totalmente pasivadas con hidrógeno. Lo anterior no se cumple para el caso Si_{87} en donde ocurre exactamente lo contrario, pero solo para el caso de oxígeno. El ascenso del nivel HOMO es el que se esperaría cuando se añaden electrones a un sistema. El descenso del estado HOMO para las estructuras de 87 silicios puede encontrar explicación en la degeneración de los estados electrónicos debido a la alta simetría (T_d) que predomina en estas estructuras.

Los estados LUMO presentan un comportamiento simétrico. Para ambos funcionales, los casos con oxígeno presentan estados LUMO por debajo del estado LUMO del caso totalmente hidrogenado, que funciona como referencia. Haciendo el mismo análisis, para ambos funcionales, los casos con nitrógeno presentan estados LUMO por arriba del estado LUMO de referencia.

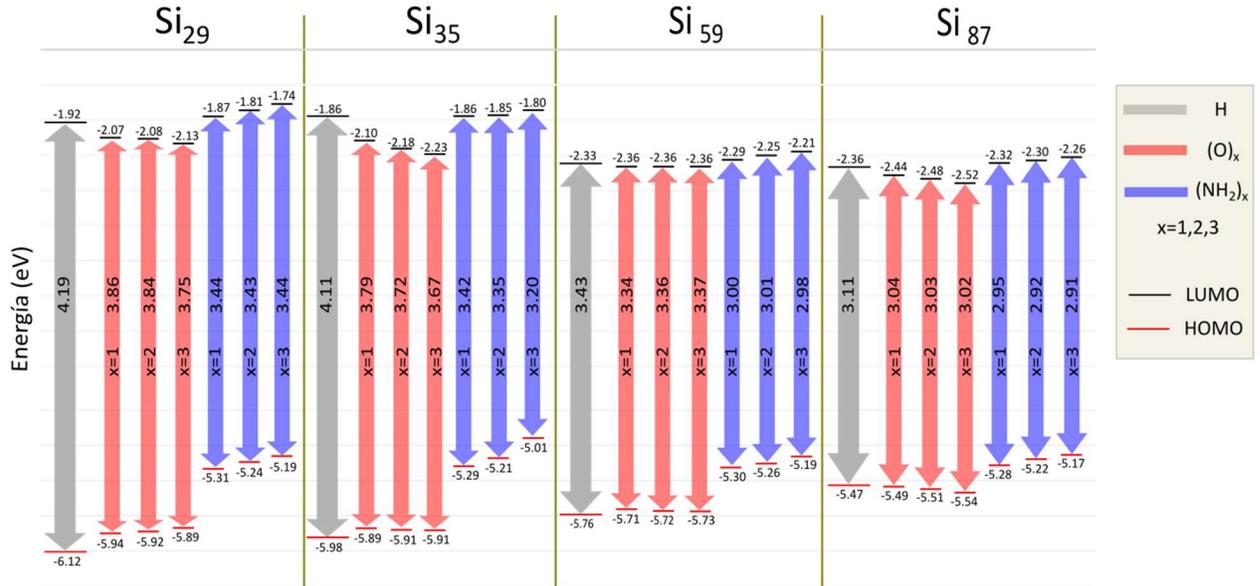


Figura 16. Energías de los estados H-L para todas las nanoestructuras funcionalizadas con oxígeno y nitrógeno. Los resultados son para el caso PBE/6-31G.

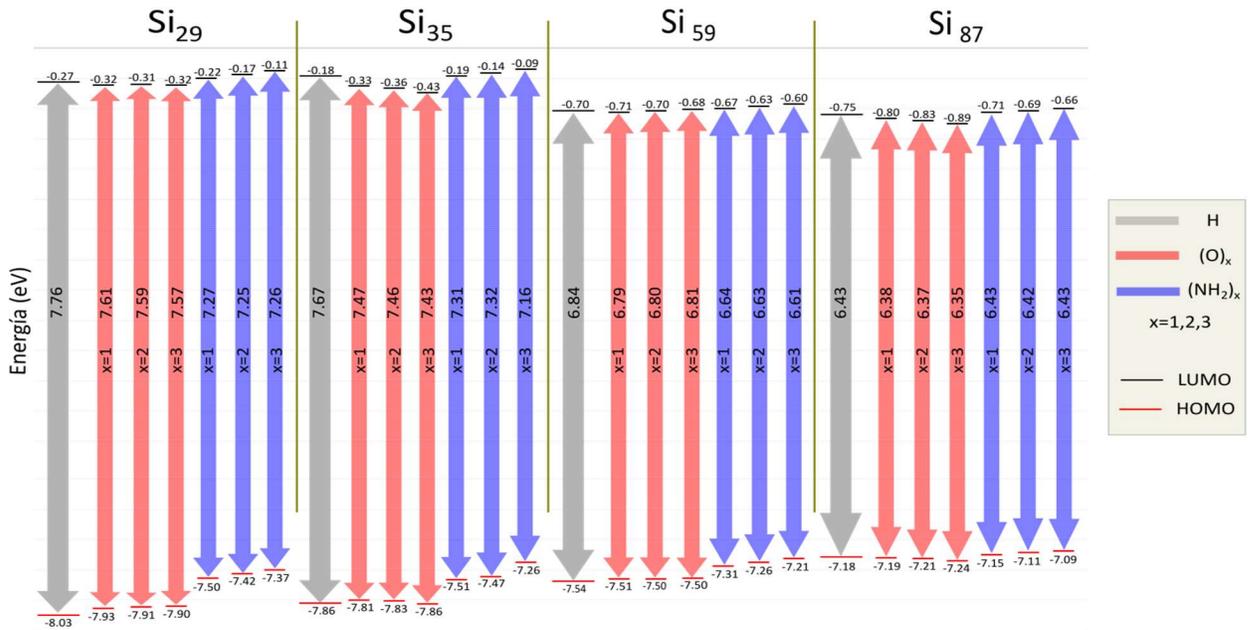


Figura 17. Energías de los estados H-L para todas las nanoestructuras funcionalizadas con oxígeno y nitrógeno. Los resultados son para el caso CAM-B3LYP.

Con base en los resultados mostrados el efecto de funcionalizar la superficie de las nanoestructuras de silicio es la modificación de la estructura electrónica en las fronteras de los estados donde ocurren las transiciones electrónicas. La funcionalización implica estados energéticos que participan en las transiciones electrónicas que no se tendrían con una pasivación total de hidrógeno. Es posible que sea necesario lograr una mayor cobertura en la funcionalización de las superficies para ver los efectos de la presencia de átomos de oxígeno y nitrógeno, especialmente para las estructuras de mayor tamaño.

Comparar estos resultados con resultados experimentales resulta difícil ya que los resultados experimentales suelen ser una combinación de varias señales que contribuyen a las propiedades observables de la estructura electrónicas [23,114]. Para este equipo no ha sido posible hacer una comparación justa del efecto de los estados superficiales entre resultados teóricos y experimentales.

Resultados Experimentales

Los resultados experimentales consisten en la caracterización de las películas de p-Si sintetizadas en este trabajo. En esta sección analizaremos cada una de las tres pruebas de caracterización que se les hicieron a todas las películas y de las cuales se obtienen los parámetros promedio representativos de nuestro material.

Fotoluminiscencia

La primera caracterización es la propiedad de emisión de las películas de p-Si luminiscente. La figura 18 muestra el espectro de fotoluminiscencia representativo de las películas sintetizadas. La medición se realizó el mismo día de la síntesis. Esta caracterización indica que los fotones detectados por el equipo tienen una energía que va desde 1.45 eV (850 nm) hasta 2.48 eV (500 nm) con un máximo de emisión de 1.78 eV (696 nm). Esta dispersión de energía de emisión se caracteriza por el parámetro “ancho a media altura” (FWHM) que en este caso es de 170 nm.

En un modelo de emisión por confinamiento cuántico, esta caracterización de fotoluminiscencia debe asociar las energías de emisión a la distribución de tamaños de nanocrystal presente en las películas, debido a que en el modelo la energía de emisión es función de los tamaños de los nanocristales que emiten.

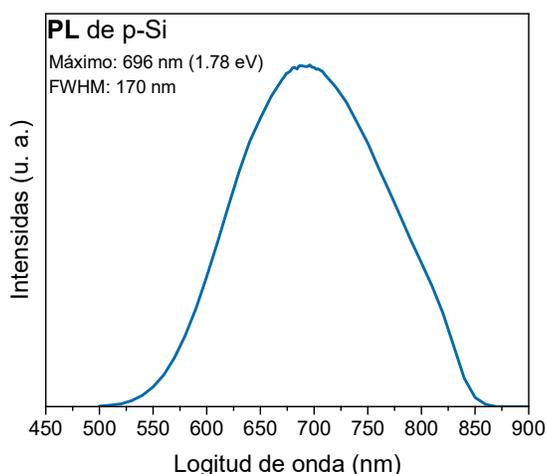


Figura 18. Espectro de emisión de fotoluminiscencia característico de las películas de p-Si sintetizadas.

Microscopía electrónica

Esta caracterización nos permite observar la nanoestructura de las películas de p-Si luminiscente. Estas imágenes son necesarias para poder determinar el tamaño de los nanocristales de silicio presentes en las muestras. Esto se logra midiendo los espesores de pared que se aprecian en las imágenes tomadas a cada película.

La figura 19a es una imagen tomada por SEM de una vista frontal de una película representativa de p-Si luminiscente. La figura 19b muestra un histograma de la distribución de tamaños de nanocristales presentes en las películas, las mediciones indican que se tiene un valor promedio de espesor de pared de 5.4 nm con una distribución de ± 0.5 nm.

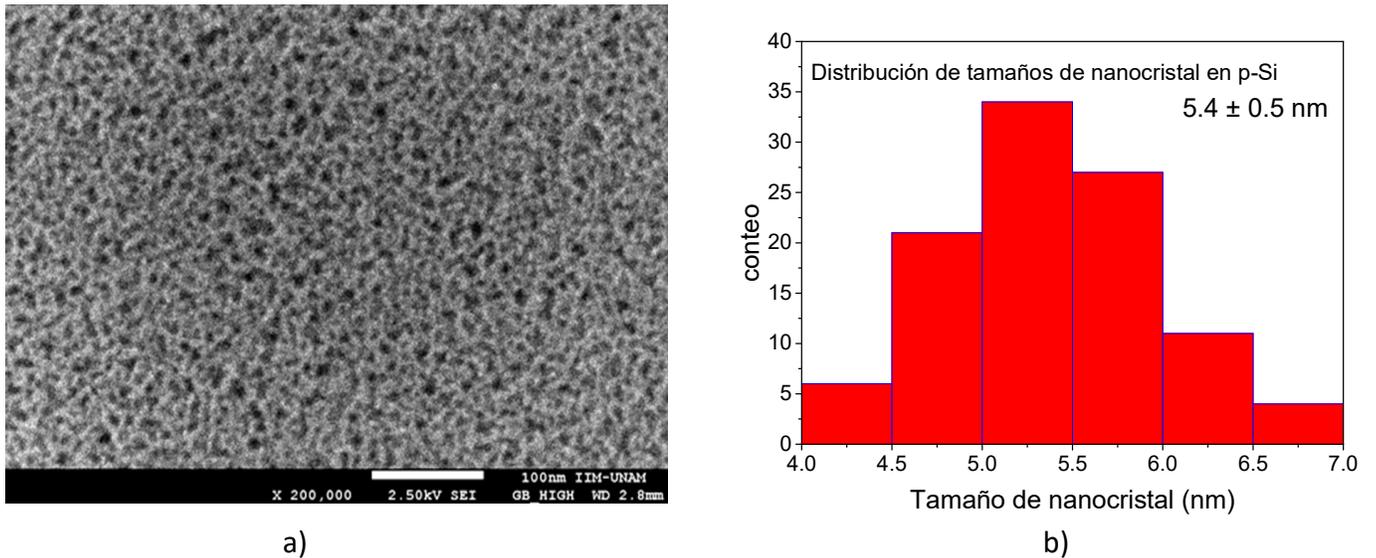


Figura 19. Se muestra a) imagen de vista frontal por SEM de película de p-Si luminiscente y b) un histograma de distribución de tamaños de nanocrystal de las películas.

Estos resultados de SEM junto con los de PL nos permiten establecer la relación energía-tamaño necesaria para establecer el efecto del confinamiento cuántico.

Espectroscopia Infrarroja

La figura 20 muestra un espectro representativo de transmisión de espectroscopia infrarroja de una muestra de p-Si luminiscente. Las mediciones de espectroscopia infrarroja revelan la invariable presencia de enlaces Si-H_x (x=1,2,3) y del enlace Si-O en su forma de Si-O-Si. También se pueden apreciar enlaces Si-C y enlaces relacionados con -OH y -CH_x.

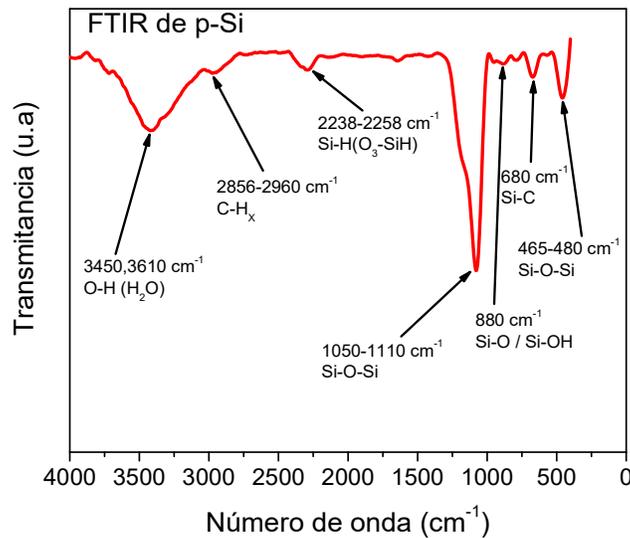


Figura 20. Enlaces presentes en las películas de p-Si luminiscente por FTIR.

La presencia de hidrógeno es la terminación superficial que se esperaría de la nanoestructura recién sintetizada por la composición química del electrolito. La presencia de carbono se atribuye al carbono del etanol del electrolito y/o a la contaminación de la muestra por entrar en contacto con especies de carbono en la atmósfera. Cuando la muestra entra en contacto con el aire inicia una oxidación espontanea que estuvo presente en todas las muestras.

Contrastando los Resultados

Esta sección pretende comparar los resultados teóricos con resultados experimentales obtenidos en este proyecto. También se utilizarán datos de otros trabajos reportados en la literatura.

La Tabla 3 presenta una comparación entre los valores de absorción y emisión de algunas nanoestructuras reportadas en la literatura y los valores calculados a partir de las ecuaciones 22-25. Hay que señalar que la Tabla 3 incluye exclusivamente las energías calculadas por confinamiento cuántico y es debido a esto que para hacer la comparación con estructuras reales hay que seleccionar aquellas a las que se le atribuya la absorción o la emisión solo por este mecanismo. En términos generales se seleccionaron estructuras que se reporten pasivadas principalmente por hidrógeno.

La Tabla 3 muestra una excelente predicción por parte de las ecuaciones obtenidas para el caso PBE, es decir, las ecuaciones 25 y 26. No obstante las ecuaciones correspondientes a CAM-B3LYP (ecuaciones 27 y 28) están muy lejos de los valores reportados en la literatura. Las películas de p-Si luminiscente sintetizadas en este proyecto de investigación tienen un pico de emisión de 1.78 eV con tamaños promedio de nanocrystal de 5.4 nm. De acuerdo a la ecuación 6, que permite extrapolar el dato de energía de emisión para el caso PBE, la energía predicha es de 1.76 eV para ese mismo valor de tamaño. Lo anterior constituye una excelente predicción por parte del modelo correspondiente al funcional PBE teniendo un error en la predicción de solo 1.1%. Este hecho constituye uno de los principales logros de este proyecto de investigación, estos resultado han sido publicados en la revista *Materials Letters* [115].

Tabla 3. Comparación entre algunos valores experimentales de energía de absorción y emisión de nanoestructuras de Si y los valores calculados por la metodología del presente trabajo.

Tipo de nanoestructura	Abs/Emi	Tamaño (nm)	Experimental (eV)	PBE 6-31G ^b (eqs. 4 y 5)	CAM-B3LYP 6-31G ^b (eqs. 6 y 7)	REF
nc-Si	Emisión	3.46±0.63	2.03^a	2.07	3.65	[14]
nc-Si:H	Absorción	~2.2	~ 2.50	2.47	4.08	[19]
nc-Si:H	Absorción	~3.0	~ 2.05	2.05	3.72	[19]
p-Si	Emisión	5.4±0.5	1.78^a	1.76	3.35	[^c]
p-Si	Absorción	1.9	2.6	2.70	4.27	[20]
nc-Si	Absorción	2.9	2.11	2.09	3.75	[21]
nc-Si	Emisión	2.8	~ 2.25	2.23	3.81	[37]
nc-Si	Emisión	3.2±0.5	2.10	2.13	3.71	[35]

^a Máximo de PL reportado.

^b Los valores de energía están en eV.

^c Este trabajo.

La virgulilla (~) indica que los valores se obtuvieron de gráficas.

Un último esfuerzo por probar el nivel predictivo de los resultados teóricos se observa en la figura 15 donde se presenta el espectro de emisión experimental de las películas de p-Si luminiscente sintetizadas en este trabajo y los espectros de emisión calculados para una nanoestructura de 5.4 nm.

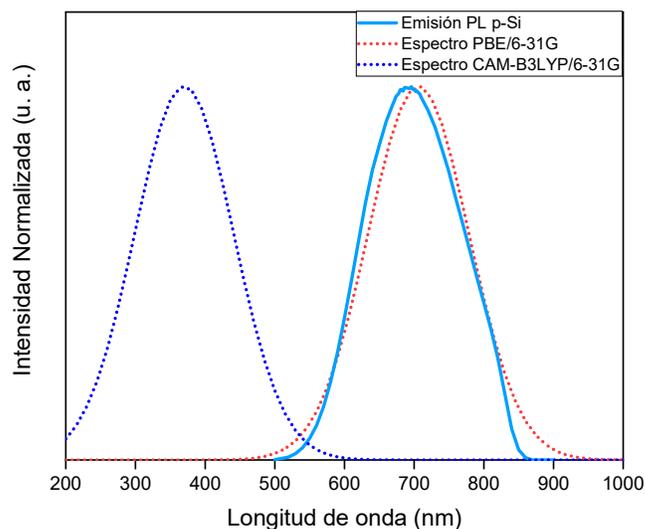


Figura 21. Comparación entre espectros calculados por PBE y CAM-B3LYP y el espectro experimental de emisión de p-Si luminiscente.

Es evidente que el funcional PBE predice con mucha precisión el máximo de emisión de las películas de p-Si sintetizadas. El funcional CAM-B3LYP predice un pico de emisión de 3.35 eV, muy alejado del 1.78 eV del pico de emisión experimental.

Es difícil dar una respuesta certera de por qué el funcional PBE da mejores resultados que CAM-B3LYP sin realizar un estudio que tenga por objetivo conocer la causa de la diferencia de resultados. No obstante, se puede mencionar que quizá la respuesta se encuentre en la optimización de parámetros del funcional CAM-B3LYP. Este funcional tiene parámetros (α , β y μ , ver ecuación 17) que se obtienen de ajustes semiempíricos que se pueden optimizar dependiendo del tipo de átomos presentes en el sistema y sus interacciones específicas [116-117]. En este trabajo no se realizó la optimización de parámetros y se trabajó con los valores que tiene la paquetería Gaussian 16 por defecto para este funcional. Otra pista se puede hallar en el hecho de que la base 6-31G no incluye efectos de polarización que

podrían optimizar el desempeño de CAM-B3LYP pues este funcional fue creado para tomar en cuenta este efecto [105-106].

Conclusiones

A partir de que se ha logrado obtener energías de absorción y emisión de nanoestructuras de silicio (p-Si y Si-QDs) a través de cálculos de estructura electrónica por TD-DFT utilizando los modelos químicos (PBE/6-31G y CAM-B3LYP/6-31G), se pueden presentar las siguientes conclusiones:

- Se ha demostrado que modelar p-Si luminiscente como un arreglo de diferentes configuraciones de Si-QDs es adecuada para obtener resultados de estructura electrónica que tienen gran similitud con resultados experimentales.
- Se logró identificar el efecto de confinamiento cuántico para la absorción y la emisión de las nanoestructuras. Se encontró que la estructura electrónica es fuertemente dependiente del tamaño y que ambos funcionales empleados predicen las mismas tendencias, pero son cuantitativa y significativamente diferentes en los valores que predice cada uno.

De acuerdo con los cálculos obtenidos para confinamiento cuántico, la alta simetría en nanoestructuras de silicio conlleva una alta degeneración en los estados energéticos. Las implicaciones de este hecho son que materiales que tengan nanoestructuras con mayor simetría pueden tener energías de absorción o de emisión muy diferentes a los esperados de acuerdo a su tamaño. Otra implicación de este hecho es que el método de síntesis de nanoestructuras de silicio puede influir en las propiedades optoelectrónicas por el hecho de que un método puede producir estructuras más simétricas que otros.

- Se determinaron ecuaciones de tendencia de energías de absorción y de emisión en función del tamaño de las nanoestructuras para ambos funcionales. Se compararon los valores de energías de absorción y de emisión de los resultados teóricos y experimentales obtenidos y otros de la literatura. Se puede concluir que para este tipo de estructuras el funcional PBE con la base 6-31G da resultados muy precisos para predecir dichos valores teniendo errores por debajo del 3.8%. El funcional CAM-B3LYP no logra este nivel de precisión y maneja errores de

predicción de al menos el 60% con respecto a los valores experimentales de referencia.

- Se logró identificar que el efecto de la presencia de átomos de oxígeno (Si-O-Si) y nitrógeno (Si-NH₂) enlazados en la superficie de las nanoestructuras conllevan una reducción en las energías de absorción y emisión, siendo esta reducción más significativa para el caso de nitrógeno. El efecto de la funcionalización es mayor para estructuras de menor tamaño. No se aprecia un efecto significativo al agregar dos o tres átomos adicionales a la superficie. Los átomos enlazados modifican la estructura electrónica en las fronteras energéticas donde se llevan a cabo los fenómenos de absorción y emisión, es decir, estos átomos introducen estados que afectan las magnitudes de las transiciones electrónicas. Ambos funcionales predicen de manera cualitativa los mismos resultados, pero, nuevamente, se diferencian significativamente por los valores de energía que predice cada uno.
- Se lograron sintetizar películas de p-Si luminiscente con pico de emisión promedio de 1.78 eV, tamaños promedio de nanocrystal de 5.4 nm y composición química superficial con enlaces principalmente del tipo Si-O-Si y Si-H_x (x=1,2,3).

Perspectivas a futuro

- 1) La oxidación de nanoestructuras de silicio es inevitable cuando estas se exponen al aire. Las propiedades optoelectrónicas que medimos necesariamente incluyen el efecto de la fase oxidada en el nanocristal. Se propone evaluar las propiedades de nanoestructuras con oxidación gradual hasta llegar a una fase totalmente oxidada tomando en cuenta los defectos característicos de las fases de SiO_2 que podrían aportar al efecto de emisión. Se esperaría que la brecha energética crezca en lugar de disminuir.
- 2) Existen muchos reportes de funcionalización de nanoestructuras con moléculas orgánicas que permiten un gran control de las propiedades optoelectrónicas [22,31,35,38,47,57]. Se propone funcionalizar nanoestructuras de silicio con este tipo de moléculas y evaluar el nivel de predicción del modelo utilizado en este trabajo.
- 3) Con base en los resultados presentados, se identificó que la simetría de las nanoestructuras está relacionada con un alto nivel de degeneración. Se propone estudiar el efecto de la forma y la simetría de nanoestructuras de silicio a través de cálculos TD-DFT poniendo especial énfasis en la degeneración de los estados energéticos.

Bibliografía

- [1] H. Geng, *Semiconductor Manufacturing Handbook*, 2nd ed. Palo Alto, California, 2018.
- [2] Y. Guo, Q. Wang, Y. Kawazoe, and P. Jena, "A New Silicon Phase with Direct Band Gap and Novel Optoelectronic Properties," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1038/srep14342.
- [3] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990, doi: 10.1063/1.103561.
- [4] L. Canham, "Introductory lecture: Origins and applications of efficient visible photoluminescence from silicon-based nanostructures," *Faraday Discuss.*, vol. 222, pp. 10–81, 2020, doi: 10.1039/d0fd00018c.
- [5] S. V. Gaponenko and H. Volkan, *Applied Nanophotonics*, vol. 60, no. 2. 2019.
- [6] H. Luth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, 2015.
- [7] R. Salh, "Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review," *Cryst. Silicon - Prop. Uses*, 2011, doi: 10.5772/22607.
- [8] M. Pérez *et al.*, "Effect of ammonia plasma treatment on the luminescence and stability of porous silicon," *Mater. Lett.*, vol. 216, pp. 277–280, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.01.113.
- [9] M. J. Frisch *et al.*, "Gaussian 16, Revision A.03." 2016.
- [10] C. Candelise, M. Winkler, and R. Gross, "Implications for CdTe and CIGS technologies production costs of indium and tellurium scarcity," *Prog. Photovoltaics*, vol. 20, no. 6, p. 816'831, 2012, doi: 10.1002/pip.2216.
- [11] G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci, and A. Catalano, "The effects of cadmium toxicity," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17, no. 11, pp. 1–24, 2020, doi: 10.3390/ijerph17113782.
- [12] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, "Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 1, pp. 197–200, 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.197.
- [13] V. Le Borgne *et al.*, "Structural and photoluminescence properties of silicon nanowires extracted by means of a centrifugation process from plasma torch synthesized silicon nanopowder," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 28, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa7769.
- [14] G. Ledoux *et al.*, "Photoluminescence Properties of Silicon Nanocrystals as a Function of their Size," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 23, pp. 15942–15951, 2000, doi: 10.1007/978-3-642-33478-8_63.
- [15] Y. Yu *et al.*, "Size-Dependent Photoluminescence Efficiency of Silicon Nanocrystal Quantum Dots," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 41, pp. 23240–23248, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b08054.

- [16] S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, "Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 62, no. 24, pp. 16820–16825, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.16820.
- [17] X. Liu *et al.*, "Optimum Quantum Yield of the Light Emission from 2 to 10 nm Hydrosilylated Silicon Quantum Dots," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 33, no. 1, pp. 44–52, 2016, doi: 10.1002/ppsc.201500148.
- [18] W. Bludau and A. Onton, "Temperature dependence of the band gap of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 1846–1848, Jun. 1974, doi: 10.1063/1.1663501.
- [19] S. Furukawa and M. Tatsuuro, "Quantum Size Effects on the Optical Band Gap of Microcrystalline Si:H," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 8, pp. 5726–5729, 1988.
- [20] Q. Zhang and S. C. Bayliss, "The correlation of dimensionality with emitted wavelength and ordering of freshly produced porous silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 3, pp. 1351–1356, 1996, doi: 10.1063/1.361032.
- [21] G. Belomoin *et al.*, "Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 5, pp. 841–843, 2002, doi: 10.1063/1.1435802.
- [22] K. Dohnalová *et al.*, "Surface brightens up Si quantum dots: Direct bandgap-like size-tunable emission," *Light Sci. Appl.*, vol. 2, no. JANUARY, 2013, doi: 10.1038/lsa.2013.3.
- [23] M. B. De La Mora, J. Bornacelli, R. Nava, R. Zanella, and J. A. Reyes-Esqueda, "Porous silicon photoluminescence modification by colloidal gold nanoparticles: Plasmonic, surface and porosity roles," *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 247–255, 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.09.053.
- [24] M. Fujii, R. Fujii, M. Takada, and H. Sugimoto, "Silicon Quantum Dot Supraparticles for Fluorescence Bioimaging," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 6099–6107, 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c01295.
- [25] A. Uhlir, "Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 35, no. 2, pp. 333–347, 1956, doi: 10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x.
- [26] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, "An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon," *J. Cryst. Growth*, vol. 73, no. 3, pp. 622–636, 1985, doi: 10.1016/0022-0248(85)90029-6.
- [27] L. G. Earwaker, J. P. G. Farr, P. E. Grzeszczyk, I. Sturland, and J. M. Keen, "Analysis of porous silicon," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 9, no. 3, pp. 317–320, 1985, doi: 10.1016/0168-583X(85)90757-8.
- [28] G. Bomchil, A. Halimaoui, and R. Herino, "Porous silicon: The material and its applications to SOI technologies," *Microelectron. Eng.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 293–310, 1988, doi: 10.1016/0167-9317(88)90022-6.
- [29] R. L. Smith, S. F. Chuang, and S. D. Collins, "A theoretical model of the formation morphologies of porous silicon," *J. Electron. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 533–541, 1988, doi: 10.1007/BF02652104.
- [30] V. Lehmann and U. Gösele, "Porous silicon formation: A quantum wire effect," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 8, pp. 856–858, 1991, doi: 10.1063/1.104512.

- [31] G. Hu *et al.*, "Synthesis of Silicon Quantum Dots with Highly Efficient Full-Band UV Absorption and Their Applications in Antiyellowing and Resistance of Photodegradation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b20138.
- [32] M. A. Butturi *et al.*, "Effects of ageing on porous silicon photoluminescence: correlation with FTIR and UV-VIS spectra," *Solid State Commun.*, vol. 101, no. 1, pp. 11–16, 1997, doi: 10.1016/S0038-1098(96)00539-X.
- [33] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, "Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–126, 2000, doi: 10.1016/S0167-5729(99)00012-6.
- [34] D. A. Eckhoff, J. D. B. Sutin, R. M. Clegg, E. Gratton, E. V. Rogozhina, and P. V. Braun, "Optical characterization of ultrasmall Si nanoparticles prepared through electrochemical dispersion of bulk Si," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 42, pp. 19786–19797, 2005, doi: 10.1021/jp052214e.
- [35] M. Dasog, G. B. De Los Reyes, L. V. Titova, F. A. Hegmann, and J. G. C. Veinot, "Size vs Surface: Tuning the Photoluminescence of Freestanding Silicon Nanocrystals Across the Visible Spectrum via Surface Groups," *ACS Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9636–9648, 2014, doi: 10.1021/nn504109a.
- [36] A. Dutt, Y. Matsumoto, G. Santana-Rodríguez, E. Ramos, B. M. Monroy, and J. Santoyo Salazar, "Surface chemistry and density distribution influence on visible luminescence of silicon quantum dots: An experimental and theoretical approach," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 2, pp. 1526–1535, 2017, doi: 10.1039/c6cp07398k.
- [37] Q. Li *et al.*, "Silicon Nanoparticles with Surface Nitrogen: 90% Quantum Yield with Narrow Luminescence Bandwidth and the Ligand Structure Based Energy Law," *ACS Nano*, vol. 10, no. 9, pp. 8385–8393, 2016, doi: 10.1021/acs.nano.6b03113.
- [38] D. T. Yan and N. G. Galkin, "On the mechanism of luminescence from porous silicon nanostructures," *Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk.)*, vol. 119, no. 5, pp. 766–769, 2015, doi: 10.1134/S0030400X15110272.
- [39] F. Sangghaleh, I. Sychugov, Z. Yang, J. G. C. Veinot, and J. Linnros, "Near-Unity Internal Quantum Efficiency of Luminescent Silicon Nanocrystals with Ligand Passivation," *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7097–7104, 2015, doi: 10.1021/acs.nano.5b01717.
- [40] A. O. Belorus, Y. M. Spivak, A. I. Pastukhov, V. A. Moshnikov, and V. L. Koshevoi, "Study of luminescent and morphological properties of porous silicon matrix obtained by photoelectrochemical etching," *Proc. 2019 IEEE Conf. Russ. Young Res. Electr. Electron. Eng. ElConRus 2019*, pp. 765–767, 2019, doi: 10.1109/ElConRus.2019.8657184.
- [41] B. Bessaïs *et al.*, "Morphological changes in porous silicon nanostructures: Non-conventional photoluminescence shifts and correlation with optical absorption," *J. Lumin.*, vol. 90, no. 3, pp. 101–109, 2000, doi: 10.1016/S0022-2313(99)00617-1.
- [42] G. Mauckner, K. Thonke, and R. Sauer, "Dynamics of the degradation by photo-oxidation of porous silicon: FTPL and FTIR absorption study," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 5, no. 1, 1993, doi: 10.1088/0953-8984/5/1/002.
- [43] M. B. Gongalsky *et al.*, "Formation of Si/SiO₂ luminescent quantum dots from mesoporous

silicon by sodium tetraborate/citric acid oxidation treatment," *Front. Chem.*, vol. 7, no. MAR, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00165.

- [44] I. Solomon, K. Rerbal, J. N. Chazalviel, F. Ozanam, and R. Corts, "Intense photoluminescence of thin films of porous hydrogenated microcrystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 8, 2008, doi: 10.1063/1.2909914.
- [45] K. Herynková, E. Podkorytov, M. Šlechta, O. Cibulka, J. Leitner, and I. Pelant, "Colloidal solutions of luminescent porous silicon clusters with different cluster sizes," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-478.
- [46] A. Rodríguez-Gómez, A. García-Valenzuela, E. Haro-Poniatowski, and J. C. Alonso-Huitrón, "Effect of thickness on the photoluminescence of silicon quantum dots embedded in silicon nitride films," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 23, 2013, doi: 10.1063/1.4811361.
- [47] K. Kůsová *et al.*, "Brightly luminescent organically capped silicon nanocrystals fabricated at room temperature and atmospheric pressure," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4495–4504, 2010, doi: 10.1021/nn1005182.
- [48] B. Gelloz, "Photoluminescence of Porous Silicon," in *Handbook of Porous Silicon*, 2nd ed., L. Canham, Ed. 2018, pp. 449–462.
- [49] B. Gelloz, F. B. Juangsa, T. Nozaki, K. Asaka, N. Koshida, and L. Jin, "Si/SiO₂ core/shell luminescent silicon nanocrystals and porous silicon powders with high quantum yield, long lifetime, and good stability," *Front. Phys.*, vol. 7, no. APR, pp. 1–7, 2019, doi: 10.3389/fphy.2019.00047.
- [50] A. H. Al-Hamdani, M. Qasim, K. S. Rida, and A. Kadhim, "Enhancement of Solar Cell Performance Based On Porous Silicon," *J. Nanosci. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 73–75, 2016.
- [51] G. Shi and E. Kioupakis, "Electronic and optical properties of nanoporous silicon for solar-cell applications," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 2, pp. 208–215, 2015, doi: 10.1021/ph5002999.
- [52] S. K. Ghoshal, M. R. Sahar, R. Arifin, M. S. Rohani, and K. Hamzah, "Surface States and Band Gap Correlation in Silicon Nanoclusters," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1107, pp. 308–313, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1107.308.
- [53] J. M. Reynard, N. S. Van Gorder, and F. V. Bright, "Origin of Analyte-Induced Porous Silicon Photoluminescence Quenching," *Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 9, pp. 2136–2145, 2017, doi: 10.1177/0003702817696092.
- [54] C. Meier, A. Gondorf, S. Lüttjohann, A. Lorke, and H. Wiggers, "Silicon nanoparticles: Absorption, emission, and the nature of the electronic bandgap," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 10, 2007, doi: 10.1063/1.2720095.
- [55] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, 4th editio. Springer, 2016.
- [56] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, and F. Koch, "Breakdown of the k-Conservation Rule in Si Nanocrystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 13, pp. 2803–2806, 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.2803.
- [57] K. Dohnalová, T. Gregorkiewicz, and K. Kůsová, "Silicon quantum dots: Surface matters," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 17, 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/17/173201.

- [58] R. Sinelnikov, M. Dasog, J. Beamish, A. Meldrum, and J. G. C. Veinot, "Revisiting an Ongoing Debate: What Role Do Surface Groups Play in Silicon Nanocrystal Photoluminescence?," *ACS Photonics*, vol. 4, no. 8, pp. 1920–1929, 2017, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b00102.
- [59] E. R. Landa Loustau, J. A. del Río, J. Tagüeña-Martínez, L. E. Sansores, and R. Nava, "Ab initio simulations of p-type porous silicon nanostructures," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1186/2193-8865-3-21.
- [60] L. S. Monastyrskii, Y. V. Boyko, B. S. Sokolovskii, and V. Y. Potashnyk, "Electronic Structure of Silicon Nanowires Matrix from Ab Initio Calculations," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–4, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1238-7.
- [61] Y. Bonder and C. Wang, "A first-principles model of birefringent porous silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 4, 2006, doi: 10.1063/1.2335669.
- [62] M. Nolan, S. O'Callaghan, G. Fagas, J. C. Greer, and T. Frauenheim, "Silicon nanowire band gap modification," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 34–38, 2007, doi: 10.1021/nl061888d.
- [63] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, and G. Galli, "Surface control of optical properties in silicon nanoclusters," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 14, pp. 6721–6729, 2002, doi: 10.1063/1.1504707.
- [64] H. Lachenani, A. Larabi, and N. Gabouze, "Study of Structural, Electronic and Vibrational Properties of Porous Silicon with Different Porosity," *Silicon*, vol. 11, no. 5, pp. 2505–2515, 2019, doi: 10.1007/s12633-019-00137-1.
- [65] L. Dal Negro *et al.*, "Light-emitting silicon nanocrystals and photonic structures in silicon nitride," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 12, no. 6, pp. 1628–1635, 2006, doi: 10.1109/JSTQE.2006.883138.
- [66] E. Luppi *et al.*, "Excitons in silicon nanocrystallites: The nature of luminescence," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.033303.
- [67] E. Ramos, B. M. Monroy, J. C. Alonso, L. E. Sansores, R. Salcedo, and A. Martínez, "Theoretical study of the electronic properties of silicon nanocrystals partially passivated with Cl and F," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 6, pp. 3988–3994, 2012, doi: 10.1021/jp212013a.
- [68] B. C. Wang, Y. M. Chou, J. P. Deng, and Y. T. Dung, "Structural and optical properties of passivated silicon nanoclusters with different shapes: A theoretical investigation," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 28, pp. 6351–6357, 2008, doi: 10.1021/jp8006975.
- [69] S. Ossicini, I. Marri, M. Amato, M. Palumbo, E. Canadell, and R. Rurali, "Ab initio studies of the optoelectronic structure of undoped and doped silicon nanocrystals and nanowires: The role of size, passivation, symmetry and phase," *Faraday Discuss.*, vol. 222, pp. 217–239, 2020, doi: 10.1039/c9fd00085b.
- [70] R. Guerra and S. Ossicini, "High luminescence in small Si/SiO₂ nanocrystals: A theoretical study," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 24, pp. 1–6, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.245307.
- [71] S. Nazemi, E. A. Soleimani, M. Pourfath, and H. Kosina, "The Role of Surface Termination

Geometry on the Ground-State and Optical Properties of Silicon Nano-Crystals : A Density Functional Theory Study,” pp. 333–336, 2015.

- [72] L. P. Lopez *et al.*, “Structural and optical characterization of electrochemically etched porous silicon,” *Philipp. J. Sci.*, vol. 145, no. 1, pp. 9–15, 2016.
- [73] D. T. Ngo *et al.*, “Highly porous coral-like silicon particles synthesized by an ultra-simple thermal-reduction method,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 6, pp. 2834–2846, 2018, doi: 10.1039/c7ta09042k.
- [74] S. Grimme, “Real Space Ab Initio Calculations of Excitation Energies in Small,” pp. 317–332, 2005.
- [75] E. Runge and E. K. U. Gross, “Density-Functional Theory fo Time-Dependent Systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 1, pp. 529–532, 1984, doi: 10.1103/PhysRevA.34.529.
- [76] J. Tagüeña-Martínez and C. Wang, “Electronic Band Structure in Porous Silicon,” in *Handbook of Porous Silicon*, 2nd ed., 2018, pp. 729–738.
- [77] M. Cruz, L. A. Pérez, and C. Wang, “Ab-initio and tight-binding studies of porous Si and Ge,” *Rev. Mex. Fis.*, vol. 53, no. 7, pp. 225–228, 2007.
- [78] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, and T. J. Lee, “A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 21–29, 1994, doi: 10.1016/0009-2614(94)00070-0.
- [79] K. Hirao, “State-specific multireference Møller-Plesset perturbation treatment for singlet and triplet excited states, ionized states and electron attached states of H₂O,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 201, no. 1–4, pp. 59–66, 1993, doi: 10.1016/0009-2614(93)85034-L.
- [80] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, “Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 256, no. 4–5, pp. 454–464, 1996, doi: 10.1016/0009-2614(96)00440-X.
- [81] M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, and E. K. U. Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory*. 2006.
- [82] C. S. Garoufalis, A. D. Zdetsis, and S. Grimme, “High level Ab initio calculations of the optical gap of small silicon quantum dots,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 27, pp. 276402-1-276402–4, 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.276402.
- [83] M. A. Zwijnenburg, A. A. Sokol, C. Sousa, and S. T. Bromley, “The effect of local environment on photoluminescence: A time-dependent density functional theory study of silanone groups on the surface of silica nanostructures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 3, 2009, doi: 10.1063/1.3155083.
- [84] D. A. Dixon and J. L. Gole, “Time-dependent density functional theory predictions of the vertical excitation energies of silanones as models for the excitation process in porous silicon,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 31, pp. 14830–14835, 2005, doi: 10.1021/jp050538x.
- [85] C. Adamo and D. Jacquemin, “The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 3, pp. 845–856, 2013, doi: 10.1039/c2cs35394f.

- [86] A. D. Laurent, C. Adamo, and D. Jacquemin, "Dye chemistry with time-dependent density functional theory," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 28, pp. 14334–14356, 2014, doi: 10.1039/c3cp55336a.
- [87] S. Niaz and A. D. Zdetsis, "Comprehensive Ab Initio Study of Electronic, Optical, and Cohesive Properties of Silicon Quantum Dots of Various Morphologies and Sizes up to Infinity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 20, pp. 11288–11298, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b02955.
- [88] O. Lehtonen and D. Sundholm, "Density-functional studies of excited states of silicon nanoclusters," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 8, pp. 27–29, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.085424.
- [89] S. Chopra and B. Rai, "DFT/TDDFT study of electronic and optical properties of Surface-passivated Silicon nanocrystals, Sin (n = 20, 24, 26 and 28)," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 195–203, 2015, doi: 10.1007/s40097-015-0150-5.
- [90] M. M. A. Anas and G. Gopir, "Electronic and Optical Properties of Small Hydrogenated Silicon Quantum Dots Using Time-Dependent Density Functional Theory," *J. Nanomater.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/481087.
- [91] D. Sundholm, "First principles calculations of the absorption spectrum of Si 29H36," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 6, pp. 847–849, 2003, doi: 10.1021/nl034189z.
- [92] X. Y. Liu, X. Y. Xie, W. H. Fang, and G. Cui, "Photoinduced relaxation dynamics of nitrogen-capped silicon nanoclusters: a TD-DFT study," *Mol. Phys.*, vol. 116, no. 7–8, pp. 869–884, 2018, doi: 10.1080/00268976.2018.1433335.
- [93] W. Qin *et al.*, "Theoretical study on the structures and optical absorption of Si172 nanoclusters," *Nanoscale*, vol. 7, no. 34, pp. 14444–14451, 2015, doi: 10.1039/c5nr03408f.
- [94] L. Z. Zhao, W. C. Lu, W. Qin, Q. J. Zang, K. M. Ho, and C. Z. Wang, "Theoretical Prediction of Si2-Si33 Absorption Spectra," *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, no. 34, pp. 6388–6397, 2017, doi: 10.1021/acs.jpca.7b04881.
- [95] W. M. I. Hassan, M. P. Anantram, R. Nekovei, M. M. Khader, and A. Verma, "Tailoring optical absorption in silicon nanostructures from UV to visible light: A TDDFT study," *Sol. Energy*, vol. 126, pp. 44–52, 2016, doi: 10.1016/j.solener.2015.11.030.
- [96] L. Koponen, L. O. Tunturivuori, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, "Effect of the surrounding oxide on the photoabsorption spectra of Si nanocrystals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 23, pp. 1–6, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.235332.
- [97] M. Fox and G. F. Bertsch, "Optical Properties of Solids," *Am. J. Phys.*, vol. 70, no. 12, pp. 1269–1270, 2002, doi: 10.1119/1.1691372.
- [98] W. Shockley, "On the surface states associated with a periodic potential," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 4, pp. 317–323, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.317.
- [99] F. Forstmann, "The concepts of surface states," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 42, no. 1–4, pp. 21–31, 1993, doi: 10.1016/0079-6816(93)90055-Z.
- [100] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. 864–871, 1964, doi: 10.1007/BF01198136.

- [101] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980, doi: 10.1139/p80-159.
- [102] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [103] C. Lee, W. Yang, and R. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [104] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [105] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao, "A long-range-corrected time-dependent density functional theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 18, pp. 8425–8433, 2004, doi: 10.1063/1.1688752.
- [106] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, "A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, no. 1–3, pp. 51–57, 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
- [107] V. P. Gupta, *Principles and Applications of Quantum Chemistry*. 2016.
- [108] D. Jacquemin, A. Planchat, C. Adamo, and B. Mennucci, "TDDFT Assessment of Functionals for Optical 0-0 Transitions in Solvated Dyes," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 8, no. 7, pp. 2359–2372, 2012, doi: 10.1021/ct300326f.
- [109] A. A. Prokofiev *et al.*, "Direct bandgap optical transitions in Si nanocrystals," *JETP Lett.*, vol. 90, no. 12, pp. 758–762, 2010, doi: 10.1134/S0021364009240059.
- [110] I. J. T. Jensen, A. G. Ulyashin, and O. M. Løvvik, "Direct-to-indirect bandgap transitions in $\langle 110 \rangle$ silicon nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 1, 2016, doi: 10.1063/1.4938063.
- [111] M. L. Connolly, "Computation of molecular volume," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 5, pp. 1118–1124, 1985, doi: 10.1021/ja00291a006.
- [112] A. Bondi, "Van der waals volumes and radii," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 3, pp. 441–451, 1964, doi: 10.1021/j100785a001.
- [113] M. L. Connolly, "Analytical molecular surface calculation," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 16, no. 5, pp. 548–558, 1983, doi: 10.1107/s0021889883010985.
- [114] L. G. Jacobsohn, D. W. Cooke, B. L. Bennett, R. E. Muenchausen, and M. Nastasi, "Effects of thermal annealing and ageing on porous silicon photoluminescence," *Philos. Mag.*, vol. 85, no. 23, pp. 2611–2620, 2005, doi: 10.1080/14786430500155205.
- [115] M. Pérez, E. Ramos, M. B. de la Mora, G. Santana, and A. Dutt, "Absorption and emission of porous silicon based on quantum dots models by TD-DFT: Experimental and theoretical approach," *Mater. Lett.*, vol. 302, no. June, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.130411.
- [116] K. Okuno, Y. Shigeta, R. Kishi, H. Miyasaka, and M. Nakano, "Tuned CAM-B3LYP functional

in the time-dependent density functional theory scheme for excitation energies and properties of diarylethene derivatives," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 235, pp. 29–34, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.03.003.

- [117] M. Li, J. R. Reimers, M. J. Ford, R. Kobayashi, and R. D. Amos, "Accurate prediction of the properties of materials using the CAM-B3LYP density functional," *J. Comput. Chem.*, vol. 42, no. 21, pp. 1486–1497, 2021, doi: 10.1002/jcc.26558.

Anexos

Anexo 1: Ecuaciones de Kohn-Sham DFT

En 1964 Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establecía que a partir de la densidad electrónica $\rho_0(x, y, z)$ de moléculas en su estado basal (no degenerado) se podría determinar la energía del estado basal E_0 , la función de onda Ψ_0 y por ende, otras propiedades electrónicas. Esto lleva a afirmar que la que la energía E_0 de dicho sistema es funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

El operador hamiltoniano para un sistema de n electrones esta dada o por

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_i \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (A1.1)$$

El hamiltoniano de la ecuación A.1 contiene el término de energía cinética de los electrones, el potencial electrostático de atracción entre núcleos y electrones $v(r_i)$ y el potencial de repulsión entre electrones, respectivamente. Considerar la aproximación Born-Oppenheimer implica que los núcleos presenten coordenadas fijas y que solo las coordenadas de los electrones sean variables, esto reduce la dimensión matemática del problema considerablemente. El arreglo fijo de núcleos con carga positiva produce un potencial con el cual interactúan los electrones, a este potencial se le conoce como potencial externo V_{ext} porque tiene un origen ajeno al de los electrones.

Basados en el trabajo de Hohenberg y Kohn, es posible asociar un potencial externo V_{ext} a una densidad electrónica ρ_0 dada. Con esta información es posible construir una expresión de la energía como funcional de la densidad para cualquier sistema multielectrónico.

La expresión de la energía electronica del estado base como funcional de la densidad se puede expresar de la siguiente manera

$$E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (A1.2)$$

El término $\bar{T}[\rho_0]$ es la energía cinética de los electrones, $\bar{V}_{ne}[\rho_0]$ es el potencial de atracción núcleo-electrón y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ es el potencial de repulsión electrónica.

La vía para encontrar la energía del estado base E_0 hace uso del principio variacional, el cual establece que toda energía calculada con una densidad electrónica distinta a la densidad electrónica del estado base ρ_0 será cota superior de energía. Para encontrar la energía a partir únicamente de la densidad electrónica, Kohn y Sham propusieron un método práctico para resolver este problema. Dicho método es exacto en su planteamiento, no obstante, algunas expresiones de contribución a la energía no tienen una forma explícita, concretamente son los efectos de correlación e intercambio que contienen todos los efectos cuánticos de los sistemas. Por lo anterior, es necesario utilizar aproximaciones para determinar estas contribuciones energéticas. Este hecho constituye la principal aproximación del método DFT y su éxito radica en encontrar las aproximaciones más adecuadas para cada caso.

El método de Kohn y Sham considera un sistema de electrones no interactuantes entre ellos pero que experimentan un mismo potencial externo $v_s(r_i)$, el subíndice s indica que es el sistema no interactuante. Dicho potencial debe ser elegido de tal manera que la densidad electrónica de ambos sistemas, interactuante y no interactuante, sea la misma $\rho_s = \rho_0$.

El hamiltoniano del sistema no interactuante, denominado hamiltoniano de Kohn-Sham de un electrón, tiene la siguiente forma

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (A1.3)$$

El siguiente paso es construir, tomando en cuenta el principio de exclusión Pauli, una función de onda del sistema no interactuante del estado basal $\Psi_{s,0}$. Esta función de onda se escribe como un determinante de Slater de spin orbital $\Psi_{s,0} = |u_1, u_2, \dots, u|$ denominada función de onda de Kohn y Sham, adoptando la forma $u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$, donde la parte espacial $\theta_i^{KS}(r_i)$ es función propia del hamiltoniano h_i^{KS} y σ_i es la parte del spin. De esta manera se puede escribir la siguiente ecuación de valores propios

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (A1.4)$$

Donde ε_i^{KS} es la energía del orbital de Kohn-Sham.

Ahora, si se definen las siguientes diferencias entre el sistema real y el no interactuante

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (A1.5)$$

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (A1.6)$$

Se puede escribir la ecuación para la energía como funcional de la densidad de la siguiente manera

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r) dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (A1.7)$$

Los funcionales $\Delta T[\rho]$ y $\Delta V_{ee}[\rho]$ no se conocen. Su suma se define como un nuevo funcional llamado de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$. Este funcional contiene la energía de correlación cinética, la energía de intercambio y la energía de correlación coulombica. La ecuación (A1.7) puede expresarse de la siguiente manera

$$E[\rho] = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1,\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (A1.8)$$

En esta forma de expresar la energía, la contribución $-\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1,\alpha}} dr_1$ es la energía asociada al potencial atractivo y $-\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle$ es la energía cinética del sistema no interactuante.

Lo último que queda por saber es como se trata a la densidad electrónica en este marco teórico. La densidad real debe ser igual a la densidad del sistema no interactuante y esta a su vez se puede obtener de la siguiente relación

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (A1.9)$$

Para obtener la densidad electrónica es necesario conocer los orbitales de Kohn-Sham $u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$ así como el potencial de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$. Los orbitales se obtienen variacionalmente. Se requiere de probar diferentes $\theta_i^{KS}(r_i)$ que satisfagan la siguiente relación de valores propios

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_s(r_i) \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (A1.10)$$

El potencial de intercambio y correlación se expresa como la derivada del funcional de energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad electrónica

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (A1.11)$$

La energía de intercambio y correlación como función de la densidad no se conoce. Para resolver este problema se han desarrollado varios métodos de aproximación para este funcional y así poder conocer el potencial de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$.

Aproximaciones a la energía de intercambio y correlación

Existen varios métodos para encontrar de manera aproximada el funcional $E_{xc}[\rho]$. Se presentan a continuación algunas de estas aproximaciones.

Aproximación local de la densidad (LDA)

Esta aproximación parte de la condición de que la densidad varía extremadamente lenta con la posición, cumpliéndose la condición la energía E_{xc} puede expresarse como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (A1.12)$$

Donde la integral es sobre todo el espacio y $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas de electrones homogéneo y con densidad ρ . Este gas es un sistema hipotético, eléctricamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio.

Derivando la ecuación $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ obtenemos una función de $\epsilon_{XC}(\rho)$ que se descompone en dos partes, una correspondiente al intercambio y la otra a la correlación.

Ahora bien, si se toma en cuenta el mismo modelo de gas uniforme de electrones pero se contempla la diferencia del spin lo que se tiene es la aproximación local de la densidad de spin (LSDA). En esta aproximación la densidad electrónica se separa según el spin en α y β . Como resultado la energía de correlación e intercambio se expresa como función de dos densidades $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$.

Corrección por gradiente

Las aproximaciones locales de la densidad parten de la idea de que la densidad varía muy poco con la posición. Si se contempla que esta variación es importante las aproximaciones anteriores pueden corregirse para ser más precisas. Esto recibe el nombre de corrección por gradiente generalizado (GGA). En esta nueva aproximación se contempla el gradiente de la densidad, por ejemplo

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) dr \quad (A1.13)$$

Usualmente E_{XC}^{GGA} se divide en dos partes: la correspondiente a la correlación y la correspondiente al intercambio

$$E_{XC}^{GGA} = E_C^{GGA} + E_X^{GGA} \quad (A1.14)$$

Se han desarrollado muchas aproximaciones a estos funcionales de correlación e intercambio corregidos por el gradiente. Algunos de los funcionales de intercambio corregidos por gradientes más utilizados son Perdew y Wang (PW86), Becke (B88), Perdew y Wang (PW91). Para el caso de funcionales de correlación encontramos los de Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew (P86), Perdew-Wang (PW91) y Becke (B96) entre otros.

Un funcional de intercambio puede ser combinado con un funcional de correlación. Estos nuevos funcionales reciben el nombre de funcionales híbridos. Por ejemplo, el funcional B3LYP utiliza en funcional de intercambio B88 y el funcional de correlación LYP, el número 3 se debe a que hay tres coeficientes que definen el tipo de combinación. Otro ejemplo

relevante es el funcional híbrido PBE, conocido también como PBE0, este funcional usa un 25% de intercambio exacto y 75% de intercambio DFT.

A la hora de elegir el funcional para describir sistema es importante conocer cómo se comporta matemáticamente el funcional para describir las propiedades. La parte no coulombica de algunos funcionales de intercambio decrecen muy rápido y suelen ser muy imprecisos en distancias largas volviéndolos insuficientes para modelar procesos como excitaciones electrónicas a orbitales mayores. Algunos funcionales corregidos de largo alcance son LC-wHPBE, CAM-B3LYP que utiliza el método de atenuación coulombica (CAM) y wB97XD.

Anexo 2: Ecuaciones de Kohn-Sham TD-DFT

Como en DFT, para resolver el problema dependiente del tiempo también se hace uso de la aproximación de partículas no interactuantes de Kohn y Sham sujetas a un potencial externo $v_{KS}(r, t)$. Este potencial es único y se elige de tal manera que la densidad del sistema no interactuante sea igual a la densidad del sistema interactuantes. La ecuación de KS para el caso dependiente del tiempo es la ecuación A2.1.

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(r, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(r, t) \right] \varphi_i(r, t) \quad (A2.1)$$

La densidad electrónica dependiente del tiempo puede obtenerse de los orbitales de KS dependientes del tiempo

$$\rho(r, t) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(r, t)|^2 \quad (A2.2)$$

Conociendo v_{KS} de la ecuación A2.1 es fácil calcular y obtener $\varphi_i(r, t)$ y finalmente $\rho(r, t)$, sin embargo, la ecuación de KS no utiliza una aproximación de campo central. El potencial de la ecuación A2.1 se escribe de la siguiente forma:

$$v_{KS}(r, t) = v_{ext}(r, t) + v_{Hartree}(r, t) + v_{xc}(r, t) \quad (A2.3)$$

El primer término, $v_{ext}(r, t)$, es el conocido potencial externo. El término $v_{Hartree}(r, t)$ es el potencial de Hartree que incluye la interacción electrostática clásica entre electrones. Finalmente el término $v_{xc}(r, t)$ incluye todas las interacciones no triviales de muchos cuerpos, este término se expresa de la siguiente manera

$$v_{xc}(r, t) = \frac{\delta \tilde{A}_{xc}}{\delta \rho(r, \tau)} \quad (A2.4)$$

En donde \tilde{A}_{xc} es la acción mecánico-cuántica que se definió en el marco teórico y τ es el pseudotiempo de Keldish. Debido a que no se conoce una expresión de $v_{xc}(r, t)$ como un funcional de la densidad este se tiene que aproximar, esta aproximación es la única y la fundamental que se hace en el método de TDDFT.

Anexo 3: Teoría de transiciones

La teoría cuántica de radiación asume que la luz absorbida o emitida por un sistema involucra a un electrón que realiza una transición entre dos estados cuánticos. La absorción ocurre cuando un electrón pasa de un estado energético a otro con mayor energía mientras que la emisión corresponde al proceso inverso, en donde el electrón pasa de un estado de mayor energía a uno menor, emitiendo un fotón en el proceso. La ecuación de conservación de energía de este proceso está dada por la siguiente expresión

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \quad (A3.1)$$

En donde E_2 es la energía del estado de mayor energía, E_1 el de menor y ω es la frecuencia angular.

El proceso radiativo en el cual un electrón está en un nivel superior de energía y cae a un nivel más bajo se llama emisión espontánea. La tasa de transición se puede interpretar como una medida de la probabilidad de que esto ocurra y se puede expresar de la siguiente forma

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (A3.2)$$

Donde N_2 es la población de portadores de carga del estado 2, t es el tiempo y A_{21} se conoce como coeficiente de emisión espontánea de Einstein, los subíndices indican de qué estado a qué estado se está dando la transición. La ecuación A3.2 es una tasa de transición que es proporcional a la población de electrones en el estado excitado N_2 y al coeficiente A_{21} . Resolviendo la ecuación anterior obtenemos

$$N_2(t) = N_2(0) \exp(-A_{21}t) \equiv N_2(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (A3.3)$$

Donde

$$\tau = \frac{1}{A_{21}} \quad (A3.4)$$

El tiempo de vida τ es el tiempo que le toma a una transición llevarse a cabo, su valor suele ser del orden de los nanosegundos a varios milisegundos y este parámetro indica qué tipo de proceso de emisión se está llevando a cabo, si se trata de fosforescencia o fluorescencia

El proceso de absorción, a diferencia del de emisión, no es un proceso espontáneo. Para promover un electrón de un estado a otro de mayor energía se necesita energía que puede ser suministrada por un fotón. La tasa de transición de absorción está dada por

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}^\omega N_1 u(\omega) \quad (A3.5)$$

Donde, de manera análoga a (A3.2), N_1 es la población de portadores de carga del estado 1 y B_{12}^ω es el coeficiente de Einstein de absorción. La cantidad $u(\omega)$ es la energía espectral del campo electromagnético del fotón y N_1 es la población de electrones del estado de menor energía.

Einstein desarrolló el concepto de un tercer tipo de transición denominada emisión estimulada. En esta transición el campo del fotón puede estimular transiciones de emisión, así como transiciones de absorción. La tasa de este tipo de transición está dada por

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}^\omega N_2 u(\omega) \quad (A3.6)$$

Donde B_{21}^ω es el coeficiente de Einstein de emisión estimulada. La emisión estimulada es un efecto mecano-cuántico coherente en el cual el fotón emitido está en fase con los fotones que inducen la transición. Los tres coeficientes de Einstein están relacionados de la siguiente manera:

$$B_{12}^\omega N_1 u(\omega) = A_{21} N_2 + B_{21}^\omega N_2 u(\omega) \quad (A3.7)$$

La ecuación A3.7 es una ecuación de balance que indica que todas las transiciones promovidas en la absorción serán igual a la suma de las transiciones en las emisiones espontáneas y estimuladas. Como se verá más adelante, los coeficientes de Einstein son una medida de la probabilidad de absorción o emisión de luz por un sistema.

A continuación, se mostrará el desarrollo para determinar las expresiones explícitas de los coeficientes de transiciones radiativas. El cálculo de las tasas de transiciones radiativas en

la mecánica cuántica está basado en la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. En dicha teoría, la interacción de la luz con la materia esta descrita por la probabilidad de una transición, las cuales pueden ser calculadas para el caso de emisión espontánea, usando la regla de oro de fermi (*Fermi's golden rule*)

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 g(\hbar\omega) \quad (A3.9)$$

En esta expresión $W_{1 \rightarrow 2}$ es precisamente la probabilidad de la transición del estado 1 al estado 2, M_{12} es denominada matriz elemento para las transiciones y $g(\hbar\omega)$ es la densidad de estados. La matriz elemento describe el efecto de la perturbación externa causada por la onda de luz en los electrones y se expresa como

$$M_{12} = \langle 2 | H' | 1 \rangle = \int \psi_2^*(r) H'(r) \psi_1(r) d^3r \quad (A3.10)$$

Donde H' es la perturbación causada por la luz, r es el vector posición del electrón y ψ_1, ψ_2 son las funciones de onda del estado inicial y final.

Si consideramos un tratamiento semi-clásico donde al electrón se le trata de manera cuántica y a la luz de manera clásica podemos definir un operador de perturbación para una interacción tipo dipolo eléctrico de la siguiente manera

$$H' = -p \cdot \varepsilon_0 \quad (A3.11)$$

Donde p es el dipolo eléctrico del átomo y ε_0 es la amplitud del campo eléctrico de la luz. Si $p = -er$ considerando que solo los electrones interactúan con el campo electromagnético del fotón, la perturbación será

$$H' = e(x\varepsilon_x + y\varepsilon_y + z\varepsilon_z) \quad (A3.12)$$

Donde el subíndice indica la componente espacial de la amplitud del campo. Si consideramos que el campo no puede cambiar mucho en distancias atómicas y se le considera constante podemos expresar la matriz elemento de la siguiente forma

$$M_{12} = e\varepsilon_x \int \psi_2^* x \psi_1 d^3r \quad (A3.13)$$

La ecuación anterior es para la luz polarizada en el eje x , sería la misma ecuación para la luz polarizada en los ejes y y z . Tomando esto en cuenta la matriz elemento es

$$M_{12} = -\mu_{12}\varepsilon_0 \quad (A3.14)$$

En donde el momento dipolar eléctrico de la transición μ_{12} tiene la siguiente forma

$$-\mu_{12} = -e(\langle 2|x|1\rangle\hat{i} + \langle 2|y|1\rangle\hat{j} + \langle 2|z|1\rangle\hat{k}) \quad (A3.15)$$

Para el caso de la luz polarizada en el eje x

$$\mu_{12} = -e\langle 2|x|1\rangle \equiv -e \int \psi_2^* x \psi_1 d^3r \quad (A3.16)$$

Este desarrollo permite poner en evidencia la relevancia que tiene el momento dipolo μ_{12} para determinar la tasa de transición para un proceso de dipolo eléctrico.

Los coeficientes de Einstein para la emisión y la absorción de las ecuaciones A3.2 y A3.5, respectivamente, pueden ser definidos de la siguiente manera partiendo de las tasas de transición definidas previamente.

$$A_{21} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} |\mu_{12}|^2 \quad (A3.18)$$

$$B_{12}^\omega = \frac{\pi}{3\pi\epsilon_0\hbar^2} |\mu_{12}|^2 \quad (A3.17)$$

El momento dipolo está directamente relacionado con la fuerza del oscilador de la transición f_{ij} que está dada por

$$f_{ij} = \frac{2m\omega_{ji}}{3\hbar} |\langle j|r|i\rangle|^2 \equiv \frac{2m\omega_{ji}}{3\hbar e^2} |\mu_{ij}|^2 \quad (A3.19)$$

La fuerza del oscilador es un concepto anterior a la mecánica cuántica y se desarrolló para explicar cómo algunas líneas de absorción y emisión atómicas son más fuertes que otras. Con la llegada de la mecánica cuántica fue fácil entender que esto es causado simplemente por los diferentes momentos dipolo para las transiciones.

Es importante remarcar que a la fuerza del oscilador f_{ij} se le suele asociar con una probabilidad de que una transición ocurra debido a la relación que tiene con el momento dipolo μ_{ij} . El momento dipolo es un parámetro que deriva de la matriz elemento M_{12} de la regla dorada de Fermi (ecuación A3.9) para casos de transiciones de dipolo eléctrico, como ya se dijo anteriormente, dicha regla dorada de Fermi indica la probabilidad de transiciones entre estados electrónicos dentro de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Así, valores de fuerza de oscilador grandes implican transiciones de alta probabilidad y valores bajos se relacionan a transiciones poco probables o prohibidas.