



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio ab-initio de los efectos de la
oxidación en propiedades de
silicio poroso

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O
P R E S E N T A :

JOSÉ ÁNGEL CASTELLANOS REYES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CHUMIN WANG CHEN

México, D.F.

2015





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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Castellanos
Reyes
José Ángel
044 55 39 96 00 88
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
410004382

2. Datos del tutor

Dr.
Chumin
Wang
Chen

3. Datos del sinodal 1

Dra.
Marcela Regina
Beltrán
Sánchez

4. Datos del sinodal 2

Dra.
Ana Cecilia
Noguez
Garrido

5. Datos del sinodal 3

Dra.
Bertha
Molina
Brito

6. Datos del sinodal 4

M. en C.
Mirna
Villavicencio
Torres

7. Datos del trabajo escrito

Estudio ab-initio de los efectos de la oxidación en propiedades de silicio poroso
72 p
2015

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Chumin Wang Chen por su apoyo y su guía en la realización de mi servicio social y mi tesis, por sus consejos, sus enseñanzas, su tiempo, su paciencia, por apoyar mi proyecto de vida y por su generosa amistad.

A los integrantes del jurado, Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez, Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido, Dra. Bertha Molina Brito y M. en C. Mirna Villavicencio Torres, por el tiempo que dedicaron a la revisión de mi trabajo escrito así como los comentarios que contribuyeron a mejorar el mismo.

Al Dr. Pedro Alfaro Calderón y al M. en C. Alessio Palavicini Cruz por haberme enseñado a utilizar Materials Studio, CASTEP y a sintetizar silicio poroso.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), la Facultad de Ciencias (FC-UNAM) y al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) por el apoyo que me han brindado, por la excelente educación que me han proporcionado y por haber sido escenarios de grandes momentos en mi vida.

A la Dra. Vicenta Sánchez Morales por sus valiosos comentarios, su jovialidad y su apoyo.

A la Técnica del IIM-UNAM Adriana Tejeda por su asistencia en lo referente a la obtención e interpretación de espectros de difracción de rayos X.

A los ingenieros del IIM-UNAM Joaquín Morales, Alberto López y Caín González por todo su apoyo en los aspectos técnicos computacionales, su jovialidad y empatía.

A la secretaria Graciela Cruz Mendoza del IIM-UNAM por todo su apoyo durante mi estancia en el instituto.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM por la beca proporcionada para la realización de esta tesis a través del proyecto PAPIIT IN113714.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) por permitir el acceso a la supercomputadora Miztli donde se realizaron muchos de los cálculos de esta tesis.

A mis padres. Los biológicos: ingenieros Norma Reyes Estudillo y William del Ángel Castellanos García por la vida, el apoyo y las pruebas para madurar. A mi padre político el ing. Josué Cabrera Martínez por su cariño, su ejemplo, su apoyo y sus

consejos. A mi padre adoptivo el ing. Marco Antonio Cruz Martínez por su bondad, su apoyo desmedido, su sabiduría, su gran ejemplo de vida, sus consejos, los almuerzos para la escuela, las mañanitas en cada cumpleaños, la sonrisa más hermosa del universo y el corazón más grande que existe.

Dedicatorias

Este logro representa la culminación de un esfuerzo colectivo de muchas personas que han creído en mí y me han apoyado incluso cuando yo mismo lo he dejado de hacer. Típicamente en este tipo de trabajos se hace una breve mención de quienes merecen el reconocimiento del autor. Sin embargo, en este caso me permitiré la extravagancia de ignorar el canon para mencionar a cada una de las personas que han hecho posible de una u otra manera este logro, pues por ellos lo he alcanzado y a ellos se los dedico.

A Brenda Paola Martínez Vázquez, mi persona favorita del mundo, por su apoyo, su amor, su lealtad, sus consejos y su amistad incondicional. Gracias por estar siempre y nunca fallarme.

A mi abuelo, el señor Magdaleno Reyes Heredia por su amor, su apoyo y por haberme transmitido el amor por las matemáticas. Gracias abuelo.

A Wendy y a Maleny. Las quiero mocosas.

A Marco Antonio Cruz Martínez y Marco Emanuel Cruz Nieto por haber sido mi familia y mi apoyo en los momentos más difíciles de mi vida. Los quiero mucho.

A las familias Cruz Nieto, Martínez Vázquez y Vázquez Escobedo por su apoyo constante y por hacerme sentir parte de sus familias.

Al biól. Edmundo Arce Mendoza por sus bellas clases que despertaron mi pasión por la Física, por su espíritu científico, su temple, sus consejos, su amistad y su ejemplo. A usted amigo mío, mi más profunda admiración y respeto.

A la profesora Emilia Hernández Cervantes, por su generosa amistad, sus consejos, sus enseñanzas, por ofrecerme mi primer empleo, por su apoyo, su cariño, sus hermosas clases y el gran ejemplo de vida que ha sido para mí. Te quiero Emi.

Al ing. fis. Roberto Ortega Jiménez por haber estimulado y procurado mi interés científico y haberme honrado con su amistad y apoyo.

A la contadora pública Josefina León Justo por su inesperada aparición en los momentos difíciles para brindarme siempre una mano en la manera que fuese necesaria. Gracias por ser un gran ser humano, sin su apoyo esto no sería posible.

Al Dr. Francisco Peredo Castro por su bondad, su empatía y su apoyo.

A los profesores y ayudantes que durante mi carrera me han brindado su consejo, su apoyo y, de una manera extraordinaria, su saber, enseñándome que ningún título nos

aleja de nuestra humanidad y que la voluntad y el esfuerzo son los ingredientes principales del éxito:

- Emma Lam Osnaya por ayudarme tanto mientras trabajaba y estudiaba dándome siempre ánimos y consejos, enseñándome a morir en la línea sin rendirme nunca, a dar todo lo que estuviera en mis manos para lograr mis metas y a aceptar el fracaso cuando este ya no depende de uno.
- Eduardo Nahmad Achar por haberme recordado el porqué de estudiar física, refrescado mi pasión y darmelos un jalón de orejas cuando quise tirar la toalla.
- Octavio Novaro Peñalosa por ayudarme a recobrar la confianza en mí, por haberme apoyado tanto durante su curso haciendo siempre gala de su bondad y su humanidad llegando inclusive a apoyarme económicamente, dándome así una de las lecciones que más atesoro en la vida: que ningún título ni posición social nos alejan de nuestra humanidad.
- Rubén Barrera Y Pérez de quién he recibido mucho apoyo y lecciones tanto en la física como en la vida. Gracias por darmelos mi primer trabajo como ayudante de profesor, por abrirme las puertas de su casa y por enseñarme que la sabiduría no sólo se mide en el tamaño de nuestro acervo literario sino que hay que considerar el acervo de amigos, botellas y vivencias.
- Guadalupe Cienfuegos Blancas y Rolando Gómez Macedo por haberme apoyado sobremanera en la parte más crítica de mi carrera, dándome siempre buenos consejos.
- Gilberto Santos Hernández y Mauricio García Vergara por haberme apoyado siempre, procurando mi aprendizaje y acónsejandomelos.

Al Dr. Alejandro Reyes Coronado por todo su apoyo y sus consejos.

Al ing. Alejandro Cuautli Jordán, a su familia y al colegio Bertha Von Glumer, por haberme brindado la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo y haberme apoyado desde mi primer día como alumno.

A mis amigos y compañeros del IIM-UNAM: Adrián Bartolo González que es la persona más noble y considerada que conozco y el mejor amigo que cualquiera podría tener; Carlos Maciel Escudero que es la persona más trabajadora y dedicada que conozco, siempre preocupado por apoyar a los demás y ayudando a que todos a su alrededor seamos mejores, gracias por enseñarme el trabajo duro, la perseverancia y por motivarnos a correr nuestro primer medio maratón. A César Galván Peña, el hermano mayor que siempre quise tener cuyos consejos han sido para mí grandes

lecciones y cuyo corazón y sonrisa están a la altura de las de Don Toño. A Alessio Palavicini Cruz, con quién siempre se puede contar, el amigo más leal que existe; a Eduardo González Mireles, por su buena onda, su carisma, por ser tan compartido y desinteresado, por las escapadas a bailar y por ser un gran amigo. A Pedro Alfaro Calderón por su amistad, por ser la persona más “movida” y por todos sus consejos. A Marisol Rodríguez Arcos por ser una compañera de cubículo chévere y desinteresada. Todos ustedes han sido hermanos para mí y han hecho esta una de las mejores etapas de mi vida. ¡Los quiero mucho equipo!

A los amigos que han estado conmigo en los buenos y en los malos momentos de esta experiencia: Alexander Nahmad Rohen por creer en mí, ayudarme desde el primer tropiezo de mi carrera y por ser suficientemente perseverante para ayudarme cuando ni yo mismo me ayudaba, a ti hermanito te mando un 4 especial; Alonso Santaella Ortega que fue mi compañero de armas todo el tiempo, estuvo siempre apoyándome y a quién quiero como a un hermano. A Daniel Olivas Arcos por las mudanzas, las clases de baile, el cariño y la amistad; Miguel Icaza Lizaola por enseñarme el “afferre”, a no rendirme aunque hasta el cabello duela, por ser un excelente amigo y por enseñarme a escalar. A Alejandro Soriano Palomino, mi matemático y filósofo de la vida favorito, por ayudarme en mi carrera, por regalarme el Resnick cuando no me alcanzaba el dinero y por tu gran amistad. A Josué Ruíz Martínez por su nobleza, su compañía, su comprensión, su amistad y las partidas en la madrugada. A Héctor Andrade Loarca por su gran amistad, sus consejos, por tratarme siempre como iguales aún cuando él sea brillantísimo y por las experiencias que hemos compartido. A Saúl Pérez Salazar, mi compañero de penas y gran compinche, gracias por tu amistad. A Diana Patricia Méndez por ser una gran amiga, ayudarme en la carrera, pasarme apuntes, enseñarme Phytia y ser tan modesta. A Isabel Hernández Quintino y Sandra Contreras Figueroa por haber hecho maravillosa mi estancia como profesor de secundaria, ser respectivamente una hermana mayor y una madre para mí, ser grandes personas y ayudarme muchísimo. A todos ustedes por su constante apoyo, su aliento y su amistad ¡gracias hermanitos!

Por último, dedico mi trabajo a los profesores que más influyeron en mi formación profesional debido a, entre otras cosas, sus excelentes clases: Chumin Wang Chen, Eugenio Ley Koo, Víctor Romero Rochín, Rubén Barrera Y Pérez, Rafael Soto Y Montiel y Octavio Novaro Peñalosa.

Resumen

Esta tesis presenta un resumen de las principales características del silicio poroso (PSi), desde su forma de obtención y posibles aplicaciones hasta su modelaje tanto semiempírico como a primeros principios. Entre los métodos existentes, elegimos la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) como marco teórico para llevar a cabo un estudio de los efectos de la oxidación en las propiedades electrónicas y estructurales del PSi, debido a su bajo costo computacional dentro de los métodos ab-initio. En particular, se presenta un estudio comparativo (calibración) del desempeño de diferentes funcionales para el cálculo de propiedades estructurales y ópticas de silicio cristalino (c-Si), ya que no se conocen a detalle los efectos de estos funcionales de correlación e intercambio en el cálculo de dichas propiedades. Dicha calibración se llevó a cabo comparando los espectros de difracción de rayos X y de dispersión inelástica Raman experimentales más aceptados con los obtenidos a partir de las estructuras de mínima energía calculadas con cada funcional. De este estudio se concluye que el funcional GGA PBE con corrección de dispersión Grimme reproduce con mayor exactitud el pico experimental correspondiente a los planos cristalográficos (400) y la LDA reproduce mejor el pico Raman. Estos funcionales se utilizaron para el estudio de las propiedades estructurales y ópticas del PSi, así como los efectos de la pasivación de la superficie de los poros con átomos de hidrógeno y oxígeno. Los resultados indican que al pasivar con hidrógeno el PSi sufre una expansión estructural que se traduce en un corrimiento del pico hacia ángulos menores, lo cual es consistente con las observaciones experimentales tanto de nuestro grupo como de la literatura. Esta expansión estructural tiene un comportamiento lineal respecto a la densidad de átomos de hidrógeno aún cuando se varían el tamaño y la morfología de los poros. En contraste, los resultados ab-initio predicen una contracción estructural cuando la pasivación se realiza únicamente con oxígenos enlazando dos átomos de silicio sobre la superficie. Por otra parte, el estudio de los modos vibracionales en PSi mediante la Teoría Perturbativa de los Funcionales de la Densidad (DFPT) muestra un corrimiento a energías menores del pico Raman respecto al de c-Si, el cual se relaciona con el confinamiento cuántico de los fonones en PSi. Por último, cabe mencionar que no hay consenso respecto a la contracción estructural en la oxidación de PSi por lo que una extensión de este estudio podría incluir hidroxilos en la superficie de los poros y átomos de oxígeno en la estructura interna del PSi, así como una calibración considerando varios casos límites.

Contenido

Introducción	10
Capítulo 1 Silicio Poroso	12
1.1. Síntesis	14
1.2. Estructura y propiedades	17
1.3. Modelos cuánticos del Silicio Poroso	27
Capítulo 2 Modelo a Primeros Principios	30
2.1. Sistemas de muchas partículas	30
2.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad	37
2.3. Aproximaciones dentro de la DFT	41
2.4. El código CASTEP	45
Capítulo 3 Resultados	47
3.1. Calibración del cálculo	47
3.2. Pasivación con hidrógeno	53
3.3. Pasivación con oxígeno	61
Conclusiones	64
Apéndice: Teoría Perturbativa de los Funcionales de la Densidad	65
Referencias	69

Introducción

El silicio es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre y es el material fundamental de la microelectrónica actual. En particular, el óxido de silicio es uno de los mejores aislantes conocidos hasta la fecha y es ampliamente utilizado en los transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET) debido a la sencillez de su obtención. El silicio cristalino tiene una brecha energética indirecta alrededor de la energía de Fermi y en consecuencia sus transiciones ópticas requieren la asistencia de un fonón. En contraste, en su fase alotrópica porosa, presenta una eficiencia de recombinación radiactiva cinco órdenes de magnitud mayor en el rango visible a temperatura ambiente. Esta fase porosa del silicio puede obtenerse con facilidad mediante un ataque químico con ácido fluorhídrico (HF), creando una estructura con forma de esponja de espesores nanométricos y un área superficial de $280\text{m}^2/\text{g}$ [Cisneros, 2010], alrededor de un millón de veces más grande que su contraparte cristalina. Esta extensa área superficial puede tener múltiples aplicaciones tales como dispensadores de medicamentos, sensores de gas y de moléculas biológicas que forman parte de un circuito integrado. Al mismo tiempo, esta extensa área propicia su oxidación en el aire a condiciones ambientales. Un estudio a primeros principios para cuantificar los efectos de la oxidación del silicio poroso sería de utilidad para el diseño de dispositivos electrónicos basados en este material.

Dentro de los modelos a primeros principios se ha elegido a la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) debido a su eficiencia y precisión en la predicción de propiedades estructurales y electrónicas del estado base. La DFT se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn, los cuales afirman que la energía de un sistema cuántico puede escribirse como funcional de la densidad electrónica y dicho funcional alcanza su valor mínimo al evaluarse en la densidad del estado base. En 1965, un año después de la publicación de los teoremas mencionados, Walter Kohn y Lu Sham desarrollaron una manera de implementarlos para resolver el problema de la estructura electrónica de moléculas y sólidos incluyendo los efectos de intercambio y correlación electrónica. Hoy en día la DFT comienza eligiendo un funcional de correlación e intercambio y proponiendo una densidad electrónica inicial para resolver de manera autoconsistente las ecuaciones de Kohn-Sham de campo medio, expandiendo las soluciones en una base que podría ser de ondas planas, orbitales atómicas o gaussianas. Este enfoque ab-initio tiene la virtud de no requerir en principio información experimental. Sin embargo, se sabe que la DFT falla al predecir propiedades de estados excitados, otro defecto importante de la teoría es la ausencia

de un procedimiento sistemático para mejorar las aproximaciones. En tiempos recientes, se han desarrollado funcionales semiempíricos para la energía de correlación e intercambio con parámetros provenientes de información experimental [Jacobsen, 2012]. En general, no se conocen a detalle los alcances de los diferentes funcionales para la predicción de propiedades incluyendo las del estado base del sistema. En consecuencia, el trabajo de investigación de esta tesis se inicia con una calibración que consiste en la comparación entre los espectros de difracción de rayos X y de dispersión inelástica Raman experimentales con los obtenidos a partir de distintos funcionales para silicio cristalino (c-Si). El propósito de este procedimiento es elegir el funcional más apropiado para nuestro sistema. Esta calibración se basa en la hipótesis de que los resultados obtenidos para c-Si son también válidos para PSi, teniendo en cuenta que el carácter cristalino prevalece en muestras de PSi aún de alta porosidad y la aplicabilidad de los funcionales analizados en esta tesis se extiende a los primeros elementos de la tabla periódica, incluyendo al hidrógeno y al oxígeno.

En esta tesis se estudian los efectos de la oxidación del silicio poroso en las propiedades estructurales y electrónicas mediante cálculos a primeros principios. Para este fin se desarrolló un modelo microscópico de los poros columnales con y sin diámetros oscilantes basado en la técnica de superceldas. Las estructuras de mínima energía se determinan mediante la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), utilizando el software CASTEP dentro de Materials Studio. Se calcularon propiedades medibles del silicio poroso, tales como espectros de difracción de rayos X y de dispersión inelástica Raman, cuando la superficie es pasivada con átomos de hidrógeno y gradualmente sustituidos por átomos de oxígeno.

Capítulo 1

Silicio Poroso

El silicio es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre y es muy utilizado por el hombre, véase la Figura 1. En la naturaleza puede encontrarse en la arena, en forma de sílice, que es un compuesto de oxígeno y silicio (SiO_2). También se encuentra en una variedad de minerales que contienen además de silicio y oxígeno algún otro metal, llamados silicatos y que constituyen más del 95% de la corteza terrestre. Sus usos son muchos y variados. Por mencionar algunos, el silicio forma parte de varios materiales de construcción como arcillas, gravas y cementos, así como la fabricación de vidrios. Ha sido inclusive utilizado para la fabricación de explosivos, pirotecnia e implantes de senos. En particular, destaca el carácter fundamental del silicio cristalino (c-Si) para la microelectrónica actual. Gran parte de los dispositivos electrónicos actuales están basados en la tecnología del silicio, hecho que se refleja en el nombre que llevan muchas localidades desarrolladoras de alta tecnología, por ejemplo, el famoso Silicon Valley en E.U.A., Silicon Fen alrededor de la Universidad de Cambridge en Inglaterra, Silicon Saxony al norte de Dresden en Alemania y Silicon Border en la frontera noroeste de México.

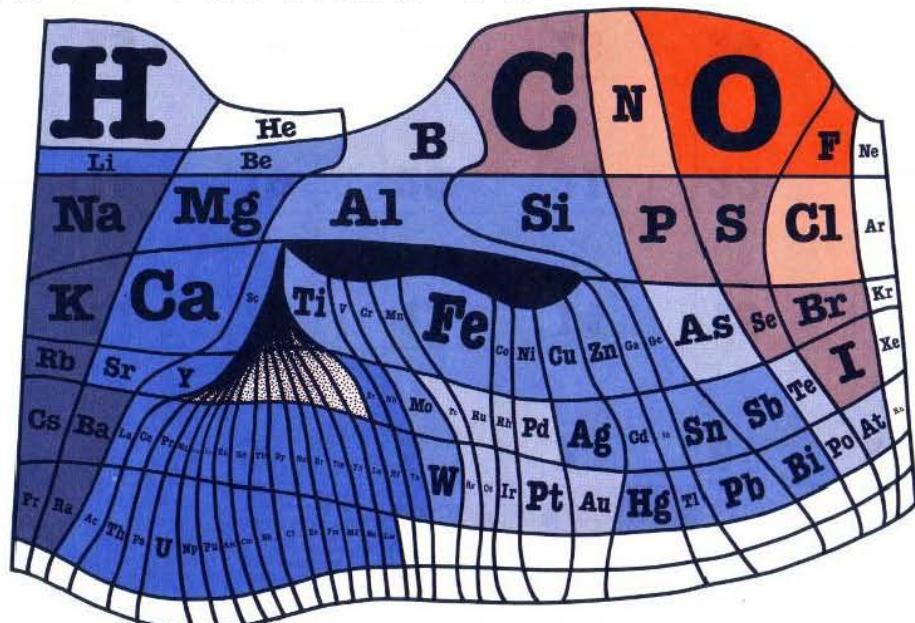


Figura 1. Tabla periódica de los elementos de acuerdo a su abundancia en la Tierra, representada por el área que ocupan en la tabla. Nótese que el silicio es uno de los elementos más abundantes. Fuente: Sociedad Catalana de Química.

En contraste con la aplicabilidad de las propiedades electrónicas del c-Si, sus transiciones ópticas son prácticamente nulas, lo que limitó fuertemente el campo de aplicación de este material en optoelectrónica, como se discutirá en detalle en la sección 1.2. A mediados de los años 50's del siglo pasado los estudios de Arthur Uhlir Jr. [Uhlir, 1956] llevaron al descubrimiento de una forma distinta de silicio en estado sólido, conocida actualmente como silicio poroso (PSi). Mientras Uhlir trabajaba en la búsqueda de una capa eléctricamente aislante para su uso en circuitos microelectrónicos, encontró que bajo las condiciones apropiadas de corriente aplicada y composición de la solución química el silicio no se disolvía de manera uniforme sino que se producían en él huecos finos. Durante las siguientes décadas el PSi tuvo muy poca atención de la comunidad científica, hasta que a finales de los 1980's Leigh Canham [Canham, 1990] reportó por primera vez que el PSi tiene una eficiente fotoluminiscencia a temperatura ambiente debido al confinamiento cuántico. Este hecho puede apreciarse en el número de publicaciones relacionadas con PSi antes y después de la publicación del artículo de Canham que se presenta en la Figura 2. En la Figura 3 se muestra una fotografía de una película de PSi sobre una oblea de c-Si, cortesía de [Palavicini, 2011].

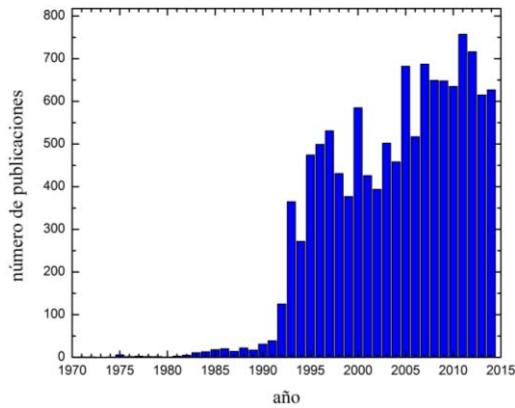


Figura 2. Histograma del número de publicaciones que contienen “Porous silicon” en el título, el resumen o las palabras clave de 1970 al 2014. Los datos se tomaron de www.scopus.com.

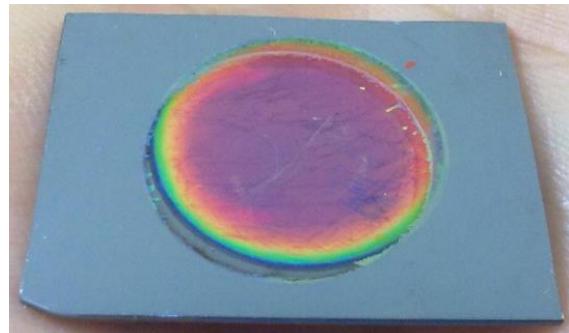


Figura 3. Película de silicio poroso (PSi) sobre una oblea de silicio cristalino (c-Si), donde se puede apreciar la fotoluminiscencia del PSi.

Aunado a la fotoluminiscencia del PSi, éste posee una extensa área superficial del orden de $280\text{m}^2/\text{g}$ [Cisneros, 2011] debida al diámetro nanométrico de los poros. Hoy en día, esta forma alotrópica del silicio es de gran interés, dada su compatibilidad con la electrónica actual basada en silicio y sus múltiples aplicaciones tales como contenedor y dispensador de sustancias, así como sensores de gas y de líquidos biológicos [Harraz, 2014][Canham, 2014].

En este capítulo se revisará la síntesis del PSi, su estructura, sus propiedades y algunos de sus modelos cuánticos. Comenzamos la primera sección con la síntesis de PSi con el fin de sentar un marco experimental que nos sirva en las discusiones posteriores.

1.1. Síntesis

El PSi se obtiene comúnmente a partir de la anodización electroquímica de obleas de c-Si, las cuales podrían ser de tipo *p* dopadas con boro o tipo *n* dopadas con fósforo o arsénico [Yu, 2001]. La anodización consiste en sumergir las obleas de c-Si en un electrolito compuesto por ácido fluorhídrico (HF) y etanol, aplicando una diferencia de potencial entre un cátodo de platino y la oblea [Lehmann, 2002]. El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente. Primero se seccionan las obleas en tamaños adecuados a la celda electroquímica que es el recipiente donde se lleva a cabo la anodización. En nuestro caso, se cortan piezas cuadradas de $3 \times 3\text{cm}^2$ -de acuerdo a las dimensiones de nuestra celda- marcándolas con una punta de diamante y rompiendo a lo largo de las direcciones cristalinas preferenciales de la oblea. Las obleas cortadas se sumergen en HF alrededor de 20 minutos para remover la capa de óxido de silicio que frecuentemente tienen en su superficie, la cual es un aislante eléctrico. El HF se elige principalmente porque además de que puede disolver la capa de óxido de silicio, su velocidad de reacción con el silicio es baja en ausencia de corriente eléctrica. Transcurrido el tiempo anterior, las obleas se enjuagan con agua y se secan con papel. Para lograr un buen contacto eléctrico se deposita una película de oro o aluminio sobre una de las caras de la oblea por medio de la técnica de pulverización catódica (*sputtering*). La oblea se coloca en una celda electroquímica. Existen diversos diseños de celdas electroquímicas, el más utilizado es la celda *o-ring*. Dicha celda, mostrada en la Figura 4, consta de dos partes: la primera es una base en forma de cilindro abierto de material resistente al HF, por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE) comercialmente conocido como Teflón, como se muestra en la Figura 4(a), y la segunda parte es una tapa del mismo material en forma de cilindro sólido con una horadación cilíndrica en el centro que tiene un empaque en forma de toro -“*o-ring*” en inglés, ver Figura 4(b)- que va directamente sobre la oblea de c-Si. Entre la base de la celda y la cara metalizada de c-Si se coloca un contacto metálico, en el caso de la Figura 4(a) es cobre. Por último, se sujet a firmemente la tapa a la base mediante tornillos de acero inoxidable.

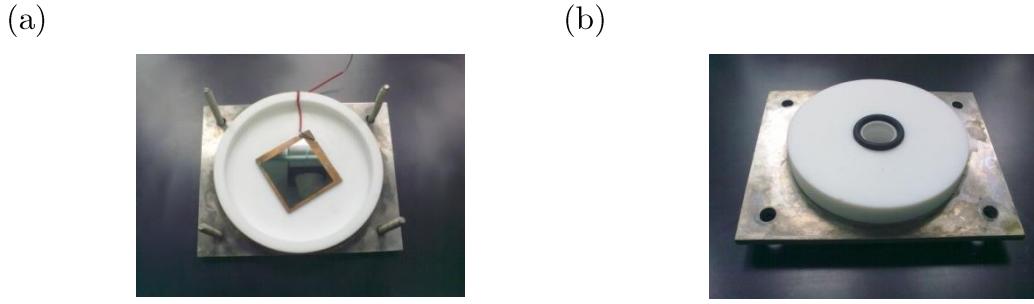
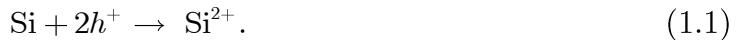


Figura 4. Celda electroquímica. (a) Placa de c-Si colocada sobre el contacto metálico en la base de la celda. (b) Vista de la tapa de la celda donde puede apreciarse el empaque.

Una vez colocada la placa de c-Si en la celda, se vierte el electrolito, compuesto por una parte de HF diluido en agua al 50% y dos partes de alcohol etílico, y se hace circular con una bomba peristáltica para remover las burbujas de hidrógeno que se generan durante la reacción. Se aplica una diferencia de potencial entre una malla de platino (cátodo) sumergida en el electrolito y el lado metalizado de la oblea de c-Si (ánodo) de manera que haya una corriente constante entre los electrodos mencionados. El nombre de anodización se debe a que la muestra se coloca en el ánodo. Debido a que la porosidad depende de la densidad de corriente, se controla el proceso mediante una fuente de corriente programable de modo que si se quieren capas de distinta porosidad basta con variar la corriente. Finalmente, si se desea que la muestra de PSi no tenga sustrato -una base de c-Si-, se aplica una densidad de corriente del orden de 400 mA/cm^2 para desprender la película de PSi del sustrato.

Podemos clasificar las reacciones químicas involucradas en la anodización en dos etapas fundamentales que se esquematizan en la Figura 5. Primero, para muestras de c-Si tipo *p*, la diferencia de potencial provoca que los huecos (h^+) sean atraídos al cátodo induciendo la siguiente reacción en los átomos del c-Si



Esto provoca la segunda etapa. Dados los Si^{2+} y la disociación del electrolito en H^+ y F^- , los Si^{2+} se oxidan con los H^+ y liberan gas de hidrógeno que se aprecia durante la anodización en forma de burbujas mediante



o bien se oxidan y reducen entre ellos en la reacción de desproporción



la cual produce átomos neutros de silicio y átomos de silicio aún más ionizados. En esta reacción, considerando el electrolito en la que sucede, se produce gas de

tetrafluoruro de silicio (SiF_4) que reacciona con dos moléculas de HF para formar H_2SiF_6 que finalmente se ioniza en 2H^+ y $[\text{SiF}_6]^{2-}$ que se queda dentro del electrolito. Las reacciones (1.2) y (1.3) suceden paralelamente. Inicialmente el ataque ocurre en puntos aleatorios de la superficie continuando principalmente en el fondo de las imperfecciones superficiales. Los poros se forman en la dirección cristalográfica preferencial $<100>$ [Christophersen, 2001].

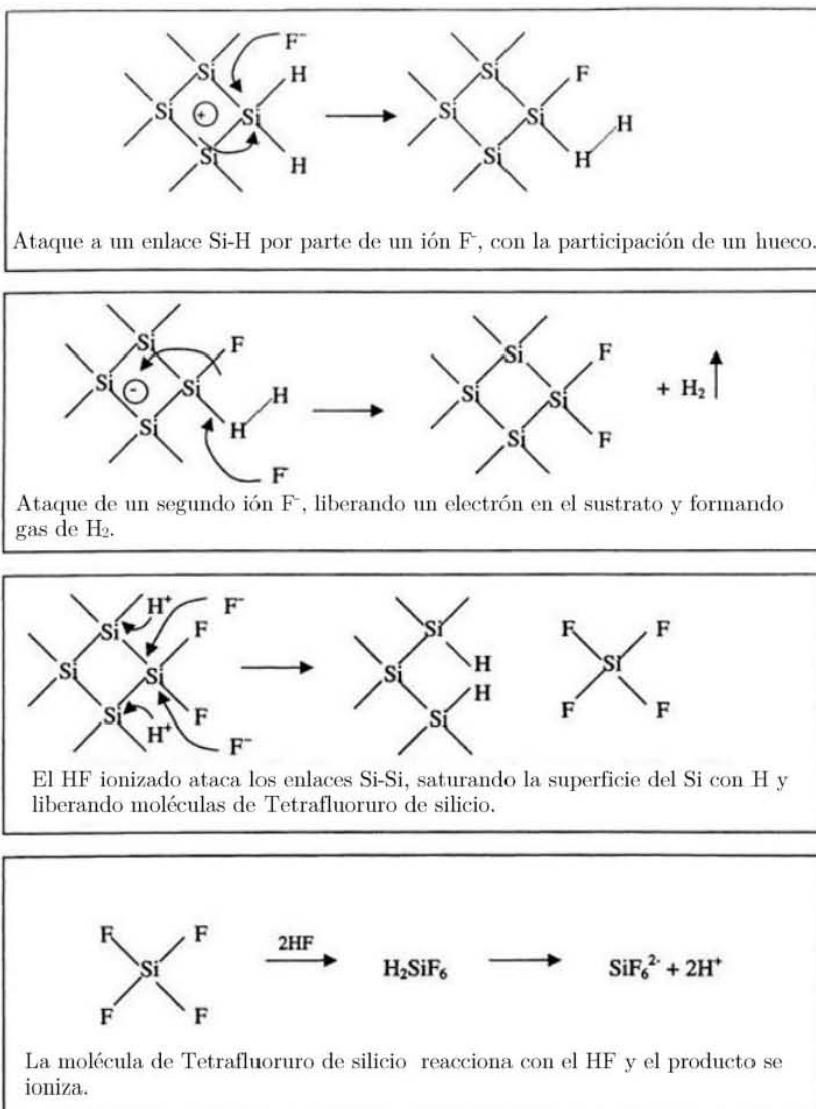


Figura 5. Esquema de la disolución de silicio durante la anodización, tomada de [Lohmann, 2002]

1.2. Estructura y propiedades

Con número atómico 14, el silicio tiene 4 electrones de valencia y es semiconductor en su forma monocristalina. Dicho material posee un punto de fusión de 1687K y ebullición de 3538K. La densidad del silicio cristalino (c-Si) es $2.3290028g/cm^3$ a 25°C y un coeficiente de expansión térmica que varía de casi cero a 130K hasta $4.5 \times 10^{-6}K^{-1}$ a 1400K [Hull, 1999]. A la temperatura de fusión el silicio tiene una densidad de $2.550g/cm^3$ [Assael, 2012]. Por lo que su fase sólida tiene una densidad menor que su fase líquida, como sucede con el agua.

El silicio en estado sólido puede existir en distintas formas alotrópicas. En particular, cuando el silicio tiene una periodicidad estructural se considera como un cristal (c-Si), mientras que si no posee un ordenamiento de largo alcance se considera amorfo. Siendo el PSi una forma de silicio diferente, aunque en esencia es cristalino teniendo un espectro de difracción principalmente de puntos, la inclusión de poros cambia muchas propiedades del mismo, por ejemplo su resistividad y sus propiedades ópticas. En esta sección abordaremos las propiedades de los cristales y amorfos resaltando las características particulares que el silicio posee en cada una de estas formas y discutiremos las propiedades del PSi a partir de considerar su procedencia de c-Si.

Un cristal es un arreglo periódico tridimensional de objetos, generalmente átomos o moléculas, en donde cada uno de dichos objetos se repite infinitamente en unidades estructurales idénticas por el espacio. Hoy en día, se considera cristal a cualquier material cuyo espectro de difracción consiste de puntos, de acuerdo a la International Union of Crystallography (IUCr). La estructura de un cristal se describe en términos de una red de puntos y una base compuesta por un conjunto de átomos. Cada punto de la red representa al conjunto de átomos. En particular, el c-Si tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) con dos átomos por base y parámetro de red $a=0.54310nm$ [Hull, 1999], como se muestra en la Figura 6.

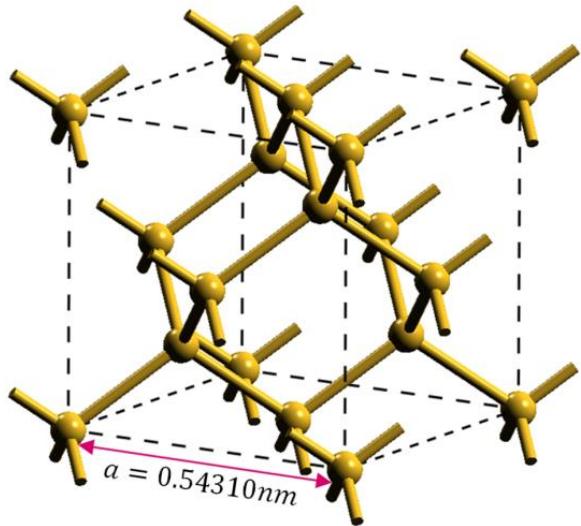


Figura 6. Celda unitaria de silicio cristalino (c-Si). El c-Si posee una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) con dos átomos en $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ por base y parámetro de red $a = 0.54310\text{nm}$.

La celda unitaria primitiva se define como el espacio de menor volumen que contiene una sola base. Una manera de elegir una celda unitaria primitiva se muestra en la red bidimensional de la Figura 7. La selección comienza trazando líneas rectas que conecten un punto de la red con todos los puntos de la misma cercanos alrededor de él. Por el punto medio de estas líneas se trazan planos perpendiculares a dichas líneas. El volumen más pequeño encerrado de esta manera se conoce como celda de Wigner-Seitz.

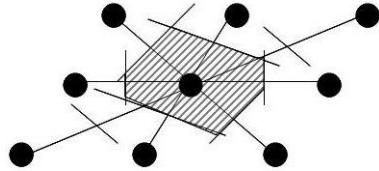


Figura 7. Construcción de la celda de Wigner-Seitz (sombreada) a partir de una red bidimensional de puntos.

Debido a la periodicidad de las redes cristalinas, el análisis de Fourier resulta una herramienta natural para su estudio. Para cada red en el espacio real, se puede construir una red en el espacio recíproco donde se encuentran las transformadas de Fourier de las posiciones. Dicha red está formada por los puntos $\mathbf{G} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$ con los h_i enteros, en donde

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \text{y} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (1.4)$$

son los vectores base para la red recíproca y los \mathbf{a}_i los vectores base de la red en el espacio real. La celda de Wigner-Seitz en el espacio recíproco contiene toda la información del cristal y se conoce como primera zona de Brillouin. En la Figura 8(a) se muestra una fcc y en la 8(b) su primera zona de Brillouin que nos son de especial interés debido a que el c-Si puede visualizarse como una fcc con dos átomos de Si por base, véase la Figura 6. En la Figura 8(b) se han colocado además algunos puntos de alta simetría, denotados por Γ , X, L y K, así como algunas líneas que unen estos puntos, etiquetadas como Δ , Λ y Σ .

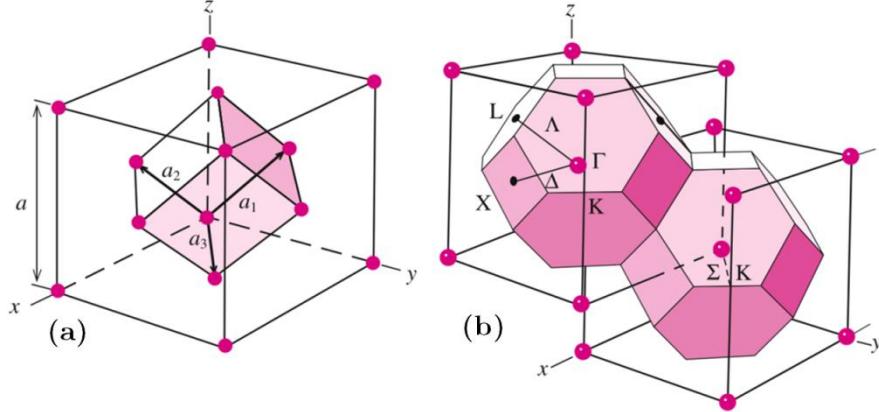


Figura 8. (a) Red fcc y sus vectores base primitivos. (b) Red recíproca de la red fcc mostrada en (a) con su primera zona de Brillouin. También se muestran los puntos de alta simetría Γ , X, L y K y las líneas Δ , Λ y Σ que los unen.

Debido a que los cristales son arreglos ordenados de átomos con patrón de difracción de puntos, un cristal periódico puede representarse como un conjunto de partículas en un potencial periódico con el mismo periodo que presenta dicha red cristalina. Siguiendo este espíritu, el físico suizo Félix Bloch abordó el problema de electrones independientes en un potencial periódico y encontró que las eigenfunciones de la ecuación de Schrödinger son el producto de una onda plana por una función con la misma periodicidad del potencial. Este resultado se conoce como *teorema de Bloch*. Si el vector de traslación que genera al cristal es $\mathbf{t} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, entonces el potencial periódico que representa al cristal es tal que $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{t})$ y el teorema de Bloch puede escribirse diciendo que las eigenfunciones son de la forma [Kittel, 1996]

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\}, \quad (1.5)$$

donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t})$. A las funciones $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ de la forma (1.5) se les llama funciones de Bloch. Nótese que los estados electrónicos quedan determinados por valores específicos de vectores \mathbf{k} de la red recíproca y así, se pueden estudiar las propiedades

de los cristales en la primera zona de Brillouin. Haciendo uso del teorema de Fourier podemos expandir a $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ como combinación lineal de ondas planas de vectores \mathbf{G} del espacio recíproco

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp\{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}\} \quad (1.6)$$

donde $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ son constantes, de manera que

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} \quad (1.7)$$

Existen algunos métodos para elegir puntos \mathbf{k} de manera eficiente en la primera zona de Brillouin para calcular integrales. En particular, Monkhorst y Pack desarrollaron en [Monkhorst, 1976] un método en el que se genera una malla uniforme en el espacio recíproco y a cada punto de una región reducida de la primera zona de Brillouin se le asigna un peso correspondiente a la zona del espacio recíproco que representa debido a la simetría de la celda. En las páginas 33 y 34 de [Bonder, 2004] se puede revisar un ejemplo concreto con una red cuadrada.

Se sabe que en la expansión (1.7) los coeficientes de las ondas planas con energía cinética baja son más importantes que los de las ondas de energía cinética alta para el estudio del estado base del sistema. De este modo se puede truncar la base de ondas planas para incluir sólo aquellas con energías cinéticas menores que una energía de corte (E_{cutoff}) y así expresar (1.7) hasta los vectores \mathbf{G} que satisfagan

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cutoff} \quad (1.8)$$

Al igual que en todos los sólidos cristalinos, en el c-Si existen bandas de energía electrónica permitidas y prohibidas que se deben a la periodicidad del sistema y al desdoblamiento de los niveles energéticos atómicos. Se conoce como *estructura de bandas* al conjunto de regiones de energías permitidas y prohibidas en un material. En particular, en un cristal periódico la estructura de bandas es resultado de la relación de dispersión que expresa la energía electrónica en función del vector \mathbf{k} . Cuando los átomos de silicio se juntan para formar un sólido, los niveles atómicos originalmente degenerados se desdoblan para formar dichas bandas, las cuales pueden considerarse como continuas. En particular, el silicio posee 14 electrones distribuidos dos en el estado 1s, dos en el 2s, seis en los 2p y los últimos cuatro repartidos entre el estado 3s y los 3p. Al formar el cristal, los estados 3s y 3p de diferentes átomos se entremezclan para formar dos bandas separadas por una brecha energética en donde

no hay estados permitidos. La banda inferior se llama banda de valencia y la superior banda de conducción. La región de energías entre estas bandas se llama brecha prohibida de energía, o simplemente brecha prohibida.

Se define la energía de Fermi (E_F) de un sólido como la máxima energía electrónica ocupada a temperatura 0K. Para las demás temperaturas E_F se reemplaza por el potencial químico (μ). Cuando la energía de Fermi se encuentra en una banda permitida, el sólido es un conductor eléctrico ya que al tener estados energéticos permitidos desocupados, un campo eléctrico externo puede aumentar la energía cinética de los electrones sobre la superficie de Fermi. Por el contrario, si el sólido tiene bandas totalmente llenas y totalmente vacías a 0K, éste es un aislante, de hecho, a 0K existen sólo aislantes y conductores mientras que a temperatura finita, los materiales que tienen una brecha prohibida menor a 3eV se consideran semiconductores, pues hay un número importante de electrones en la banda de conducción. En particular, el c-Si tiene una brecha de aproximadamente 1.1eV y cuando es intrínseco -sin dopar- tiene una densidad electrónica en la banda de conducción de alrededor de 10^{10} cm^{-3} y una resistividad eléctrica del orden de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$.

La estructura de bandas del c-Si en el espacio k es compleja, como se puede apreciar en la Figura 9 tomada de [Yu, 2001], donde la brecha prohibida se aprecia entre 0 y 1.1eV. Nótese también que en el punto Γ la brecha óptica es de 3.2eV.

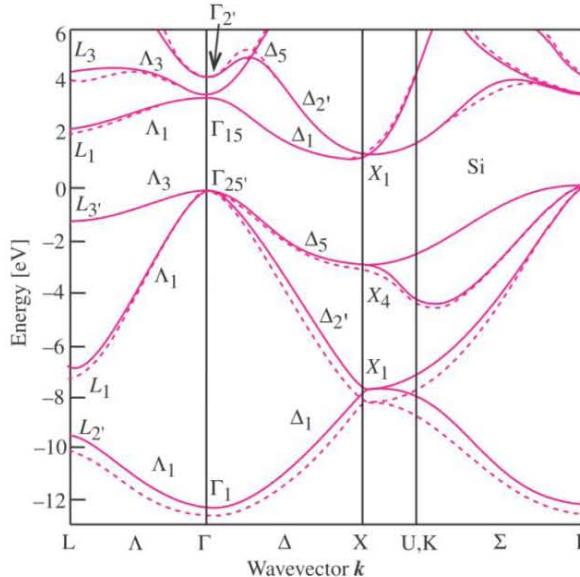


Figura 9. Estructura de bandas del c-Si calculadas mediante la técnica de pseudopotenciales empíricos [Cohen, 1989], donde las líneas continuas y discontinuas corresponden a pseudopotenciales no local y local respectivamente.

Para que un electrón en la banda de valencia pase a la banda de conducción necesita adquirir una energía mayor o igual al tamaño de la brecha, una manera de lograr esto es por ejemplo absorbiendo un fotón, en cuyo caso debe además conservarse el momento lineal cristalino. Esto se expresa matemáticamente como

$$\hbar\mathbf{k}_v + \hbar\mathbf{k}_f = \hbar\mathbf{k}_c , \quad (1.9)$$

donde \mathbf{k}_f , \mathbf{k}_v y \mathbf{k}_c son los vectores de onda del fotón, del electrón en la banda de valencia y en la banda de conducción, respectivamente. Como la magnitud de \mathbf{k}_f para luz visible ($\frac{2\pi}{\text{longitud de onda}} \sim \frac{2\pi}{500\text{nm}}$) es aproximadamente mil veces menor que la de un electrón típico en la primera zona de Brillouin ($\frac{2\pi}{a} \sim \frac{2\pi}{0.5\text{nm}}$), de la ecuación (1.9) se tiene que $\mathbf{k}_v \approx \mathbf{k}_c$. Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la de valencia se encuentran en el mismo punto \mathbf{k} , decimos que la brecha es directa, si no, se requiere la asistencia de otra excitación para que se conserve el momento lineal.

Nótese en la Figura 9 que el máximo de la banda de valencia se encuentra en el punto Γ , mientras que el mínimo de la banda de conducción no está en este punto, sino en un punto en la línea Γ -X, es decir, el c-Si tiene una brecha indirecta. Para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción la transición debe ser asistida por un fonón.

En contraste con los cristales, los sólidos amorfos no presentan un orden estructural de largo alcance [Kittel, 1996]. Sin embargo, los amorfos presentan orden estructural de corto alcance, por ejemplo, en el silicio amorfo los átomos vecinos más cercanos son principalmente cuatro y se encuentran formando un tetraedro con una separación muy cercana al caso cristalino. En la Figura 10 se presenta una porción de la estructura amorfía de SiO_2 .

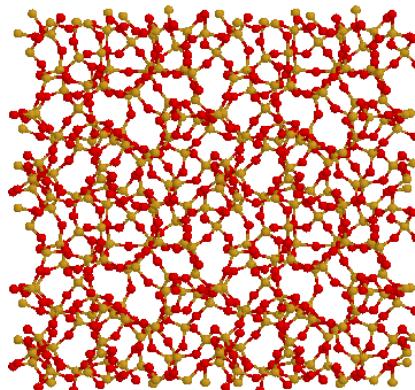


Figura 10. Esquema de una estructura amorfía de SiO_2 . En este tipo de sólidos no existe un orden estructural de largo alcance. Las esferas amarillas representan átomos de silicio y las rojas átomos de oxígeno.

Principalmente encontramos dos tipos de sólidos amorfos, en primer lugar, están aquellos en los que su desorden estructural es el resultado de la colocación de átomos de distinta especie en los puntos de una red cristalina, conocido como sustitucional. El segundo tipo de sólido amorfo es el producido por desorden topológico que no presenta un ordenamiento geométrico cristalino aunque posea átomos de la misma especie. En particular el silicio amorfo tiene un desorden topológico.

En los cristales, una manera de determinar sus estructuras cristalinas es mediante el estudio de patrones de difracción. Los patrones de difracción de rayos X y de neutrones de los materiales amorfos consisten en anillos difusos al verse en un plano perpendicular a los haces incidentes. A partir de los anillos difusos de los sólidos amorfos la única cantidad que puede determinarse de manera directa es la función de distribución radial (FDR), que se obtiene de un análisis de Fourier de la curva de dispersión de rayos X. Esta función mide el número promedio de átomos que se encuentran a cierta distancia de un átomo dado. En la Figura 11 se esquematiza lo anterior.

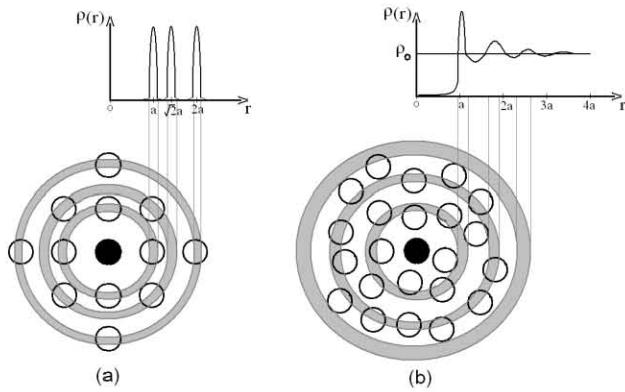


Figura 11. (a) Función de distribución radial (FDR) de un sólido cristalino con una red cuadrada de parámetro a . (b) FDR de un sólido amorfo.

Como en los sólidos amorfos no se tiene una estructura periódica, el teorema de Bloch deja de ser aplicable y no existe la primera zona de Brillouin. De esta manera, la regla de selección de momentos para transiciones ópticas se relaja. En particular, en el silicio amorfo se registra una mayor cantidad de estas transiciones, lo cual se ha aprovechado, por ejemplo, en la fabricación de celdas solares. Sin embargo, debido a que la forma de la densidad de estados en función de la energía se determina principalmente por las configuraciones locales de enlaces electrónicos, siguen ocurriendo bandas permitidas y brechas prohibidas en la gráfica de movilidad.

En los semiconductores amorfos los portadores de corriente pueden ser electrones y huecos, los cuales pueden ser fuertemente dispersados por la estructura desordenada

de manera que el camino libre medio es significativamente menor que el caso cristalino. En 1958 el físico estadounidense Philip Warren Anderson propuso que los estados cerca de los bordes de la banda podrían estar localizados y no extenderse por todo el sólido. En los sólidos cristalinos, el módulo de las funciones de onda electrónicas tiene, a consecuencia del teorema de Bloch, el mismo valor en cualquier celda unitaria, es decir, las funciones de onda son extendidas. En contraste, en los amorfos éste no es el caso sino que, como Anderson descubrió, los estados electrónicos son exponencialmente localizados, lo que quiere decir que el módulo de la función de onda decae exponencialmente dentro del sólido. Esto se obtiene al modelar al amorfo con un potencial formado de escalones de altura aleatoria. Este fenómeno se conoce como *localización de Anderson*. La conducción eléctrica se ve importantemente afectada por el desorden, de hecho, existe un desorden crítico δ_c tal que si el nivel de desorden es mayor que δ_c entonces todos los estados electrónicos del material están localizados y por lo tanto no hay transporte electrónico, es decir, en δ_c ocurre una transición metal-aislante, esto se ilustra en la Figura 12.

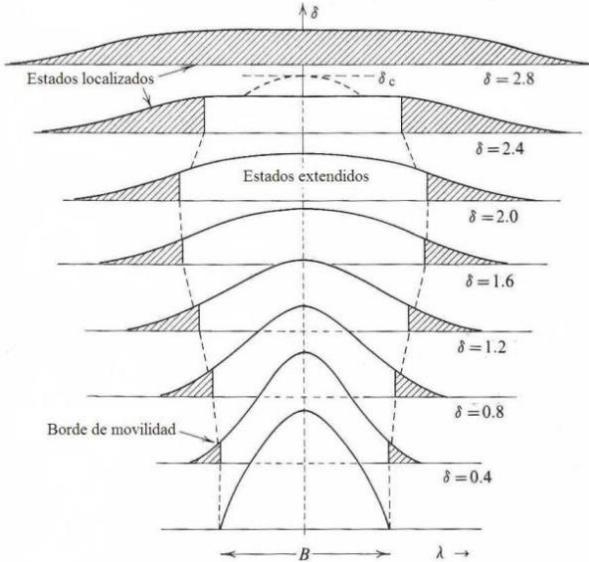


Figura 12. Conforme el nivel de desorden δ de un sólido amorfo aumenta, los estados electrónicos se van localizando, lo que se muestra como un aumento de la región sombreada, hasta que al rebasar un desorden crítico δ_c todos los estados están localizados y entonces se da una transición metal-aislante [Ziman, 1979].

Como se mencionó al principio de la sección, el PSi tiene una estructura cristalina en el sentido de que su patrón de difracción consiste únicamente de puntos bien definidos a pesar de la presencia de una distribución de poros desordenada. A diferencia del c-Si, el PSi tiene una foto- y electro-luminiscencia eficientes en el

espectro visible a temperatura ambiente. En la Figura 13 se presentan los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las muestras de PSi obtenidas a partir de obleas de c-Si tipo *p* mediante una anodización de c-Si después de una inmersión en HF acuoso al 40% de 1, 2 y 6 horas reportadas por [Canham, 1990]. Se destaca un corrimiento de la respuesta luminiscente hacia altas energías.

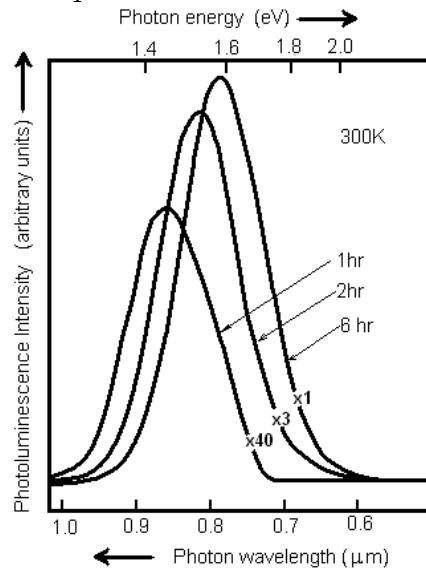


Figura 13. Fotoluminiscencia a temperatura ambiente de PSi obtenido de obleas tipo *p* después de su inmersión en HF acuoso al 40% durante 1, 2 y 6 horas [Canham, 1990].

Hoy en día se cree que la luminiscencia del PSi se debe a dos razones principalmente. La primera, discutida por [Canham, 1990] es el confinamiento cuántico de los electrones dentro de la estructura del PSi debido al tamaño nanométrico de las paredes entre los poros que provoca un ensanchamiento de la brecha energética volviéndose esta última prácticamente directa. La segunda son los efectos de superficie interna del orden de $280\text{ m}^2/\text{g}$ [Cisneros, 2010], puesto que los átomos saturadores en la superficie introducen estados en la brecha prohibida que determinan la intensidad y la frecuencia de fotoluminiscencia.

El silicio poroso consiste en una estructura de poros que son hoyos con paredes de c-Si. En la Figura 14 se muestran dos micrografías de una superficie de PSi. Los poros pueden clasificarse de acuerdo a su diámetro d en microporos con $d \leq 2\text{ nm}$, mesoporos con $2\text{ nm} \leq d \leq 50\text{ nm}$ y macroporos en donde $d \geq 50\text{ nm}$. Cuando el c-Si utilizado en la anodización es tipo *p* los poros se orientan en la dirección $\langle 100 \rangle$ y si es tipo *n* los poros se ramifican e interconectan, además de que el proceso de anodización requiere la asistencia de iluminación para crear los huecos necesarios para promover la formación de los poros.

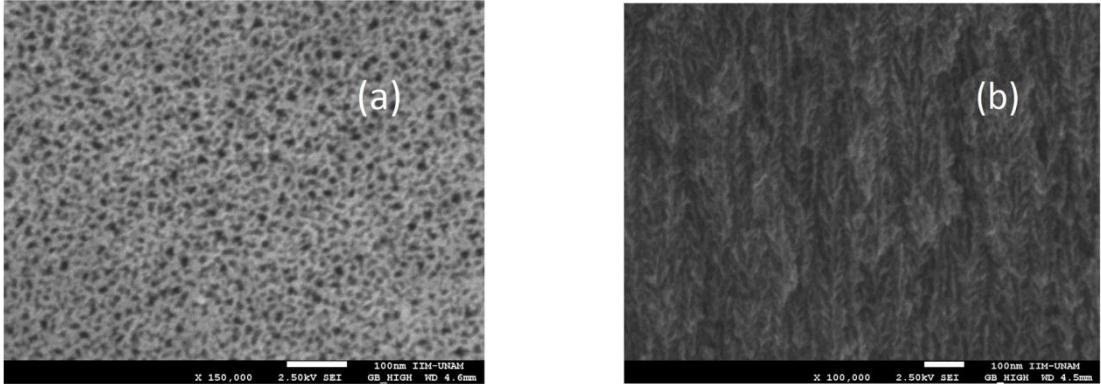


Figura 14. (a) Vista superior y (b) vista lateral de la superficie de una película de PSi. Tomadas de [Alfaro, 2014].

Se define la porosidad (P) como la fracción del volumen de los poros (V_p) respecto al volumen total del PSi (V_{PSi}), es decir,

$$P \equiv V_p / V_{PSi} \quad (1.10)$$

El volumen total del PSi es igual al producto del espesor de la capa porosa (d) por el área (A) de dicha capa. La masa Δm disuelta durante el ataque que se obtiene midiendo la masa de la muestra antes y después del mismo. Con esta cantidad, y conociendo la densidad del c-Si (ρ_{c-Si}) a la temperatura del ataque, el volumen de los poros puede calcularse como $V_p = \Delta m / \rho_{c-Si}$ y de esta manera podemos reescribir la ecuación (1.10) como:

$$P = \frac{\Delta m}{Ad\rho_{c-Si}} \quad (1.11)$$

La porosidad del PSi se considera baja cuando los poros comprenden del 0% al 30% del material, media cuando son entre el 30% y 70% y alta cuando este porcentaje es mayor a 70%.

Una de las propiedades del c-Si que se ve modificada de manera importante con la inclusión de poros en su estructura es la resistividad eléctrica. Para el PSi, la resistividad eléctrica puede llegar a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ cuando la porosidad excede el 50% y aumenta con su grado de oxidación, en contraste con la del c-Si que se encuentra entre 10^4 - $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ dependiendo de la concentración de impurezas. Esto se explica con la disminución de portadores debido al aumento de la brecha energética y a la disminución de la movilidad de los mismos originada por las colisiones entre los portadores y las paredes de los poros.

El índice de refracción es otra de las propiedades que se ve fuertemente modificada con la aparición de los poros. En la Figura 15 se muestra una gráfica del índice de refracción en función de la longitud de onda para PSi de distintas porosidades [Palavicini, 2011].

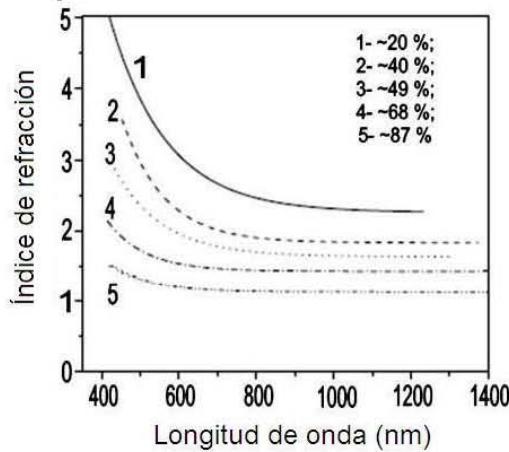


Figura 15. Gráfica del índice de refracción de PSi en función de la longitud de onda para muestras con 20, 40, 49, 68 y 87% de porosidad [Palavicini, 2011][Bisi, 2000].

El PSi que se obtiene inmediatamente de la anodización electroquímica tiene una superficie químicamente reactiva, la cual se oxida naturalmente volviéndose más estable. Dicha oxidación modifica las propiedades del PSi, hecho que constituye una de las motivaciones de la presente tesis.

1.3. Modelos cuánticos del Silicio Poroso

El silicio poroso a escala atómica es un material cristalino de acuerdo a la definición de la IUCr. Sin embargo, la descripción teórica del PSi es un reto científico debido a que la distribución de poros es aleatoria y que los poros presentan diferentes tamaños y morfologías. Hoy en día, existen algunos modelos del PSi que realizan distintas simplificaciones para su estructura y que han contribuido de manera importante al entendimiento de sus propiedades. Podemos distinguir esencialmente dos enfoques desde el punto de vista estructural [Tagüeña, 2014]:

- i. Estudiar nanoalambres y nanocrstales de silicio para extender sus resultados al PSi.
- ii. Introducir una periodicidad artificial para los poros mediante la técnica de superceldas creando hoyos columnares en una matriz de silicio [Cruz, 1996].

Por otro lado, desde el punto de vista de la metodología, podemos clasificar los estudios teóricos del PSi en tres grupos:

a. Teoría de masa efectiva (TME)

La masa efectiva es un tensor que se construye a partir de las segundas derivadas de la energía respecto a las componentes del vector de onda y es particularmente útil para describir la dinámica de los electrones y huecos en semiconductores dentro del formalismo de partículas libres [Kittel, 1996]. Esta teoría ha sido muy exitosa explicando el comportamiento cualitativo de los electrones en los semiconductores y se ha utilizado para el diseño de dispositivos electrónicos. En particular, con esta primera aproximación se obtiene el ensanchamiento de la brecha energética electrónica que produce la fotoluminiscencia del PSi al estudiar un electrón de conducción confinado en un alambre cuántico cuadrado [Bonder, 2004]. Se sabe que la TME describe cualitativamente bien los efectos de confinamiento cuántico, aunque sobreestima cuantitativamente los resultados. Esto último está relacionado con el hecho de que la TME ignora las fluctuaciones de la densidad electrónica antes del confinamiento cuántico.

b. Métodos semiempíricos (SE)

En este grupo se consideran explícitamente los arreglos atómicos y la simetría de las nanoestructuras. Existen en esencia dos subgrupos de métodos SE. El primero utiliza pseudopotenciales empíricos que suavizan la función de onda dentro de la coraza iónica. El segundo utiliza la aproximación de amarre fuerte o TB por sus siglas en inglés (tight-binding) que se basa en las funciones de Wannier –orbitales atómicos ortogonalizados– y utiliza parámetros fenomenológicos. Por ejemplo, la banda de valencia de c-Si puede obtenerse diagonalizando una matriz de 8×8 considerando dos átomos de silicio por celda unitaria con cuatro orbitales de valencia por átomo [Yu, 2001]. TB es una manera efectiva de entender la formación de enlaces químicos y tratar sistemas no periódicos. Su principal complicación reside en que al usar parámetros fenomenológicos estos métodos se enfrentan al reto de escalar sus valores del nivel del bulto a la nanoestructura.

c. Estudios a primeros principios (PP)

También se conocen como estudios ab-initio y su nombre se debe a que en principio no utilizan ningún parámetro fenomenológico ajustable. Dentro de este grupo se destaca la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) que se revisará con cierto detalle en el siguiente capítulo, donde se consideran los efectos de correlación e intercambio electrónicos. Uno de los problemas de este método es su alto costo computacional el cual complica el estudio de estructuras complejas de poros. Por otro lado, frecuentemente los cálculos ab-initio involucran la elección de

aproximaciones, en particular dentro de la DFT debe elegirse un funcional para realizar el estudio, un pseudopotencial para simular los efectos de las capas internas de los átomos, la energía de corte, así como correcciones de efectos de muchos cuerpos. Los estudios a primeros principios se han utilizado para analizar propiedades ópticas [Noguez, 1997], estructurales y electrónicas [Gutiérrez-González, 2014].

Capítulo 2

Modelo a Primeros Principios

La mecánica cuántica es hoy en día la mejor teoría para entender la naturaleza a partir de una descripción microscópica, y en ella la ecuación de Schrödinger representa un punto de partida para el estudio de sistemas no relativistas [de la Peña, 2003]. Sin embargo, resolver esta ecuación es prácticamente imposible para sistemas macroscópicos de muchas partículas fuertemente correlacionadas. Una de las complicaciones es la dependencia de la función de onda en las posiciones y estados de espín de cada una de las partículas del sistema, ya que dicha función puede escribirse como una combinación lineal de productos de funciones de onda de una sola partícula, como se verá en la sección 2.1. Uno de los avances más importantes en esa dirección fue la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) que nació con la brillante observación de Enrico Fermi -a partir de los resultados obtenidos al modelar átomos pesados como un gas de electrones rodeando el núcleo- de que la energía total de un sistema podría ser funcional de su densidad electrónica [Fermi, 1927]. Años más tarde se demostraron los teoremas de Hohenberg-Kohn que prueban la conjectura de Fermi y nos proporcionan un proceso variacional para su determinación [Hohenberg, 1964]. Esta repentina conciencia de que los sistemas de muchas partículas podían estudiarse a través de la densidad electrónica, la cual puede expresarse como una función de solo tres variables espaciales, desencadenó un esfuerzo colectivo de físicos y químicos alrededor del mundo para desarrollar una teoría, la DFT, siendo hoy en día la base de muchos cálculos computacionales de moléculas y sólidos. En paralelo al desarrollo de la DFT, la capacidad de cómputo ha registrado avances importantes permitiendo su implementación. En esta tesis se utilizó el código CASTEP que se discutirá en la última sección de este capítulo. En las primeras cuatro secciones se revisará la teoría cuántica para sistemas de muchas partículas y la DFT.

2.1. Sistemas de muchas partículas

Consideremos un sistema de N partículas idénticas descrito por la función de onda $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ y tomemos un conjunto ortonormal completo de funciones de onda de una sola partícula $\{\psi_\nu(\mathbf{r}_j)\}$, en donde el subíndice ν representa a todos los números cuánticos de la partícula j . En general, $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ puede expresarse como una superposición de productos de las $\psi_\nu(\mathbf{r}_j)$, es decir [Bruus, 2004],

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N} A_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N), \quad (2.1)$$

siendo los $A_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N}$ números complejos, ν_j los números cuánticos de la j -ésima partícula para $j = 1, 2, \dots, N$. La ecuación (2.1) puede reescribirse para fermiones como una combinación lineal de determinantes de Slater (D_α),

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} D_{\alpha}, \quad (2.2)$$

donde los c_{α} son números complejos y los determinantes de Slater se construyen para cada configuración α del sistema dada por $\{\nu_j\}$, por ejemplo

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.3)$$

La ecuación (2.2) se conoce como *la interacción de configuraciones*.

Para una molécula o un sólido podemos escribir su hamiltoniano en unidades del sistema internacional como

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j' \neq j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i' \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (2.4)$$

en donde $-e$ es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, \mathbf{r}_i denota la posición del i -ésimo electrón, \mathbf{R}_j es la posición del j -ésimo núcleo, Z_j es el número de protones en dicho núcleo, $\hat{\mathbf{p}}_i$ y $\hat{\mathbf{P}}_j$ son los operadores de momento lineal de los electrones y los núcleos, respectivamente. Los dos primeros términos del hamiltoniano (2.4) son respectivamente las energías cinéticas de los electrones y los núcleos, mientras que los últimos tres términos son respectivamente las energías potenciales coulombianas entre núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón. Se pueden hacer algunas simplificaciones para resolver la ecuación de Schrödinger asociada al hamiltoniano (2.4). La primera de ellas es separar a los electrones en dos grupos: electrones de valencia y electrones de coraza. Los electrones de coraza son aquellos que ocupan los orbitales llenos y por tanto no participan en los enlaces. Estos electrones se agrupan con los núcleos para formar la *coraza iónica*. Los electrones de valencia son los que están en las capas no completamente llenas. En el

silicio los diez electrones de coraza ocupan los orbitales $1s^2$, $2s^2$ y $2p^6$, mientras que los cuatro de valencia se encuentran en los $3s$ y $3p$. Al efectuar esta aproximación, los índices j y j' en la ecuación (2.4) denotan a partir de ahora a las corazas iónicas, mientras los índices i e i' representan sólo a los electrones de valencia.

En general, los iones se mueven mucho más lento que los electrones, ya que son bastante más pesados, de manera que los iones son prácticamente estacionarios para los electrones. Esto motiva la segunda simplificación que es la aproximación adiabática conocida como *aproximación de Born-Oppenheimer* [Yu, 2001], la cual desacopla la dinámica de los iones con respecto a la dinámica de los electrones. Con esta aproximación podemos reescribir (2.4) como

$$\hat{H} = \hat{H}_{ion}(\mathbf{R}_j) + \hat{H}_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0}) + \hat{H}_{e-ion}(\mathbf{r}_i, \delta\mathbf{R}_j) \quad (2.5)$$

en donde $\hat{H}_{ion}(\mathbf{R}_j)$ es el hamiltoniano que describe el movimiento iónico bajo la influencia de la interacción ión-ión más el potencial ejercido por todos los electrones promediado temporalmente, $\hat{H}_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0})$ es el hamiltoniano para los electrones con los iones fijos en sus posiciones de equilibrio \mathbf{R}_{j0} , y $\hat{H}_{e-ion}(\mathbf{r}_i, \delta\mathbf{R}_j)$, conocido como la *interacción electrón-fonón*, describe el cambio en la energía electrónica como resultado de los desplazamientos $\delta\mathbf{R}_j$ de los iones respecto a sus posiciones de equilibrio. A temperatura finita la interacción electrón-fonón es responsable de la resistencia eléctrica de semiconductores puros química y estructuralmente. En esta tesis nos es de interés primario el hamiltoniano electrónico dado por

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0}) = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j0}|} + \frac{1}{2} \sum_{i' \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (2.6)$$

Debido a la enorme cantidad de electrones en el cristal -del orden de 10^{23} por cm^3 - diagonalizar este hamiltoniano es imposible con la capacidad de cómputo actual. Usualmente se procede haciendo lo que se conoce como *aproximación de campo medio*. Esta aproximación consiste en suponer que cada electrón experimenta el mismo potencial efectivo $V(\mathbf{r})$ de modo que cada electrón satisface la misma ecuación de Schrödinger dada por

$$\hat{H}_{1e}\Phi_n(\mathbf{r}) = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \Phi_n(\mathbf{r}) = E_n \Phi_n(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

donde \hat{H}_{1e} es el hamiltoniano de un solo electrón con dos orientaciones posibles de espín. En general, los electrones de coraza amortiguan la interacción entre los electrones de valencia y los núcleos, lo que se conoce como *apantallamiento*.

Para estudiar el comportamiento de los electrones de valencia consideremos un electrón libre que pasa cerca de un ión. Por el principio de exclusión de Pauli, el estado del electrón de valencia debe ser ortogonal a los estados electrónicos localizados de la coraza iónica. Esto introduce oscilaciones adicionales en la función de onda del electrón de valencia dentro de la región del núcleo atómico [Sutton, 1993], como se ilustra en la Figura 16. Dado que la energía cinética es proporcional al Laplaciano de la función de onda, ésta aumenta en la vecindad de la coraza iónica para el electrón de valencia debido a dichas oscilaciones. La densidad de carga ρ que va como el módulo cuadrado de la función de onda, es constante lejos de la región del ión y sufre una disminución en dicha región. Esto último puede pensarse como consecuencia del aumento de la energía cinética del electrón de valencia cerca del núcleo que produce una disminución de la probabilidad de encontrar dicho electrón, lo cual se puede visualizar como un hueco de ortogonalidad en la densidad electrónica como se esquematiza en la Figura 16.

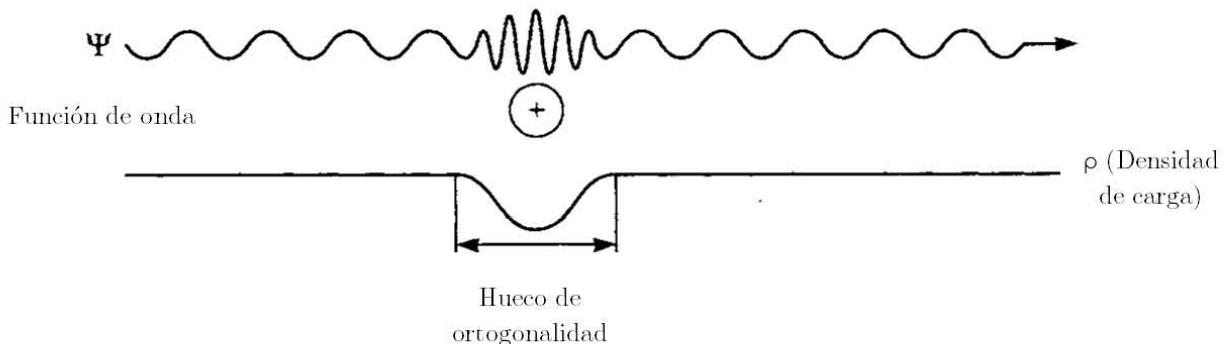


Figura 16. Función de onda y densidad de carga de un electrón que pasa cerca de un ión. Las oscilaciones rápidas de la función de onda cerca de la coraza iónica resultan en una reducción en la densidad de carga electrónica lo que se denomina *hueco de ortogonalidad*. Tomada de [Sutton, 1993].

▪ Pseudopotenciales

A continuación se presenta un estudio analítico realizado originalmente por Phillips y Kleinman [Phillips, 1959], donde se verá que la condición de ortogonalidad provoca un potencial efectivo repulsivo en la región cercana al ión y al combinarse con el potencial atractivo entre el ión y el electrón resulta en un potencial residual conocido como *pseudopotencial*.

Consideremos un estado electrónico de valencia $|\psi\rangle$ compuesto por una función de onda suave $|\varphi\rangle$ para facilitar los cálculos, y una combinación lineal de los estados electrónicos localizados del ión,

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_c a_c |\phi_c\rangle, \quad (2.8)$$

donde $|\phi_c\rangle$ son los estados electrónicos ortonormales de la coraza iónica y la suma se realiza sobre todos ellos. El requisito de ortogonalidad de $|\psi\rangle$ respecto a cada estado iónico conduce a

$$0 = \langle \phi_j | \psi \rangle = \left\langle \phi_j \left| \varphi + \sum_c a_c \phi_c \right. \right\rangle = \langle \phi_j | \varphi \rangle + \sum_c a_c \delta_{jc} = \langle \phi_j | \varphi \rangle + a_j, \quad (2.9)$$

de manera que la ortogonalidad implica que los coeficientes a_j satisfagan

$$a_j = -\langle \phi_j | \varphi \rangle. \quad (2.10)$$

Si el hamiltoniano del sistema es \hat{H} , entonces tanto $|\psi\rangle$ como cada una de las $|\phi_c\rangle$ deben ser soluciones de la ecuación de Schrödinger, es decir

$$\hat{H} |\phi_c\rangle = E_c |\phi_c\rangle \quad (2.11)$$

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle. \quad (2.12)$$

De la ecuación (2.12) se sigue

$$\hat{H} |\varphi\rangle + \sum_c a_c \hat{H} |\phi_c\rangle = \hat{H} \left| \varphi + \sum_c a_c \phi_c \right\rangle = E \left| \varphi + \sum_c a_c \phi_c \right\rangle = E |\varphi\rangle + \sum_c a_c E |\phi_c\rangle, \quad (2.13)$$

usando la ecuación (2.11) se tiene

$$\hat{H} |\varphi\rangle + \sum_c a_c (E_c - E) |\phi_c\rangle = E |\varphi\rangle, \quad (2.14)$$

y por (2.10) se tiene

$$\hat{H} |\varphi\rangle + \sum_c (E - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \varphi \rangle = E |\varphi\rangle. \quad (2.15)$$

Considerando a \hat{H} como la suma de la energía cinética \hat{T} y la energía potencial \hat{V} se sigue de (2.15) que

$$\hat{T} |\varphi\rangle + \left(\hat{V} + \sum_c (E - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \right) |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle. \quad (2.16)$$

Se puede definir el pseudopotencial (\hat{V}_p) como

$$\hat{V}_p = \hat{V} + \sum_c (E - E_c) |\phi_c\rangle\langle\phi_c| \quad (2.17)$$

y consecuencia un nuevo hamiltoniano \hat{H}_p como $\hat{T} + \hat{V}_p$ tal que

$$\hat{H}_p |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle. \quad (2.18)$$

Los eigenestados $|\varphi\rangle$ de la ecuación (2.18) se llaman *pseudofunciones de onda*. Nótese que el potencial atractivo real \hat{V} (negativo) se ve reducido por el potencial $\sum_c (E - E_c) |\phi_c\rangle\langle\phi_c|$ que es positivo debido a que la energía E del electrón de valencia es generalmente mayor que E_c de los estados iónicos ligados. Cabe mencionar que la suma de operadores de proyección $\sum_c (E - E_c) |\phi_c\rangle\langle\phi_c|$ actúa sobre una componente particular de momento angular de $|\varphi\rangle$ por lo que el efecto del pseudopotencial es diferente para cada componente de momento angular de $|\varphi\rangle$ y el efecto sobre una componente particular es fuerte si los estados iónicos no poseen dicha componente, ya que el efecto del potencial repulsivo sería nulo [Sutton, 1993]. Otra característica interesante de la ecuación (2.18) es que los eigenvalores de las pseudofunciones de onda $|\varphi\rangle$ son los mismos que los de las funciones de onda originales. Esto puede confirmarse multiplicando (2.16) por $\langle\psi|$

$$\langle\psi|\hat{T}|\varphi\rangle + \langle\psi|\hat{V}|\varphi\rangle + \sum_c (E - E_c) \langle\psi|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\varphi\rangle = E' \langle\psi|\varphi\rangle \quad (2.19)$$

donde E' es la energía de la pseudofunción de onda. Utilizando la condición de ortogonalidad (2.9) se sigue que

$$\langle\psi|\hat{T}|\varphi\rangle + \langle\psi|\hat{V}|\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\varphi\rangle = E' \langle\psi|\varphi\rangle. \quad (2.20)$$

Como \hat{H} es un operador hermitiano y por (2.12) se tiene $\langle\psi|\hat{H}|\varphi\rangle = E \langle\psi|\varphi\rangle$, por lo que $E = E'$, ya que $|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_c a_c |\phi_c\rangle$ y $\langle\phi_c|\psi\rangle = 0$ implican $\langle\psi|\varphi\rangle \neq 0$. Cabe señalar que esta igualdad entre los eigenvalores se habría obtenido reemplazando las cantidades $(E - E_c)$ por cualquier número complejo, por lo tanto, las pseudofunciones y el pseudopotencial no son únicos. En general, los pseudopotenciales se construyen de tal forma que se comporten frente a la dispersión igual que el potencial original. Los pseudopotenciales se denominan conservadores de norma (*norm conserving*) si cumplen la condición de que la integral de 0 a r_c de la norma al cuadrado de sus pseudofunciones de onda es igual a la misma integral de las funciones de onda obtenidas del cálculo de todos los electrones, donde r_c -el radio de coraza- es la distancia característica desde el centro del núcleo después de la cual las pseudofunciones y los pseudopotenciales coinciden con los de todos los electrones.

En resumen, las funciones de onda de los electrones de valencia oscilan fuertemente en la región cercana al núcleo atómico, mientras que las pseudofunciones de onda son suaves en dicha región. Fuera del núcleo, ambas convergen a los mismos valores. En la Figura 17 se muestra de manera cualitativa un pseudopotencial del silicio en función de la distancia al núcleo. Nótese que para valores grandes de r el pseudopotencial tiende al potencial colombiano (no apantallado) del ión de Si^{4+} .

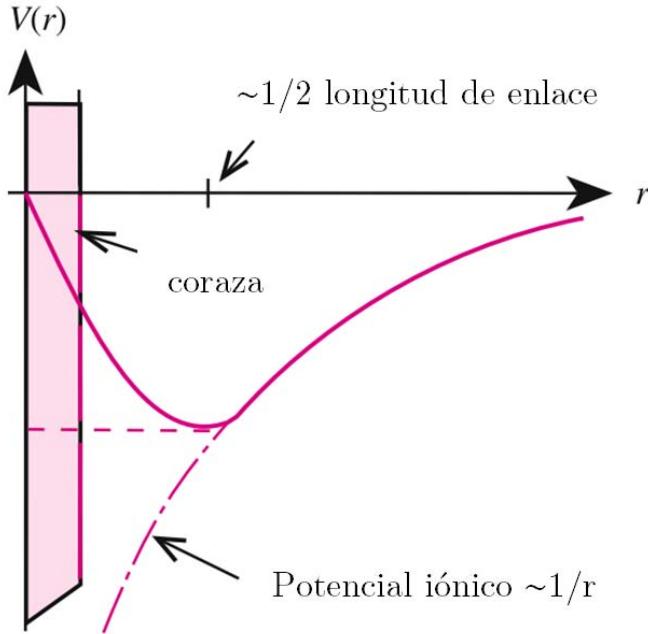


Figura 17. Representación esquemática de un pseudopotencial de silicio en el espacio real tomada de [Yu, 2001].

De esta manera, si llamamos V_p al pseudopotencial, las pseudofunciones de onda del i -ésimo electrón del cristal satisfacen la siguiente ecuación de Schrödinger de una partícula

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V_p(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_k(\mathbf{r}_i) = E_k \varphi_k(\mathbf{r}_i). \quad (2.21)$$

Llegado a este punto debe resolverse la cuestión de cómo determinar $V_p(\mathbf{r})$. Puede optarse por utilizar métodos semiempíricos expresando el potencial en términos de parámetros basados en datos experimentales, o bien calcular $V_p(\mathbf{r})$ a partir de estudios a primeros principios.

Hasta el momento hemos ignorado la interacción electrón-electrón, pues hemos discutido implícitamente la estructura electrónica de los sólidos en términos de estados de un solo electrón aunque sabemos que cada estado del sólido depende de todos los electrones en él (interacción de configuraciones). La manera de sortear esta

dificultad es notando que los electrones se apantallan los unos a los otros. Cada electrón del sólido repele a los demás por dos razones. La primera es la repulsión electrostática clásica. La segunda es la interacción de *intercambio* que surge del principio de exclusión de Pauli y provoca que electrones con espines paralelos tiendan a alejarse. Esto último produce una disminución en la probabilidad de encontrar un electrón cerca de otro, creando un hueco en la densidad de carga conocido como *hueco de correlación e intercambio*. En particular la DFT toma en cuenta este fenómeno dentro de la energía de correlación e intercambio.

2.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad

La DFT se enfoca en determinar la energía del estado base para un sistema de N electrones interactuantes en un potencial externo $v(\mathbf{r})$ haciendo uso de los teoremas de Hohenberg y Kohn [Hohenberg, 1964] de que la energía total de dicho sistema es un funcional de la densidad electrónica y dicho funcional alcanza su mínimo en la densidad del estado base.

Dada una clase –una colección de conjuntos que no necesariamente es un conjunto– de funciones $y(x)$, un *funcional* es una regla que a cada $y(x)$ le asocia un escalar J y se escribe $J = J[y(x)]$ [Krasnov, 1992]. En la DFT se expresa la energía de N electrones como funcional de la densidad electrónica $E[\rho(\mathbf{r})]$, donde en la aproximación de campo medio

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.22)$$

siendo i el índice que etiqueta al i -ésimo estado electrónico $\psi_i(\mathbf{r}, s)$ en la posición \mathbf{r} y estado de espín s , cuya condición de normalización es

$$\sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (2.23)$$

De esta manera, la integral de la densidad sobre todo el espacio da el número total de electrones,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.24)$$

La energía total del sistema se puede escribir como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.25)$$

donde T es la energía cinética, V_{ee} es la energía potencial de interacción entre electrones

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.26)$$

y V_{ext} es la energía debida al potencial externo dada por

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.27)$$

donde el potencial externo $v(\mathbf{r})$ incluye al potencial generado por los iones. Cabe mencionar que $E[\rho(\mathbf{r})]$, $T[\rho(\mathbf{r})]$, $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ y $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ no depende de \mathbf{r} , sino de ρ .

Al minimizar el funcional (2.25) respecto a todas las densidades que cumplen (2.24) mediante el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, se encuentra la siguiente ecuación de Euler-Lagrange para el multiplicador μ

$$\frac{\delta\{E[\rho(\mathbf{r})] - \mu(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N)\}}{\delta\rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \mu = 0 \quad (2.28)$$

donde μ resulta ser el potencial químico [Parr, 1989] y el operador $\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})}$ es la derivada funcional respecto a la densidad. La ecuación (2.28) representa la ecuación para la densidad electrónica del estado base.

En 1965 Walter Kohn y Lu Jeu Sham propusieron una manera de encontrar la densidad electrónica que minimiza (2.25) para un sistema de N electrones interactuantes resolviendo un problema equivalente [Kohn, 1965]. Ellos introdujeron un sistema efectivo de N electrones no interactuantes –llamado *sistema de Kohn-Sham*– sujeto a un potencial externo v_s , cuya densidad electrónica del estado base sea la misma que la del sistema interactuante original cuando se aplican los teoremas de Hohenberg y Kohn al sistema de Kohn-Sham. De este modo el problema original se ha transformado en encontrar las soluciones de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.29)$$

la cuál está en unidades atómicas en las que la carga y masa del electrón, el radio de Bohr y \hbar son iguales a 1. La ecuación (2.29) se resuelve en forma autoconsistente, ya que $v_s(\mathbf{r})$ depende de ψ_i a través de la densidad electrónica como se verá más adelante en la ecuación (2.34). El método de Kohn-Sham ha permitido que la DFT sea hoy en día una herramienta práctica para cálculos electrónicos [Parr, 1989].

Utilizando el sistema de Kohn-Sham (2.25) puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
E[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \\
&= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + (T_s[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (J[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]) \quad (2.30) \\
&= T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]
\end{aligned}$$

en donde

$$T_s = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.31)$$

es la energía cinética del sistema de Kohn-Sham, $J[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de la energía de interacción Coulombiana entre los electrones del sistema interactuante y $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía de intercambio y correlación definido como

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.32)$$

De esta manera la ecuación (2.28) se convierte en

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.33)$$

en donde se introduce el potencial efectivo de Kohn-Sham definido por

$$\begin{aligned}
v_s(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\
&= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r})
\end{aligned} \quad (2.34)$$

con el potencial de correlación e intercambio

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.35)$$

La manera de proceder a encontrar la densidad electrónica del estado base del sistema interactuante y así encontrar la energía del estado base es proponiendo una densidad $\rho(\mathbf{r})$ inicial y con ésta construir $v_s(\mathbf{r})$ a partir de (2.34). Se resuelven las ecuaciones (2.29) y con sus soluciones se construye una nueva densidad vía (2.22). El proceso se repite hasta alcanzar autoconsistencia en la energía del estado base calculada con (2.30). El método no es exacto porque no existe una expresión analítica para la energía de correlación e intercambio. Existen diversas aproximaciones a este funcional aunque hasta la fecha la búsqueda de una $E_{xc}[\rho]$ general ha resultado un gran reto para los científicos. Kohn y Sham presentaron una aproximación a este funcional basados en los métodos de Llewellyn Thomas, Enrico Fermi y Paul Dirac para $v_{xc}(\mathbf{r})$. Esta aproximación se conoce hoy en día como la *aproximación de*

densidad local (LDA por sus siglas en inglés). Se dice que una aproximación es local si su densidad de energía y otras propiedades locales dependen sólo de la densidad electrónica en la vecindad de su posición. De otra manera la aproximación se denomina no local.

En la LDA se considera la energía de intercambio y correlación por partícula $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ de un gas uniforme de electrones de densidad ρ definida por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

y así usando la ecuación (2.35) se tiene

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho[(\mathbf{r})]}. \quad (2.37)$$

El funcional $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ se separa en sus contribuciones de correlación e intercambio

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.38)$$

donde $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ está dada por el funcional de energía de intercambio de Dirac [Parr, 1989]

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

y la parte de correlación $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ que se obtiene usando el método paramétrico de Perdew y Zunger [Perdew, 1981] es

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

donde r_s es el radio local de Seitz y cumple

$$\frac{1}{\rho(\mathbf{r})} = \frac{4}{3} \pi r_s^3, \quad (2.41)$$

$$x \equiv \sqrt{r_s}, \quad (2.42)$$

$$X(x) \equiv x^2 + bx + c, \quad (2.43)$$

y

$$Q \equiv \sqrt{4c - b^2}. \quad (2.44)$$

Los parámetros A , x_0 , b y c se determinan utilizando el método Monte Carlo. En el apéndice E de [Parr, 1989] se menciona la existencia de valores precisos de este

funcional gracias a los cálculos de Ceperley y Alder. Existen muchas refinaciones a este método de calcular los efectos de correlación e intercambio, en particular se utiliza la aproximación de gradientes generalizados (GGA) que considera correcciones a los funcionales agregando su dependencia en los gradientes de la densidad. Sin embargo, la LDA además de ser más sencillo resulta en algunas ocasiones más preciso al compararse con los resultados experimentales.

Como un cristal periódico está conformado por la repetición de una celda unitaria, una manera de comenzar el método de Kohn-Sham para cristales es tomar ondas planas como base para las funciones electrónicas usando el teorema de Bloch. Usando la expansión (1.7), las ecuaciones de Kohn-Sham (2.29) pueden reescribirse como [Bonder, 2004]

$$\sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + v_s(\mathbf{r}) \right) \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} \right] = \varepsilon_j \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} \quad (2.45)$$

que al multiplicarse por $\exp\{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}\}$ e integrarse sobre \mathbf{r} se convierte en

$$\sum_{\mathbf{G}} [H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}] C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{GG}'} + \tilde{v}_s(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_j C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad (2.46)$$

donde $\tilde{v}_s(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ es la transformada de Fourier de $v_s(\mathbf{r})$ y el hamiltoniano $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{GG}'} + \tilde{v}_s(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$. La solución a esta ecuación se obtiene diagonalizando $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ para después obtener los coeficientes $C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ y con ellos las funciones de onda a partir de la ecuación (1.7). El tamaño de la matriz $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ está determinado por la energía de corte E_{cutoff} que, como se mencionó en el capítulo anterior, sirve para truncar la base de ondas planas mediante la expresión (1.8).

2.3. Aproximaciones dentro de la DFT

Uno de los elementos más importantes en la DFT es el funcional de energía de correlación e intercambio (E_{xc}). Se han construido funcionales $E_{xc}[\rho]$ con diferentes suposiciones, por ejemplo, en la sección anterior introdujimos la aproximación de densidad local (LDA) y mencionamos la aproximación de gradientes generalizados (GGA). En esta sección enlistaremos las distintas aproximaciones que existen para E_{xc} en la actualidad y sus características más importantes, como se resume por Heiko Jacobsen y Luigi Cavallo ([Jacobsen, 2012]).

- *Aproximación de Densidad Local* (LDA). La LDA utiliza sólo la densidad local para el cálculo de E_{xc} . Como se mencionó en la sección 2.2, la LDA toma la densidad del gas uniforme de electrones y obtiene una forma analítica para el funcional de intercambio, como puede verse en la ecuación (2.39). En contraste, el funcional de correlación tiene expresión analítica sólo en los límites de alta y baja densidad dadas respectivamente por [Parr, 1989] $\varepsilon_c = 0.311\ln(r_s) - 0.048 + r_s[A\ln(r_s) + C]$ y $\varepsilon_c = 0.5 g_0/r_s + g_1/r_s^{3/2} + g_2/r_s^2 + \dots$. La expresión general (2.40) se consigue mediante la interpolación de estos dos límites. La LDA predice bien propiedades moleculares basadas en diferencias de energía relativas dentro de una densidad dada, por ejemplo, esta aproximación reproduce bien la geometría de compuestos representativos de los grupos principales de la tabla periódica en concordancia con los experimentos [Versluis, 1988]. Para compuestos de metales de transición, las separaciones ligantes metálicas son ligeramente subestimadas, pero todavía dentro del rango aceptable de los datos de rayos X [Ziegler, 1995]. Sin embargo, la LDA no describe bien las propiedades basadas en diferencias de energías entre densidades distintas, por ejemplo, las energías de enlace. En general, la LDA es una herramienta útil para la determinación de estructuras, pero no así para las propiedades termoquímicas.

- *Aproximación de gradientes generalizados* (GGA). La GGA añade los gradientes de las densidades locales al funcional de energía de intercambio y correlación E_{xc} separándolo en una parte de intercambio y otra de correlación mediante una corrección a los de la LDA. De las ecuaciones (2.36)-(2.39) se puede separar la contribución de intercambio como $E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \int \rho^{4/3} d\mathbf{r}$ dentro del formalismo de la LDA. Para introducir la inhomogeneidad en la densidad, la GGA considera este funcional como

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \int \rho^{4/3} F(s) d\mathbf{r} \quad (2.47)$$

donde

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2k_F \rho} \quad (2.48)$$

es una medida adimensional de la inhomogeneidad, siendo $k_F = (3\pi^2)^{1/3} \rho^{1/3}$ el vector de onda de Fermi para un gas homogéneo de electrones con densidad ρ . Nótese que para el sistema homogéneo de electrones se tienen $s = 0$ y $F(0) = 1$, en consecuencia $E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho]$. Utilizando información experimental se propuso que [Hua, 1997]

$$F(s) = 1 + \frac{b}{2^{1/3} C_x} \frac{x^2}{[1 + 6bx \ln(x + \sqrt{1 + x^2})]} \quad (2.49)$$

con

$$x = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} = (48\pi^2)^{1/3} s \quad (2.50)$$

donde $\rho_\sigma = 0.5\rho$ es la densidad de la componente de espín σ y $b = 0.0042$ en unidades atómicas.

El funcional de correlación se expresa vía (2.40) como

$$E_c^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int [\varepsilon_c(r_s, \zeta) + h(r_s, \zeta, s)] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.51)$$

donde $\rho_\uparrow(\mathbf{r})$ y $\rho_\downarrow(\mathbf{r})$ son respectivamente las densidades con espín \uparrow y \downarrow , $\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow) / \rho$ es la polarización de espín relativa. Al considerar el comportamiento esperado de E_c^{GGA} en los límites de alta densidad, $s \rightarrow 0$ y $s \rightarrow \infty$, se encuentra que la corrección h de la ecuación (2.51) [Perdew, 1996]

$$h = \gamma \phi^3 \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} s^2 \left[\frac{1 + As^2}{1 + As^2 + A^2 s^2} \right] \right\}, \quad (2.52)$$

donde $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] / 2$ es un factor de escalamiento de espín, $\beta \simeq 0.066725$, $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2$, $a_0 = \hbar^2 / me^2$ es el radio de Bohr y $A = (\beta / \gamma)[\exp\{-\varepsilon_c / (\gamma \phi^3 e^2 / a_0)\} - 1]^{-1}$.

La GGA es necesaria por ejemplo para estimar cuantitativamente energías de enlace. Un ejemplo es el funcional BP86 que toma la contribución de intercambio del trabajo de Becke [Becke, 1988] y la de correlación de Perdew [Perdew, 1986]. Cabe mencionar que los nombres de los primeros funcionales dentro de la GGA consistían en una abreviación de dos partes, la primera indicaba la fuente para intercambio y la segunda para correlación. Más tarde, se hizo costumbre tomar las correcciones de gradientes para correlación e intercambio del mismo trabajo, con lo que el nombre de los funcionales mostraba esto. Un ejemplo es el funcional PBE que toma sus contribuciones de correlación e intercambio del trabajo de Perdew, Burke y Ernzerhof [Perdew, 1996].

- *Metafuncionales* (MF). Estos funcionales añaden la densidad de energía cinética a la descripción de los funcionales. Cuando los funcionales se construyen a partir de los de la GGA se conocen como funcionales MGGA.

La diferencia de tiempo computacional entre LDA, GGA y los MGGA es poca, siendo el menor tiempo para LDA y el mayor para los MGGA. Existen aproximaciones más sofisticadas que requieren un tiempo computacional mucho mayor. Las consideraciones que se añaden en estas aproximaciones se usan para satisfacer restricciones más exactas o para lograr una mejor concordancia con los datos experimentales. Estas estrategias definen dos enfoques para mejorar los funcionales: semiempíricas y no empíricas. Además las siguientes aproximaciones consideran funcionales no locales.

- *Hiperfuncionales* (HiF). Los HiF añaden la densidad de energía de intercambio exacta. Becke derivó un funcional semiempírico conocido como B3LYP que, debido a su precisión provocó un ascenso meteórico de la DFT en los 1990's. Este tipo de funcionales requieren el ajuste de datos experimentales, de modo que representan una variación de la DFT conocida como DFT empírica. Las HiF pueden provenir de funcionales de la GGA, en cuyo caso se denominan hyper-GGA o HGGA, o bien de MGGA denominados HMGGA. El desarrollo de funcionales HMGGA es hoy en día un campo activo que ha producido resultados prometedores. En la Figura 18 se presenta una gráfica circular tomada de [Jacobsen, 2012], en donde se muestra el uso de algunos de los funcionales más populares a finales de la primera década de los años 2000's.

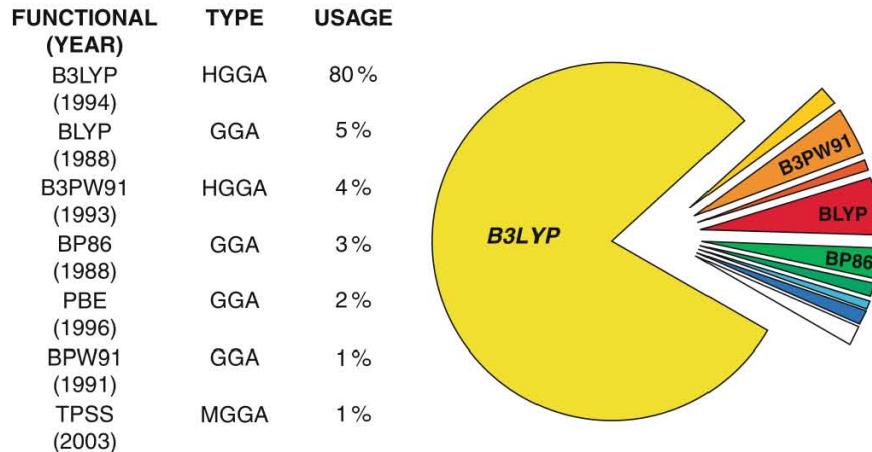


Figura 17. Uso de los funcionales más populares a finales de la primera década de los 2000's, tomada de [Jacobsen, 2012].

Ciertamente los hiperfuncionales han resultado ser muy precisos, sin embargo, son mucho más costosos computacionalmente. El método de DFT que se utilizará en un problema determinado debe elegirse de acuerdo a las necesidades y los recursos del investigador. En particular, para el estudio de la geometría de los sólidos es suficiente utilizar la LDA y la GGA, como puede verse en [Jacobsen, 2012].

2.4. El código CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) es un programa para realizar cálculos de la estructura electrónica de los materiales con métodos cuánticos a primeros principios dentro del formalismo de la DFT [Clark, 2005]. Se puede utilizar para modelar distintos materiales incluyendo sólidos cristalinos, moléculas, líquidos y materiales amorfos. El código de CASTEP fue desarrollado originalmente por Mike Payne y sus colaboradores de la Universidad de Cambridge a finales de los 1980's y principios de los 1990's para ser luego rediseñado por completo en 1999 por los autores del artículo [Clark, 2005].

La metodología de los cálculos de estructura electrónica de CASTEP puede resumirse como sigue. Se resuelve un conjunto de ecuaciones de Kohn-Sham utilizando las aproximaciones de ondas planas y pseudopotenciales discutidos en las secciones anteriores. En otras palabras, las funciones de onda se expanden en una base de ondas planas utilizando las ecuaciones (2.46) y el potencial entre los electrones y los iones se describe mediante pseudopotenciales *ab-initio* con las formulaciones de pseudopotenciales conservadores de la norma y ultrasuaves. Se utilizan esquemas de minimización de energía directos para obtener de manera autoconsistente las funciones de onda electrónicas y sus correspondientes densidades electrónicas. Los esquemas de minimización disponibles son dinámica molecular (MD) y BFGS, siglas de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [Press, 1997], la cual es una generalización del método de Newton. Además utiliza la Teoría Perturbativa de los Funcionales de la Densidad (DFPT, véase el apéndice) para calcular más propiedades físicas a partir de la energía total, como se muestra en la Tabla A1 del apéndice. Algunas de las propiedades físicas de los materiales que pueden obtenerse con CASTEP incluyen [Clark, 2005]:

- *Energías totales:* Cálculo de energía total, fuerzas, esfuerzos y constantes elásticas
- *Estructura electrónica:* Densidades de carga electrónica, orbitales, potenciales electrostáticos, estructura de bandas, densidades de estado y propiedades ópticas, todo esto sujeto a las consideraciones del cálculo de la brecha con DFT.
- *Geometría:* Optimización de las posiciones atómicas y parámetros de las celdas unitarias con y sin restricciones y bajo presiones y esfuerzos externos.

- *Respuesta a campos eléctricos externos:* Utilizando DFPT pueden obtenerse polarizabilidades de bulto, constantes dieléctricas, intensidad infrarroja de modos fonónicos, etc.

CASTEP realiza la relajación geométrica modificando la forma de la celda unitaria y las posiciones atómicas dentro de la misma hasta encontrar la mínima energía. Cabe mencionar que la DFT no calcula correctamente la energía de los estados excitados debido a que está diseñada para el estado base. En particular, calcula mal el ancho de la brecha energética de los semiconductores y aislantes subestimando su valor hasta en un 50% [Bonder, 2006]. Esta discrepancia puede superarse mediante el método *GW* de muchos cuerpos, en el cual se consideran una expansión del operador de autoenergía en términos de la función de Green vestida (*G*) y la interacción dinámicamente apantallada de Coulomb (*W*) [Hybertsen, 1986]. Se ha comprobado numéricamente que el espectro *GW* de la parte imaginaria de la función dieléctrica puede reproducirse razonablemente bien mediante un corrimiento rígido de las bandas de conducción hacia energías mayores utilizando un operador de tijeras (*scissors operator*) [Del Sole, 1993] lo que proporciona una manera más sencilla de solucionar el problema de la brecha.

Capítulo 3

Resultados

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) ha resultado ser una herramienta muy útil para el estudio de las propiedades de moléculas y sólidos. Como se discutió en el capítulo anterior, existen distintas aproximaciones para la energía de correlación e intercambio dentro de la DFT y como es de esperarse, al realizar cálculos con las distintas aproximaciones se tienen errores asociados a cada una. Aunque existen recomendaciones generales sobre el desempeño de los distintos funcionales para diferentes sistemas, como ejemplo puede verse [Jacobsen, 2012], es importante elegir el funcional que más convenga para cada problema particular de acuerdo a criterios de precisión y costo computacional. En particular, en este capítulo se inicia presentando los criterios usados para la elección de los funcionales utilizados en este trabajo, se continúa estudiando los efectos de la pasivación con hidrógeno en las propiedades estructurales y ópticas del silicio poroso (PSi), y finalmente se analizan los efectos de la pasivación con oxígeno (oxidación).

3.1. Calibración del cálculo

Al hacer cálculos de las propiedades de un sistema con las distintas aproximaciones de la DFT, se obtienen normalmente resultados que difieren entre sí, además la demanda computacional depende del tipo de funcional utilizado. Hay pocas referencias del desempeño de los distintos funcionales en la literatura, por lo que la elección de los funcionales y parámetros apropiados forman parte importante de cada estudio. Una manera de llevar a cabo esta elección es mediante una *calibración del cálculo*. La idea fundamental es realizar pruebas usando distintos funcionales para un sistema conocido más simple parecido o relacionado con el sistema a estudiar, calculando las propiedades de interés y comparando con los valores experimentales.

En esta tesis nos interesan las propiedades estructurales y ópticas del silicio poroso, por lo que calibraremos nuestro cálculo utilizando el silicio cristalino. Para la calibración del cálculo de propiedades estructurales, realizamos la relajación estructural del c-Si con distintos funcionales comparando los parámetros de red obtenidos con el valor experimental. En particular, como la posición de los picos de rayos X de difracción de Bragg es una medida directa del parámetro de red del c-Si, comparamos las posiciones teóricas calculadas mediante algunos funcionales con la

observada del pico de difracción de rayos X en los planos (400) ubicado en $2\theta = 69.132^\circ$, usando la línea $K_{\alpha 1}$ de longitud de onda 0.1540562nm de una fuente de cobre [NBS, 1976]. Los cálculos fueron realizados con CASTEP usando una celda unitaria de ocho átomos de Si (Figura 6), buscando la configuración de mínima energía mediante el esquema BFGS y empleando diferentes funcionales. En particular, utilizamos las correcciones de dispersión (DFT-D) debidas a interacciones del tipo Van der Waals disponibles en CASTEP: Grimme [Grimme, 2006], OBS [Ortmann, 2006] y TS [Tkatchenko, 2009]. En la Tabla 1 se muestran las posiciones de los picos calculadas con los distintos funcionales.

Tabla 1. Posición calculada del pico (400) de difracción de rayos X usando diferentes funcionales para c-Si con celda unitaria de ocho átomos.

Funcional	Esquema de minimización	DFT-D	Pico de difracción (2θ)
GGA PBE	BFGS	-	68.409
GGA PBE	BFGS	Grimme	69.236
GGA PBE	BFGS	TS	68.741
GGA PBESOL	BFGS	-	68.585
GGA PW91	BFGS	-	68.446
GGA PW91	BFGS	OBS	68.814
GGA RPBE	BFGS	-	68.268
GGA WC	BFGS	-	68.638
LDA	BFGS	-	69.652
LDA	BFGS	OBS	70.033

La Figura 18 muestra los espectros de difracción (400) de c-Si utilizando diferentes funcionales indicados en la figura en comparación con los datos experimentales (línea punteada). Como puede apreciarse de la Figura 18 y la Tabla 1, los resultados del funcional GGA PBE-Grimme son los más cercanos al valor experimental.

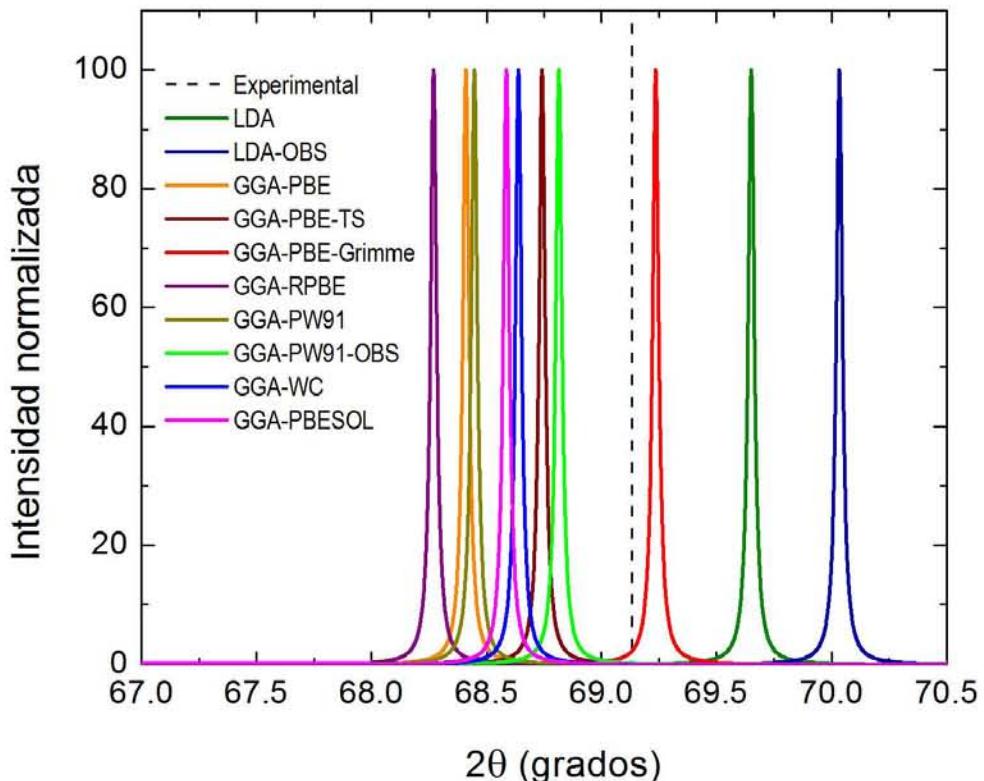


Figura 18. Pico de difracción (400) experimental (línea punteada) versus los calculados (líneas de colores) con distintos funcionales indicados en la figura.

La calibración de las propiedades ópticas se llevó a cabo mediante un estudio de espectroscopía Raman. El efecto Raman es una dispersión inelástica de luz en un sólido. La luz incidente interactúa con el sólido intercambiando energía entre los fotones y las excitaciones elementales. En primera instancia, los fotones incidentes son dispersados elásticamente en lo que se conoce como dispersión de Rayleigh, produciéndose fotones dispersados con la misma frecuencia. Sin embargo, los electrones pueden absorber o emitir una excitación antes de la reemisión de un fotón, en particular la contribución más importante al fenómeno es debida a los fonones. Cuando esto sucede, el fotón emitido es de menor frecuencia si se emite un fonón o de mayor frecuencia cuando se absorbe. La luz de menor frecuencia se conoce como *de Stokes* y la de mayor frecuencia como *anti-Stokes*. La frecuencia del fonón emitido o absorbido es igual a la diferencia entre las frecuencias del fotón incidente y el emitido. Dicha frecuencia recibe el nombre de *frecuencia Raman* o *corrimiento Raman*. Un espectro Raman es una gráfica de la intensidad de la radiación dispersada contra el corrimiento Raman, como puede verse en la Figura 19.

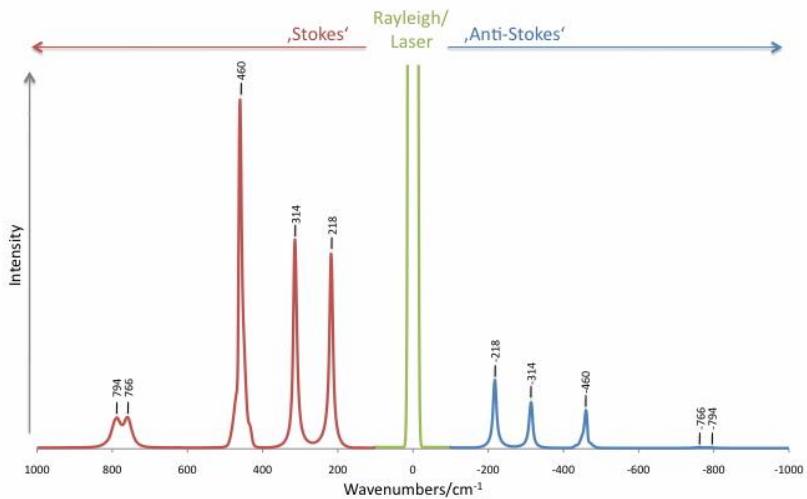


Figura 19. Espectro de dispersión inelástica Raman, donde se observan las dispersiones de Stokes y anti-Stokes siendo más intensos los picos de Stokes. Tomada de <http://www.raman.de/htmlEN/basics/intensityEng.html>

Desde el punto de vista de la electrodinámica clásica, el efecto Raman es consecuencia directa de las fluctuaciones del tensor de susceptibilidad eléctrica χ a temperatura finita, debidas a las vibraciones atómicas cuyos modos normales están cuantizadas en fonones [Yu, 2001]. En estos procesos se conserva la energía y el momento lineal, por lo tanto la frecuencia y el vector de onda se conservan. Normalmente se utilizan láseres de luz visible para la espectroscopía Raman, entonces, la conservación del vector de onda implica que, como el fonón implicado debe tener un vector de onda \mathbf{q} menor al del fotón incidente, típicamente \mathbf{q} es de un orden de magnitud de aproximadamente una centésima parte del tamaño de la primera zona de Brillouin en un semiconductor [Yu, 2001], por lo que los únicos fonones que pueden participar en la dispersión Raman, llamados *activos Raman*, cumplen que $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$. Lo anterior se aprecia en la Figura 20, donde (a) muestra la densidad de estados fonónicos (DOS) de c-Si calculada con la LDA dentro del formalismo de la Teoría Perturbativa de los Funcionales de la Densidad (DFPT) para una celda con dos átomos de silicio, y (b) la relación de dispersión fonónica en una trayectoria entre los puntos de alta simetría presentados en la Figura 8(b). Las coordenadas de estos puntos en la primera zona de Brillouin son: $W = [\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}] \frac{2\pi}{a}$, $L = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}] \frac{2\pi}{a}$, $\Gamma = [0, 0, 0] \frac{2\pi}{a}$, $X = [\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}] \frac{2\pi}{a}$ y $K = [\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}] \frac{2\pi}{a}$, donde $a = 0.541\text{nm}$ es el parámetro de red del c-Si. La Figura 20(c) es el espectro Raman obtenido de DFPT. De las Figuras 20(b) y 20(c) se observa que el único modo fonónico activo Raman es el punto Γ en la rama óptica (banda superior) que está aproximadamente en 519cm^{-1} , lo cual es consistente con la posición experimental del pico Raman [Hull,

1999]. Otro detalle importante es que los estados fonónicos del c-Si están acotados por este valor de la energía fonónica.

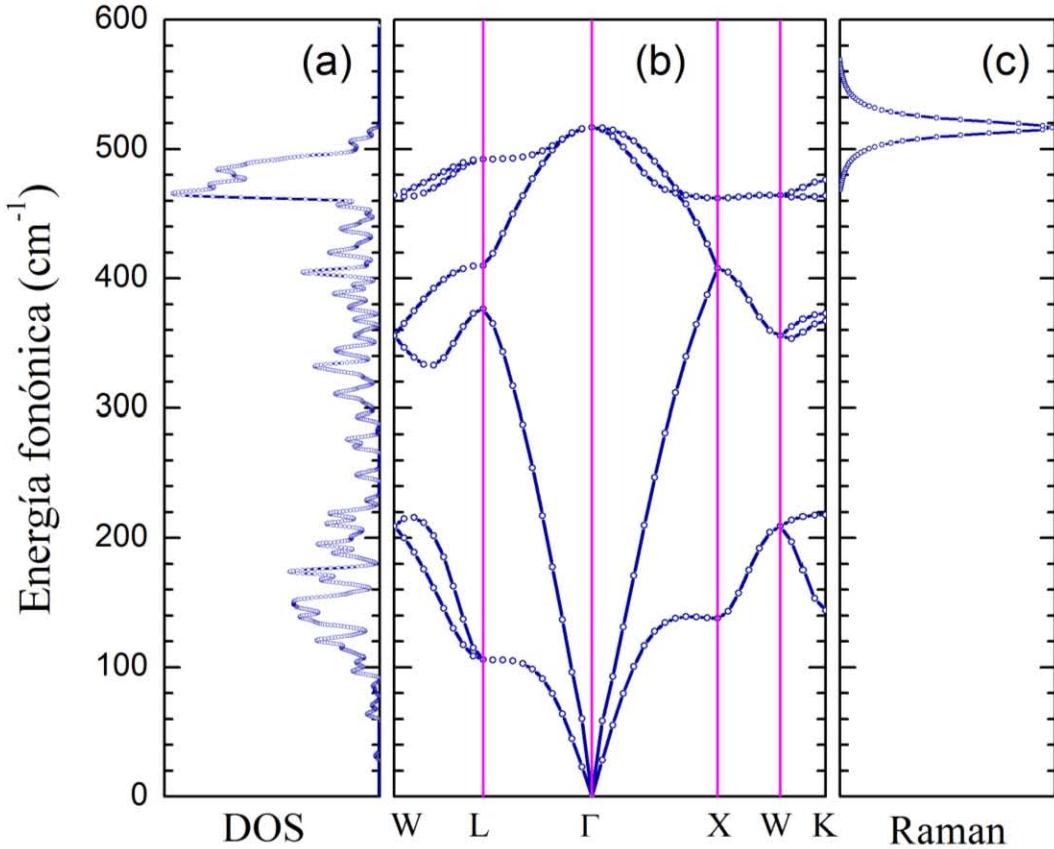


Figura 20. (a) Densidad de estados fonónicos. (b) Relación de dispersión fonónica. (c) Espectro de dispersión Raman, todas de c-Si calculadas LDA en DFPT para la celda unitaria de dos átomos de silicio.

La calibración del cálculo de las propiedades ópticas relacionadas con dispersiones inelásticas lo realizamos con una celda unitaria con dos átomos silicio calculando el espectro Raman con algunos funcionales. Al comparar los espectros observamos que la LDA predice mejor la posición experimental del pico [Hull, 1999], lo cual puede apreciarse en la Figura 21 donde los espectros se han calculado como Lorentzianas a una temperatura de 297K, luz incidente de 514.5nm y parámetro de ensanchamiento (smearing) de 14.0cm⁻¹.

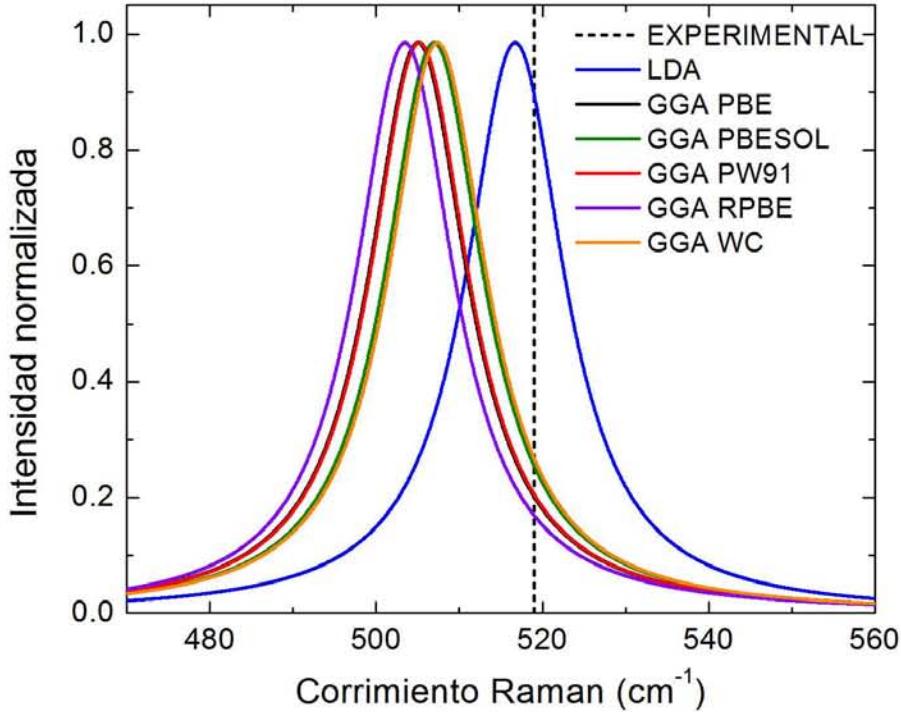


Figura 21. Espectros de dispersión Raman de c-Si calculados con distintos funcionales. La línea punteada muestra la posición experimental del pico.

Era de esperarse el buen desempeño de la LDA en el cálculo de las propiedades ópticas, ya que esta aproximación cumple correctamente la regla de suma para el hueco de correlación e intercambio [Harris, 1974]. Es importante recalcar que para estos cálculos se utiliza el formalismo de la DFPT que se discute en el apéndice.

Con esto termina nuestra calibración de los cálculos y concluimos que el funcional GGA-PBE Grimme es el funcional que predice mejor las propiedades estructurales y la LDA las propiedades ópticas. Cabe mencionar que al hacer la corrección Grimme el tiempo de cómputo se incrementa considerablemente, por lo que en algunos cálculos de estructuras hemos usado otros funcionales, pero todas las propiedades ópticas se han obtenido usando la LDA. En todos los casos los cálculos son de calidad ultra fina –la mayor precisión que ofrece CASTEP- utilizando pseudopotenciales conservadores de la norma construidos mediante el esquema de [Lin, 1993], el cual es un refinamiento del esquema RRKJ [Rappe, 1990] y que ha mostrado una mejor convergencia que los pseudopotenciales de Troullier y Martins [Troullier, 1991]. En la Tabla 4 se muestran los parámetros específicos de los cálculos de la calibración tanto de la optimización geométrica como de las propiedades ópticas.

Tabla 4. Parámetros utilizados en la calibración.

Parámetro	Valor
Tolerancia de convergencia de la energía total	$5.6 \times 10^{-6} eV/\text{átomo}$
Tolerancia de convergencia de la máxima fuerza	$0.01 eV/\text{\AA}$
Tolerancia de convergencia del máximo esfuerzo	$0.02 GPa$
Tolerancia de convergencia del máximo desplazamiento	$5.6 \times 10^{-4} \text{\AA}$
Tolerancia del campo autoconsistente	$5.6 \times 10^{-7} eV/\text{átomo}$
Algoritmo de minimización	BFGS
Pseudopotencial	Conservador de norma de tipo RRKJ
Espaciamiento entre puntos k	0.07\AA^{-1}
Energía de corte	$390.0 eV$

3.2. Pasivación con hidrógeno

Como se discutió en la sección 1.1, cuando se hace el anodizado electroquímico sobre c-Si para sintetizar PSi, se remueven átomos de silicio del cristal formándose así los poros. En la superficie del PSi *fresco* que se obtiene inmediatamente al finalizar el anodizado, se tienen átomos de silicio con enlaces sueltos por lo que en esta etapa el PSi es reactivo. El PSi fresco normalmente se satura con átomos de hidrógeno que se han liberado del HF durante el anodizado y se enlazan con los iones de silicio, formándose una película relativamente inerte sobre la superficie del PSi que disminuye su reactividad. Este proceso recibe el nombre de *pasivación*, precisamente porque “pasiva” (o apacigua) al PSi. Ciertamente, la saturación con cualquier agente que disminuya la reactividad del PSi fresco es una pasivación. Se ha observado que de manera natural el PSi se pasa con hidrógeno y con oxígeno (oxidación de PSi). En esta sección se presenta un estudio sobre los efectos de la pasivación con hidrógeno en distintos modelos de PSi.

Una de las consecuencias de la pasivación con hidrógeno es la expansión del PSi a lo largo de la dirección de los poros conforme la porosidad definida en la ecuación (1.10) aumenta. Algunos cálculos cuánticos previos sugieren una dependencia lineal de dicha expansión con la concentración de átomos de hidrógeno [Vázquez, 2002].

Dado el progreso en la capacidad de cómputo, tenemos hoy en día la posibilidad de extender los estudios ab-initio a superceldas más grandes utilizando otros funcionales, así como incluir los resultados de la calibración. En particular, optimizamos la geometría de estructuras porosas con el funcional GGA-PBE y estudiamos el comportamiento del cambio del volumen de la celda unitaria ΔV , respecto al volumen de la celda de c-Si correspondiente calculado en la calibración en función de la porosidad y la densidad de átomos de hidrógeno, sin restricción de los parámetros de red, manteniendo únicamente la de los ángulos de las celdas. El volumen de la celda unitaria de c-Si con 8 átomos relajado con el funcional GGA PBE obtenido en la calibración es 164.654722 \AA^3 . La porosidad se ha calculado mediante

$$P = \frac{\rho_{PSi}}{\rho_{cSi}} \times 100, \quad (3.1)$$

utilizando las masas del silicio (28.0855u) y del hidrógeno (1.00794u). Todas las estructuras porosas en esta tesis se han construido a partir de superceldas formadas mediante la unión de celdas de c-Si de 8 átomos (ver Figura 6) a lo largo de las direcciones x , y y z , removiendo columnas de átomos de silicio paralelas a la dirección z , ya que existe una dirección preferencial de los poros como se discutió en el primer capítulo. En este trabajo usamos la convención de llamar a al parámetro de red asociado a la dirección x , b al de y y c al de z . En la Tabla 5 se muestran las superceldas estudiadas con estructura porosa geométricamente optimizada y algunas de sus propiedades estructurales. Todos los cálculos de esta sección se llevaron a cabo con los mismos parámetros de la calibración resumidos en la Tabla 4 excepto que la energía de corte fue de 720.0eV, debido a la presencia de hidrógeno.

Tabla 5. Resultados de PSi obtenidos a partir de la supercelda de c-Si de 144 átomos (vista en dirección z). Las esferas amarillas representan los átomos de silicio y las blancas los de hidrógeno.

Nombre	Supercelda	Porosidad	Átomos de Si	Átomos de H	Parámetro c [Å]	Volumen [Å ³]
A		11.6%	64	14	5.52190	1514.28860
B		6.6%	120	14	5.49460	2657.66938
C		23.6%	49	24	11.23168	1382.04795
D		27.3%	46	32	11.16467	1443.59461
E		8.8%	132	22	10.97719	2997.78902
F		14.4%	124	30	10.98635	3008.07611
G		18.4%	118	40	11.00786	3070.45392
H		32.8%	96	68	11.20387	3166.06376
I		38.3%	88	60	11.24487	3122.80301
J		45.4%	76	58	11.29444	3174.59448

La estructura A se forma con la unión de tres celdas de 8 átomos de silicio en la dirección *a* y tres en *b* removiendo una columna de 8 átomos de silicio. En la B se unieron cuatro celdas de 8 átomos de silicio en *a* y cuatro en *b* removiendo también una columna de 8 átomos de silicio. A diferencia de las estructuras A y B, las demás superceldas fueron construidas uniendo dos capas con espesor de 0.54307nm en la dirección *c*, donde cada capa tiene un poro de diámetro distinto, es decir, poros ondulantes. En particular, las estructuras C y D se construyeron a partir de una supercelda de c-Si de 64 átomos uniendo 2 celdas unitarias cúbicas de 8 átomos en las tres direcciones. En la C se removió una columna de 11 átomos de silicio de la capa superior y otra de 4 de la inferior, mientras que en la D una de 13 de la superior y una de 5 de la inferior. Las demás estructuras se han construido a partir de una supercelda de dos capas de c-Si con 72 átomos cada una, las cuales están formadas por 9 celdas unitarias de 8 átomos. En la estructura E se han removido 8 átomos de silicio de la capa superior y 4 de la inferior, en la F 16 de la superior y 4 de la inferior, en la G 18 de la superior y 8 de la inferior, en la H 40 átomos de la superior y 8 de la inferior, la I 40 de la superior y 16 de la inferior y en la J 40 de la superior y 28 de la inferior.

Los parámetros de red presentados en la Tabla 5 muestran una clara expansión respecto a 5.480978Å que corresponde al del c-Si relajado con este mismo funcional en una celda unitaria de 8 átomos. Esta expansión puede apreciarse en la Figura 22 a través de la posición de los picos de difracción de rayos X de los planos (400) calculados con las mismas condiciones de difracción que en la calibración, en donde la curva negra es la de c-Si relajado con el funcional GGA-PBE.

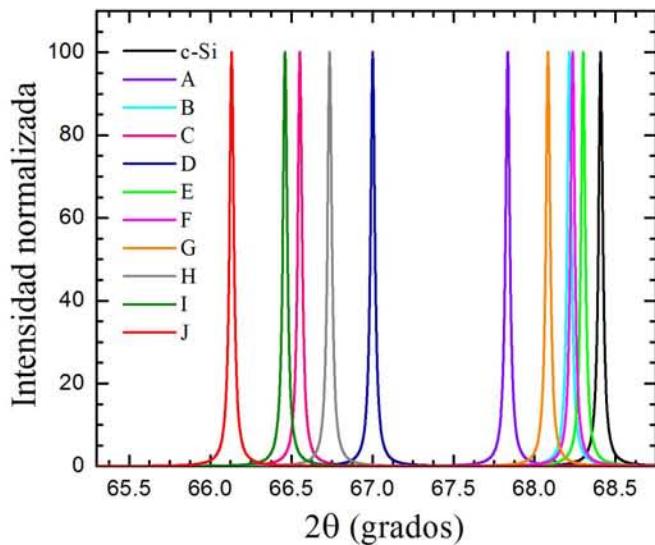


Figura 22. Pico de difracción (400) de rayos X del c-Si relajado con el funcional GGA-PBE (línea negra) versus los calculados (líneas de colores) para las estructuras de la Tabla 5.

Nótese en la Figura 22 que los picos de nuestras estructuras porosas se encuentran a la izquierda del de c-Si, implicando un incremento en la distancia interplanar según la ley de Bragg.

En la Figura 23 se muestra la variación del parámetro c resultante de la optimización geométrica con respecto al valor obtenido de la calibración con el funcional GGA-PBE (Δc) para las estructuras de la Tabla 5. Con el fin de analizar variables adimensionales, dicha variación se presenta normalizada respecto al valor de c de la calibración. Obsérvese el comportamiento cuasilineal de $\Delta c/c$ respecto a la porosidad.

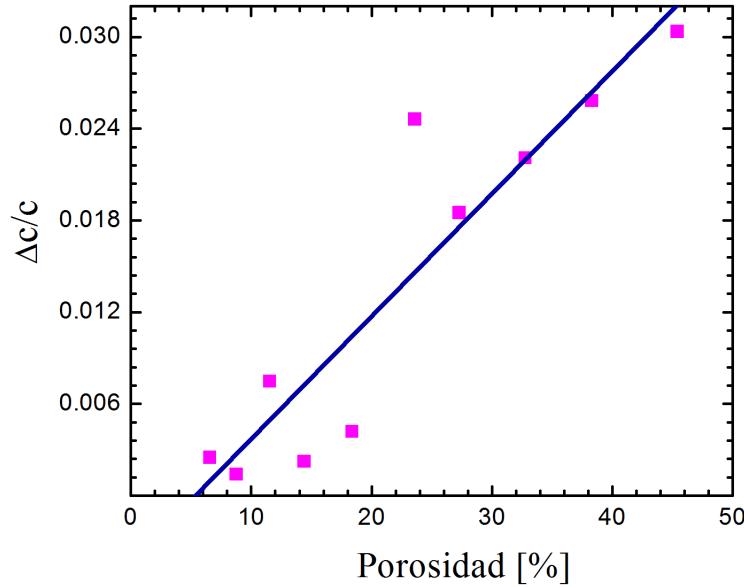


Figura 23. Variación normalizada del parámetro c de las estructuras de la Tabla 5 en función de la porosidad.

Cabe señalar que los valores de $\Delta c/c \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ obtenidos del cálculo ab-initio son un orden de magnitud mayor que los valores experimentales [Buttard, 1998]. Un estudio llevado a cabo por nuestro grupo confirma la expansión estructural de $\Delta c/c = 6.322 \times 10^{-4}$ derivado de los espectros de rayos X mostrados en la Figura 24(a). Creemos que esta discrepancia entre la teoría y el experimento puede deberse a que nuestras estructuras del PSi analizadas en esta tesis poseen poros con diámetros menores que 1nm, mientras que los valores experimentales son típicamente 5nm, como se muestra en la Figura 24(b') obtenida de un estudio de adsorción de gas de N₂ mostrado en la Figura 24(b).

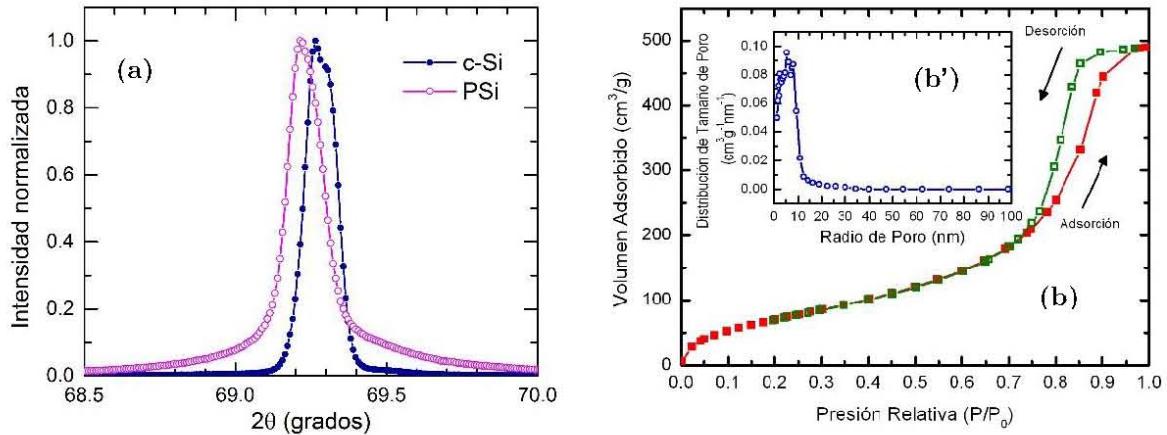


Figura 24. (a) Espectros de difracción de rayos X de c-Si (círculos sólidos) y PSi (círculos abiertos) medidas por R. Cisneros, (b) isotermas a 77K de adsorción (cuadrados sólidos) y desorción (cuadrados abiertos) de N₂ como función de la presión de gas (P) normalizada por la presión de saturación de adsorción (P_0) y (b') distribución de tamaño de poro obtenida mediante el método BJH derivado de las isotermas [Cisneros, 2010].

Cabe resaltar que los cálculos ab-initio de las estructuras de la Tabla 5 contienen como única restricción ángulos fijos permitiendo la expansión en todas las direcciones, por lo que una medida más representativa de la expansión estructural es la variación normalizada del volumen respecto al volumen del c-Si relajado. En la Figura 25 se presenta esta medida en función de (a) la porosidad y (b) la densidad de átomos de hidrógeno definida como el número de átomos de hidrógeno en la supercelda dividido por el volumen de la supercelda relajada. Es notable que $\Delta V/V$ tiene un comportamiento lineal similar al encontrado en [Vázquez, 2002], a pesar de que nuestras estructuras tienen una variación en tamaño y morfología de los poros mucho mayor que la de dicha referencia. Esto confirma que la expansión estructural se debe a la repulsión electromagnética entre los átomos de hidrógeno. En consecuencia, para una porosidad dada, los poros de menor diámetro sobreestiman la expansión estructural ya que la forma cóncava de los poros produce una repulsión mayor debido al acercamiento adicional entre los átomos de hidrógeno. En general se observa que la porosidad no es el único parámetro que caracteriza al PSi, el diámetro y la morfología podrían ser parámetros importantes para determinar las propiedades del PSi.

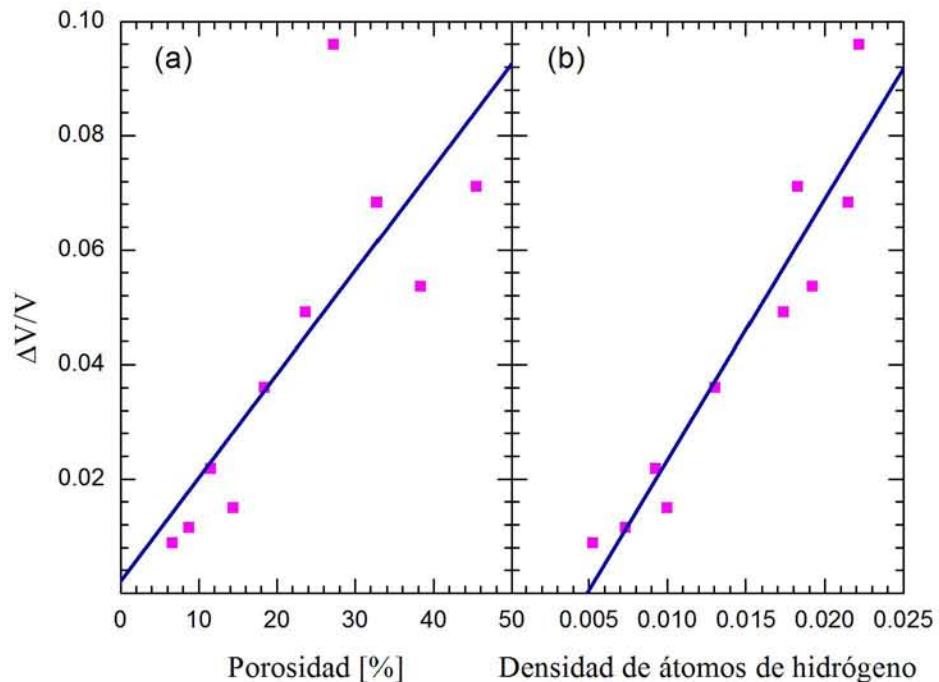


Figura 25. Variación normalizada del volumen de las estructuras de la Tabla 5 en función de la porosidad.

Por otro lado, se llevó a cabo un estudio de los espectros Raman para PSi pasivado con hidrógeno usando la supercelda mostrada en la Figura 26, construida a partir de una de silicio cristalino con 8 átomos removiendo uno de ellos y pasivando con cuatro átomos de hidrógeno.

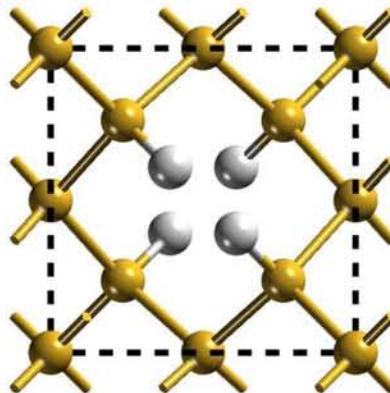


Figura 26. Supercella de PSi obtenida a partir de una celda de c-Si con 8 átomos. Las esferas amarillas representan los átomos de silicio y las blancas los de hidrógeno.

El cálculo se realizó con la LDA en la DFPT. Cabe mencionar que esta supercelda es más pequeña que las anteriores, debido a que el tiempo de cómputo es mayor en los cálculos de DFPT. Las Figuras 27 muestran (a) el espectro Raman, (b) la densidad de estados fonónicos (DOS), (c) la densidad de estados fonónicos parcial para los átomos de hidrógeno, (d) la densidad de estados fonónicos parcial de los átomos de silicio superficiales y (e) la densidad de estados fonónicos parcial de los

átomos de silicio internos o de bulto (*bulk*). En particular, notamos en el espectro Raman la presencia de los picos en las energías 158.283cm^{-1} , 361.701cm^{-1} , 485.387cm^{-1} , 625.428cm^{-1} , 2201.661 cm^{-1} y 2268.993 cm^{-1} .

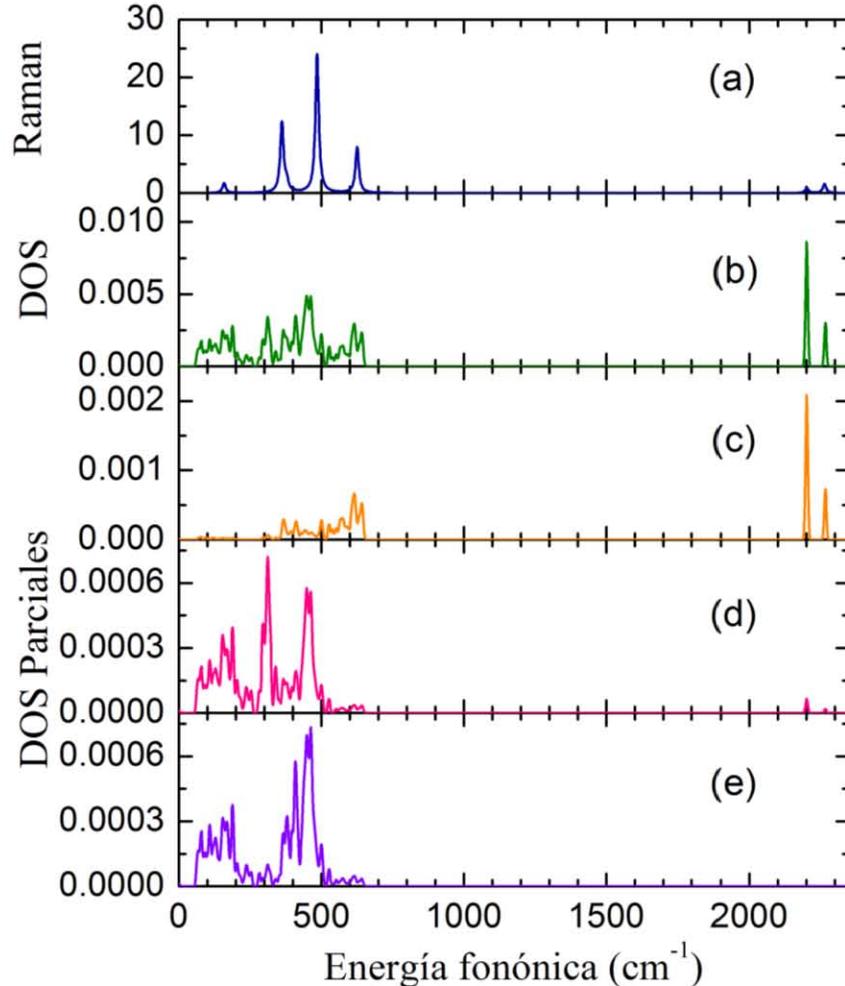


Figura 27. (a) Espectro Raman en unidades arbitrarias (b) Densidad de estados fonónicos (DOS) (c) DOS parcial de los átomos de hidrógeno (d) DOS parcial de los átomos de silicio superficiales (e) DOS parcial de los átomos de silicio internos (de bulto).

Se observa de la Figura 27(c) que los picos en 625.428cm^{-1} , 2201.661cm^{-1} y 2268.993cm^{-1} se deben a los modos fonónicos relacionados a los átomos de hidrógeno y sus enlaces con los átomos de silicio en la superficie del poro, mientras que los picos en 158.283cm^{-1} , 361.701cm^{-1} y 485.387cm^{-1} se deben a los átomos de silicio. En particular, pensamos que los picos de 158.283cm^{-1} y de 361.701cm^{-1} podrían deberse al doblez de la primera zona de Brillouin inducido por el uso de superceldas produciendo un aumento espurio de puntos gama que son activos Raman. Por otro lado, se observa un corrimiento del pico principal Raman de 519cm^{-1} para c-Si a 485.387cm^{-1} . Este corrimiento podría deberse al confinamiento cuántico de los fonones. En un

cristal los modos fonónicos activos Raman son de $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$ o longitud de onda tendiendo a infinito. En el PSi, los modos fonónicos son confinados por la presencia de los poros produciendo una disminución de la máxima frecuencia de la rama óptica, ya que la máxima de c-Si de 519cm^{-1} ubicada en el punto Γ ya no es accesible. Por otro lado, el desorden inducido por los poros relaja la regla de selección de longitudes de onda infinita para los activos Raman permitiendo la participación de los de longitudes de onda larga a la dispersión inelástica Raman. De hecho, experimentalmente se ha encontrado que el pico principal del espectro Raman de PSi tiene un corrimiento hacia energías menores respecto al de c-Si [Alfaro, 2011].

3.3. Pasivación con oxígeno

El silicio poroso es particularmente susceptible a la oxidación debido a su extensa área superficial y a la reactividad de los enlaces Si-H y Si-Si. En particular, la industria de la microelectrónica utiliza la oxidación térmica para producir óxidos de alta calidad sobre silicio para la construcción de diodos y elementos relacionados [Sailor, 2014]. En la oxidación térmica los átomos de oxígeno principalmente reaccionan con los enlaces Si-Si, ya que son más débiles que los Si-H [Sailor, 2012]. En la oxidación en condiciones ambiente los grupos Si-H pueden permanecer por mucho tiempo en el PSi (semanas o más), sin embargo, las temperaturas más altas pueden remover estos grupos. Dependiendo de la duración de la reacción, la oxidación atmosférica a temperaturas entre 60°C y 100°C comienza a remover especies Si-H y genera especies Si-O y Si-OH en la superficie [Ogata, 1995]. A temperaturas del orden de 900°C el PSi se convierte completamente en óxido de silicio [Pacholski, 2005]. Todo lo anterior motiva la realización de estudios de la pasivación de PSi hidrogenado con átomos de oxígeno. En particular, en esta sección presentamos un estudio de los efectos de la presencia de átomos de oxígeno en una supercelda de PSi inicialmente pasivada con hidrógeno. Todas las estructuras estudiadas parten de una supercelda de c-Si de 32 átomos formada con la unión de dos celdas de 8 átomos en la dirección a y dos en la dirección b , a la que se le ha removido una columna de 13 átomos de silicio en la dirección c . En la Tabla 6 se muestran estas estructuras relajadas y sus propiedades. Los parámetros de la optimización geométrica son los mismos de la Tabla 4 a excepción del espaciamiento de los puntos k que en este caso es de 0.02\AA^{-1} y la energía de corte de 900eV.

Tabla 6. Resultados de PSi oxidado donde las esferas amarillas representan los átomos de silicio, las blancas los de hidrógeno y las rojas los de oxígeno.

Nombre	Estructura	Átomos de oxígeno	Funcional	Parámetro c [Å]	Volumen [Å ³]
K		0	GGA PBE	5.452876	762.831628
L		2	GGA PBE	5.342781	747.429841
M		2	GGA PBE Grimme	5.159271	721.757609
N		3	GGA PBE	5.325814	745.056289
O		4	GGA PBE Grimme	5.178809	724.490974
P		6	GGA PBE	5.153482	720.947827

Se parte inicialmente de una estructura pasivada con 20 átomos de hidrógeno (K) y se procede a remplazar conjuntos dos átomos de hidrógeno contiguos por uno de oxígeno que enlaza dos átomos de silicio. En la estructura L se ha hecho lo anterior para dos puntos simétricos y se ha hecho la optimización de la geometría con el funcional GGA-PBE. La estructura M es igual a la L excepto que el cálculo cuántico incluye la corrección de dispersión Grimme al funcional. La estructura N tiene tres átomos de oxígeno reemplazando a tres pares de hidrógenos, mientras que la O tiene cuatro. La estructura P tiene 6 átomos de oxígeno. En la tabla se indica el funcional utilizado en cada caso. Estas estructuras representan una oxidación sistemática de PSi con porosidad y diámetro de poro fijos. Todos los cálculos se han hecho con la restricción de los ángulos de la celda dejando libres los parámetros de red.

En la Figura 28 se muestra la variación estructural monitoreada a través de $\Delta V/V$ y $\Delta c/c$ como función del número de átomos de oxígeno por supercelda. Estas variaciones se calculan respecto a los valores de calibración obtenidos al relajar el c-Si con sus respectivos funcionales mostrados en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetro de red c y volumen de la supercelda de c-Si de 32 átomos.

Funcional	Parámetro c [Å]	Volumen [Å ³]
GGA PBE	5.480978	658.618888
GGA PBE Grimme	5.423542	638.129816

Podemos notar en las Figuras 28 (a) y (b) que existe una disminución del volumen y del parámetro c respecto a la estructura sin oxígenos al introducir átomos de oxígeno sobre la superficie de los poros.

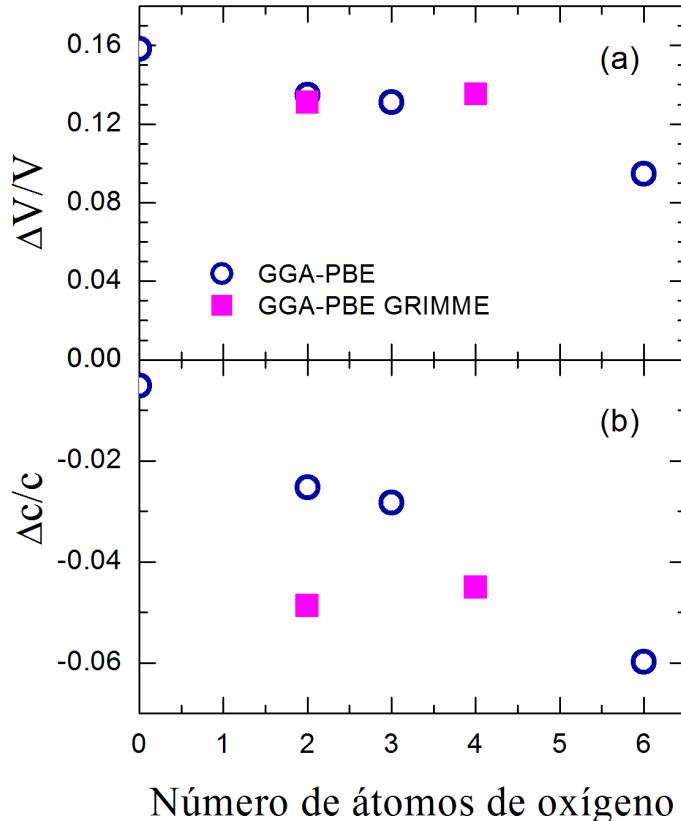


Figura 28. Variación normalizada del (a) volumen y (b) parámetro c de las estructuras de la Tabla 6 versus el número de átomos de oxígeno por supercelda usando los funcionales GGA-PBE (círculos abiertos) y GGA-PBE GRIMME (cuadrados sólidos).

A la fecha, los resultados experimentales preliminares de nuestro grupo no muestran una tendencia concluyente con respecto a la variación estructural mediante oxidación térmica, por lo que se requieren más estudios tanto teóricos como experimentales para aclarar dicha variación. Cabe mencionar que el estudio de la variación estructural durante la oxidación térmica tiene implicaciones en la química de superficie del PSi, así como para entender la difusión de los átomos de oxígeno en su estructura.

Conclusiones

En esta tesis hemos realizado un estudio a primeros principios del silicio poroso (PSi) y los efectos de la pasivación con hidrógeno y oxígeno en sus propiedades estructurales y ópticas. La elección del método ab-initio se debe a su efectividad en el análisis de la química de superficie de PSi y particularmente, la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) se destaca por su confiabilidad en las predicciones de variaciones estructurales. Hemos modelado al PSi mediante la técnica de superceldas teniendo en cuenta el carácter cristalino del PSi mostrado en sus patrones de difracción. Dicha técnica tiene la virtud de enfatizar el confinamiento cuántico de las excitaciones así como la interconectividad de la estructura, sin embargo, en este modelo se ignora el desorden de los poros.

Las principales conclusiones de este estudio se pueden resumir como sigue:

1. La elección del funcional dentro de la DFT tiene efectos notables en los resultados.
2. La calibración de los cálculos en sistemas de referencia podría ser esencial para la obtención de resultados cuantitativamente confiables.
3. Los resultados muestran una expansión estructural del PSi pasivado con átomos de hidrógeno en concordancia con los resultados experimentales.
4. Variación lineal de la expansión estructural respecto a la densidad de hidrógeno independiente de porosidad, tamaño y morfología de poros.
5. Los poros de diámetro reducido sobreestiman la expansión estructural.
6. Corrimiento a bajas energías del pico principal Raman revela el confinamiento cuántico de los fonones en PSi.
7. Los resultados preliminares muestran una contracción estructural cuando los átomos de oxígeno enlazan a dos átomos de silicio en la superficie de los poros.

Uno de los aspectos más relevantes de esta tesis consiste en implementar la calibración como la base de los cálculos de DFT, dado el poco control de los efectos de las aproximaciones contenidas. Un estudio complementario de la oxidación en PSi podría incluir hidroxilos en la superficie de los poros, como se realizó para la espectroscopía infrarroja [Alfaro, 2014].

Apéndice: Teoría Perturbativa de los Funcionales de la Densidad

Aunque la energía total es la cantidad central para la DFT, es de gran interés estudiar la respuesta de esta energía a influencias externas entre otras cosas porque permite hacer más comparaciones directas con datos experimentales. Si perturbamos al sistema de alguna manera entonces puede expandirse la energía en una serie de perturbaciones. Por ejemplo, si se calcula la energía a segundo orden respecto a una perturbación dada puede obtenerse lo siguiente [Clark, 2005]

Tabla A1. Cantidades físicas que pueden obtenerse a partir del estudio de la energía a segundo orden de su expansión en serie respecto diferentes perturbaciones.

Perturbación	Cantidad física
Posiciones atómicas	Fonones
Campo eléctrico	Propiedades dieléctricas
Campo magnético	Resonancia magnética nuclear
Parámetros de red	Constantes eléctricas
Punto k	Cargas de Born

En general, el cálculo de las propiedades vibracionales de los materiales a partir de su estructura electrónica es una meta importante en el modelaje de materiales. Una gran variedad de propiedades físicas de los cristales perfectos depende de la dinámica de su red, por ejemplo los calores específicos, la expansión térmica, la dependencia de los espectros ópticos con la temperatura, y los fenómenos relacionados con la interacción electrón-fonón como la resistividad de los metales. Además, la espectroscopía vibracional es muy importante para la caracterización de materiales. Calcular con precisión frecuencias y patrones de desplazamiento permite conocer información importante sobre la estructura atómica y electrónica de los materiales [Giannozzi, 2005]. Cuando la energía total se toma de la DFT entonces la teoría que resulta del estudio de las perturbaciones de dicha energía se conoce como teoría perturbativa de los funcionales de la densidad (DFPT).

Consideremos el hamiltoniano de N electrones interactuantes en la aproximación de Born- Oppenheimer -véanse las ecuaciones (2.4) y (2.5)- y escribámoslo como

$$H_{\{\mathbf{R}\}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,I} v_I(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) + E_N(\{\mathbf{R}\}) \quad (\text{A.1})$$

en donde e es la carga de un electrón, $E_N(\{\mathbf{R}\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$ es la energía electrostática entre los núcleos, \mathbf{R}_I es la posición del I -ésimo núcleo atómico con número atómico Z_I , $\{\mathbf{R}\}$ es el conjunto de todas las coordenadas nucleares, $v_I(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) = -Z_I e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ es la interacción coulombiana entre el i -ésimo electrón con posición \mathbf{r}_i y el I -ésimo núcleo, introduciendo la notación $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \nabla$ y $\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} = \nabla^2$.

La configuración geométrica del sistema en equilibrio se determina con la condición de que las fuerzas que actúan sobre todos los núcleos se anulen. Dichas fuerzas pueden calcularse a partir de (A.1) utilizando el teorema de Hellmann-Feynman. La fuerza sobre el I -ésimo núcleo atómico es:

$$\mathbf{F}_I \equiv -\frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi_{\{\mathbf{R}\}} \left| \frac{\partial H_{\{\mathbf{R}\}}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi_{\{\mathbf{R}\}} \right\rangle \quad (\text{A.2})$$

en donde $\Psi_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ es la función de onda del estado base del hamiltoniano (A.1).

Al tomar solo las partes del hamiltoniano que dependen de \mathbf{R}_I y recordando la definición de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ que en adelante escribiremos para el estado base como

$$n(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (\text{A.3})$$

tenemos que

$$\mathbf{F}_I = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (\text{A.4})$$

Si ahora hacemos la aproximación de que el sistema se encuentra cerca de su geometría de equilibrio podemos aplicar la aproximación armónica al hamiltoniano del sistema completo reduciéndolo a un hamiltoniano de un sistema de osciladores armónicos independientes llamados *modos normales* cuyas frecuencias ω y patrones de desplazamiento U_I^α para el α -ésimo componente del I -ésimo átomo se determinan mediante la ecuación secular [Giannozzi, 2005]:

$$\sum_{J,\beta} (C_{IJ}^{\alpha\beta} - M_I \omega^2 \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta}) U_J^\beta = 0 \quad (\text{A.5})$$

donde M_I es la masa del I -ésimo núcleo y $C_{IJ}^{\alpha\beta}$ es la matriz de *constantes de fuerza interatómica* (CFIs) definida por

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} = -\frac{\partial F_I^\alpha}{\partial F_J^\beta} \quad (\text{A.6})$$

Utilizando los resultados de la DFT y la notación de esta sección, podemos escribir el funcional de energía total para el sistema completo en la aproximación de Born-Oppenheimer como

$$E(\{\mathbf{R}\}) = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_N(\{\mathbf{R}\}) \quad (\text{A.7})$$

en donde se ha considerado que el potencial externo es $v(\mathbf{r}) = V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) = \sum_I v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$.

De esta manera se pueden calcular las fuerzas con la DFT obteniendo [Gianozzi, 2005]

$$\mathbf{F}_I^{DFT} = - \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} - \int \frac{\delta E(\{\mathbf{R}\})}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} \quad (\text{A.8})$$

Cuyo último término se vuelve cero para la densidad electrónica del estado base debido a que la derivada funcional de $E(\{\mathbf{R}\})$ se iguala a una constante y la integral de la derivada de $n(\mathbf{r})$ es cero por conservación de la carga. De este modo se tiene que

$$\mathbf{F}_I^{DFT} = \mathbf{F}_I \quad (\text{A.9})$$

Lo que permite calcular las CFIs con DFPT. Utilizando las ecuaciones (A.6) y (A.8) para la densidad electrónica del estado base se tiene que

$$\frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \delta_{IJ} \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \quad (\text{A.10})$$

Si se escribe a la densidad electrónica suponiendo que nuestro material es un aislante no magnético (para simplificar la notación) de modo que los $N/2$ orbitales de menor energía acomodan dos electrones de espín opuesto se tiene que

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad \text{donde las } \psi_n(\mathbf{r}) \text{ son las soluciones de las ecuaciones de Kohn-}$$

Sham. Si el hamiltoniano no perturbado es invariante ante la reversión del tiempo podemos escribir

$$\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (\text{A.11})$$

y las derivadas de los orbitales de Kohn-Sham pueden obtenerse derivando respecto a las posiciones nucleares las ecuaciones de Kohn-Sham (2.29) con lo que se llega a

$$(\hat{h}_s - \varepsilon_i) \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = - \left(\frac{\partial v_s(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \mathbf{R}_I} \right) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.12})$$

en donde

$$\frac{\partial v_s(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} + e^2 \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial n(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r}')} \frac{\partial n(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r}' \quad (\text{A.13})$$

y

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \mathbf{R}_I} = \left\langle \psi_i \left| \frac{\partial v_s}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{A.14})$$

Las ecuaciones (A.11)-(A.14) forman un sistema autoconsistente de ecuaciones con lo que en principio sólo resta el problema computacional.

Referencias

- [Alfaro, 2011] P. Alfaro, R. Cisneros, M. Bizarro, M. Cruz-Irisson y C. Wang, Raman scattering by confined optical phonons in Si and Ge nanostructures, *Nanoscale* **3**, 1246 (2011).
- [Alfaro, 2014] P. Alfaro, A. Palavicini y C. Wang, Hydrogen, oxygen and hydroxyl on porous silicon surface: A joint density-functional perturbation theory and infrared spectroscopy approach, *Thin Solid Films* **571**, 206 (2014).
- [Assael, 2012] M. J. Assael, I. J. Armyra, J. Brillo, S. V. Stankus, J. Wu y W. A. Wakeham, Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium, and Zinc, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **41**, 033101 (2012).
- [Becke, 1988] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [Bisi, 2000] O. Bisi, S. Ossicini y L. Pavesi, Porous Silicon: a Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics, *Surface Science Reports* **38**, (2000), p. 46.
- [Bonder, 2004] Y. Bonder Grimberg, *Estudio ab initio de Silicio Poroso Birrefringente*, tesis presentada en la Facultad de Ciencias, UNAM, México, 2004, p. 18-21.
- [Bonder, 2006] Y. Bonder y C. Wang, A first-principles model of birrefringent porous silicon, *J. Appl. Phys.* **100**, 044319 (2006).
- [Bruus, 2004] H. Bruus y K. Flensberg, *Many-Body quantum theory in condensed matter physics: An introduction* (Oxford University Press, 2004).
- [Buttard, 1998] D. Buttard, D. Bellet, G. Dolino y T. Baumbach, Thin layers and multilayers of porous silicon: X-ray diffraction investigation, *J. Appl. Phys.* **83**, 5814 (1998).
- [Canham, 1990] L. T. Canham, Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [Canham, 2014] L. T. Canham, *Handbook of Porous Silicon* (Springer, 2014).

- [Christophersen, 2001] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jäger, W. Jäger y H. Föll, Crystal Orientation Dependence and Anisotropic Properties of Macropore Formation of p- and n-Type Silicon, *J. of The Electrochemical Society* **148**, E267 (2001).
- [Clark, 2005] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M.I. J. Probert, K. Refson y M. C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **220**, 567 (2005).
- [Cisneros, 2010] R. Cisneros, H. Pfeiffer y C. Wang, Oxygen Absorption in Free-Standing Porous Silicon: A Structural, Optical and Kinetic Analysis, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 686 (2010).
- [Cohen, 1989] M. L. Cohen y J. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, (Springer, Berlin, 1989).
- [Cruz, 1996] M. Cruz, C. Wang, M. R. Beltrán y J. Tagüeña-Martínez, Morphological effects on the electronic band structure of porous silicon, *Phys. Rev. B* **53**, 3827 (1996).
- [de la Peña, 2003] L. de la Peña y M. Villavicencio, *Problemas y ejercicios de mecánica cuántica*, (Fondo de Cultura Económica, México, 2003).
- [Del Sole, 1993] R. Del Sole y R. Girlanda, Optical properties of semiconductors within the independent-quasiparticle approximation, *Phys. Rev. B* **48**, 11789 (1993).
- [Fermi, 1927] E. Fermi, Statistical method to determine some properties of atoms, *Rendiconti Lincei* **6**, 602 (1927).
- [Giannozzi, 2005] P. Giannozzi y S. Baroni, Density-Functional Perturbation Theory en *Handbook of Materials Modeling*, S. Yip (ed.) (Springer 2005) p. 189-208.
- [Grimme, 2006] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* **27**, 1788 (2006).
- [Gutiérrez-González, 2014] I. Gutiérrez-González, B. Molina-Brito, A. W. Götz, F. L. Castillo-Alvarado y J. I. Rodríguez, Structural and electronic properties of the P3HT–PCBM dimer: A theoretical Study, *Chem. Phys. Lett.* **612**, 234 (2014).

- [**Harraz, 2014**] F. A. Harraz, Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review, *Sensors and Actuators B* **202**, 897 (2014).
- [**Harris, 1974**] J. Harris y R. O. Jones, The surface energy of a bounded electron gas, *J. Phys. F: Metal Phys.* **4**, 1170 (1974).
- [**Hohenberg, 1964**] P. Hohenberg y W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [**Hua, 1997**] X. Hua, X. Chen y W. A. Goddard III, Generalized generalized gradient approximation: An improved density-functional theory for accurate orbital eigenvalues, *Phys. Rev. B* **55**, 16103 (1997).
- [**Hull, 1999**] R. Hull (ed.), *Properties of Crystalline Silicon* (INSPEC, London, 1999) p. 93, 160.
- [**Hybertsen, 1986**] M. S. Hybertsen y S. G. Louie, *Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies*, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [**Jacobsen, 2012**] H. Jacobsen y L. Cavallo, Directions for Use of Density Functional Theory: A Short Instruction Manual for Chemists en *Handbook of Computational Chemistry*, J. Leszczynski (ed.) (Springer 2012) p. 95-133.
- [**Kittel, 1996**] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 1996).
- [**Kohn, 1965**] W. Kohn y L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [**Krasnov, 1992**] M. L. Krasnov, G. I. Makarenko y A. I. Kiseliov, *Cálculo Variacional (ejemplos y problemas)* (MIR, 1992).
- [**Lehmann, 2002**] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications* (WILEY-VCH, 2002).
- [**Lin, 1993**] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne y V. Heine, Optimized and transferable nonlocal separable *ab initio* pseudopotentials, *Phys. Rev. B* **47**, 4174 (1993).
- [**Monkhorst, 1976**] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [**NBS, 1976**] Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, Vol. 13, p. 35 (1976).
- [**Noguez, 1997**] C. Noguez y S. E. Ulloa, First-principles calculations of optical properties: Application to silicon clusters, *Phys. Rev. B* **56**, 9719 (1997).

- [**Ogata, 1995**] Y. Ogata, H. Niki, T. Sakka y M. Iwasaki, Oxidation of Porous Silicon under Water Vapor Environment, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1595 (1995).
- [**O'Mara, 1990**] W. C. O'Mara (ed.), R. B. Herring (ed.) y L. P. Hunt (ed.), *Handbook of semiconductor silicon technology*, (Noyes Publications, New Jersey, 1990) p. 349.
- [**Ortmann, 2006**] F. Ortmann, F. Bechstedt y W. G. Schmidt, Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures, *Phys. Rev. B* **73**, 205101 (2006).
- [**Pacholski, 2005**] C. Pacholski, M. Sastor, M. J. Sailor, F. Cunin y G. M. Miskelly, Biosensing using porous silicon double-layer interferometers: reflective interferometric Fourier transform spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11636 (2005).
- [**Palavicini, 2011**] A. Palavicini, *Multicapas aperiódicas de silicio poroso*, tesis presentada en la Facultad de Ciencias, UNAM, México, 2011.
- [**Parr, 1989**] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989) págs 53, 142, 272, 274, 275.
- [**Perdew, 1981**] J. P. Perdew y A. Zunger, Self-interacting correction to density-functional approximations for many-electrons systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [**Perdew, 1986**] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [**Perdew, 1996**] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, General Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [**Phillips, 1959**] J. C. Phillips y L. Kleinman, New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [**Press, 1997**] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C The art of scientific computing* (Cambridge, Cambridge University Press, 1997) p. 425.
- [**Rappe, 1990**] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras y J. D. Joannopoulos, Optimized pseudopotentials, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- [**Sailor, 2012**] M. J. Sailor, *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2012) p. 2.

- [Sailor, 2014] M. J. Sailor, Chemical Reactivity and Surface Chemistry of Porous Silicon en *Handbook of Porous Silicon*, editado por L. T. Canham (Springer, 2014).
- [Sutton, 1993] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Nueva York, Oxford University Press, 1993).
- [Tagüeña, 2014] J. Tagüeña-Martínez y C. Wang, Electronic Band Structure in Porous Silicon en *Handbook of Porous Silicon*, editado por L. T. Canham (Springer, 2014).
- [Tkatchenko, 2009] A. Tkatchenko y M. Scheffler, Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009).
- [Troullier, 1991] N. Troullier y J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [Uhlir, 1956] A. Uhlir Jr., Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *The Bell System Technical Journal*, Vol. 35, No. 2, 333-347 (1956).
- [Vázquez, 2002] E. Vázquez, J. Tagüeña-Martínez, L. E. Sansores y C. Wang, Surface relaxation effects on the properties of porous silicon, *J. Appl. Phys.* **91**, 3085 (2002).
- [Versluis, 1988] L. Versluis y T. Ziegler, The determination of molecular structures by density functional theory: The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration, *J. Chem. Phys.* **88**, 322 (1988).
- [Yu, 2001] P. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer 2001), p. 5, 18, 58 y 376.
- [Ziegler, 1995] T. Ziegler, Density functional theory as practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics. Beating the heavy metal blues with DFT, *Canadian Journal of Chemistry* **73**, 743–761 (1995).
- [Ziman, 1979] J. M. Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, 1979).