

00358
1
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

PROPIEDADES ELECTRONICAS Y
FONONICAS DEL SILICIO POROSO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)
P R E S E N T A
MIGUEL CRUZ IRISSON

DIRECTOR DE TESIS: DR. CHUMIN WANG CHEN

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

273166



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis se han publicado parcialmente en los siguientes artículos:

1. M. Cruz y C. Wang,
Physica A 207, 168-173 (1994).
2. M. Cruz, C. Wang, M.R. Beltrán y J. Tagüeña-Martínez,
Physical Review B 53, 3827-3832 (1996).
3. M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez y Y.G. Rubo,
Physical Review B 59, (junio 15, 1999).
4. M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez,
Thin Solid Films 297, 261-264 (1997).
5. M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez,
Physica A 241, 382-385 (1997).
6. M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez,
Electrochemical Society Proceedings 95-25, 94-104 (1996).
7. M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez,
Proc. of the Third UNAM-CRAY Supercomputing Conf., 314-324 (1997).
8. M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez,
Materials Research Society Symposium Proceedings, 452, 69-74 (1997).
9. M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez,
Materials Research Society Symposium Proceedings, 491, 365-370 (1998).
10. M.R. Beltrán, J. Tagüeña-Martínez, M. Cruz y C. Wang,
Materials Research Society Symposium Proceedings, 358, 31-36 (1995).
11. M.R. Beltrán M. Cruz, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez,
Journal of Solar Energy Materials and Solar Cells 52, 261-269 (1998).
12. M.R. Beltrán, C. Wang M. Cruz y J. Tagüeña-Martínez,
Current Problems in Condensed Matter: Theory and Experiments,
editado por J.L. Morán-López, Plenum Press, 315-321 (1998).
13. J. Tagüeña-Martínez, Y.G. Rubo, M. Cruz, M.R. Beltrán y C. Wang,
Applied Surface Science 142, 564 (1999).
14. M.R. Beltrán, C. Wang, M. Cruz y J. Tagüeña-Martínez,
Aceptado en Revista Mexicana de Física, (1999).
15. C. Wang, M. Cruz, Y.G. Rubo, M.R. Beltrán y J. Tagüeña-Martínez,
Aceptado en Journal of Porous Materials, (1999).

*A mi madre, hermanos y
a la memoria de mi padre*

A mi esposa: A. Estrella

y

a mi hijo: Toñito

AGRADECIMIENTOS

- Al *Dr. Chumin Wang Chen*, por su asesoría en la preparación de los Exámenes Generales con los que obtuve el grado de Maestría, por haber sugerido, dirigido y revisado esta tesis; por todo el apoyo que me otorgó para obtener las mejores condiciones como estudiante del posgrado y finalmente, por su invaluable amistad.
- A la *Dra. Julia Tagüeña-Martínez* y al *Dr. Rafael A. Barrio Paredes* por aceptar ser miembros del Comité Tutorial que discutió, criticó y vigiló, durante cada semestre del doctorado, el desarrollo de las actividades de investigación, así como por su cuidadosa revisión y excelentes comentarios que permitieron una mejor calidad del manuscrito final.
- A los miembros del jurado: *Dra. Marcela Beltrán Sánchez*, *Dr. Gerardo García Naumis*, *Dr. Yuri G. Rubo*, y *Dr. Oracio Navarro Chávez* por leer y corregir este trabajo.
- Al *Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM* por haberme otorgado todas las facilidades para el uso de sus instalaciones. En particular, a la *Sra. Sara Jiménez Cortés* por todas sus atenciones.
- Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* por las becas otorgadas durante el posgrado.
- El apoyo recibido a través de los proyectos DGAPA-IN101797 y CONACyT-25455E.
- Al *Comité Técnico de Prestaciones a Becarios del Instituto Politécnico Nacional* por las licencias concedidas, en particular, al *M. en C. Victor Manuel Silva* por su apoyo para la obtención de dichas licencias.
- A la *Dra. Elizabeth Chavira* y al *Dr. Oracio Navarro* por su magnífica amistad y por su constante estímulo para que este trabajo llegara a buen final.
- A los *M en C. Raúl Oviedo*, *Luis A. Pérez*, *Patricia Guadarrama* y *Vicenta Sánchez* por su agradable compañía durante el tiempo que compartimos en el IIM-UNAM.
- Por último, mi más sincero agradecimiento a mi esposa *Estrella Ramos* por todo su apoyo y comprensión incondicional que siempre me ha otorgado.

Contenido

I	Introducción	3
II	Aspectos Fundamentales	6
II.1	Fonones y Electrones	7
II.1.1	Cuantos de la Vibración	7
II.1.2	Electrones en Sólidos	8
II.2	Dispersión Raman	10
II.3	Estructura de Bandas Electrónicas	15
II.3.1	Aproximación de Amarre-Fuerte	16
II.3.2	Masa Efectiva	20
II.4	Transiciones Interbandas	21
II.4.1	Teoría Cuántica de las Transiciones	22
II.4.2	Transiciones Verticales	22
II.4.3	Constantes Ópticas	24
III	Silicio Poroso	26
III.1	Mecanismos de Formación	27
III.2	Dispersión Raman en Silicio Poroso	29
III.2.1	Tipos de Espectro Raman	31
III.3	Estructura Electrónica y Propiedades Ópticas	33
III.3.1	Cálculos a Primeros Principios	34
III.3.2	Cálculos Semi-empíricos	34
III.3.3	Fotoluminiscencia	36
III.3.4	Electroluminiscencia	37
III.4	Aplicaciones	39
IV	Resultados	41
IV.1	Propiedades Fonónicas	41
IV.1.1	Modelo de Supercelda	41
IV.1.2	Respuesta Raman	44
IV.2	Propiedades Electrónicas	47
IV.2.1	Hamiltoniano Semi-empírico	48
IV.2.2	Estructura de Bandas Electrónicas	51
IV.3	Propiedades Ópticas	57
IV.3.1	Transiciones Interbandas	58
IV.3.2	Función Dieléctrica	62

V Conclusiones.....	68
VI Referencias	71

I Introducción

La evolución de las sociedades demanda continuamente nuevos materiales y a su vez el descubrimiento de éstos modifica su forma de vida. Históricamente, muchas etapas de esta evolución están caracterizadas por el avance en el manejo de diferentes materiales, tales como las edades del bronce y del hierro. En la actualidad, la época de la informática se debe al desarrollo de los materiales semiconductores. Así podríamos repasar cada área de las actividades humanas y en su evolución marcar los cambios en el uso de diferentes materiales. La disponibilidad de los materiales limita o abre posibilidades de desarrollo.

El ascenso del hombre está marcado por una continua conquista sobre los materiales. Hasta hace muy poco, este ascenso se ha realizado aprovechando los materiales disponibles en la naturaleza. Sin embargo, este proceso empieza a sufrir un cambio cualitativo: ya no se trata simplemente de encontrar otros usos para cada material, sino de diseñar y sintetizar los materiales más adecuados para los nuevos requerimientos.

Durante las últimas dos décadas una de las principales actividades de investigación se ha enfocado a estudiar la física de materiales nanoestructurados. Esta clase de materiales incluyen películas ultradelgadas, nanotubos, puntos cuánticos, etc. Estos sistemas poseen propiedades físicas interesantes, puesto que las excitaciones pueden quedar confinadas en un espacio nanométrico en alguna dirección, revelar su naturaleza cuántica y exhibir nuevos efectos que pueden ser explotados en futuras aplicaciones tecnológicas.

Estamos interesados en estudiar las propiedades electrónicas y fonónicas de sistemas nanoestructurados y cómo se relacionan dichas propiedades con la morfología estructural de estos sistemas. Por otro lado, una característica importante de los materiales nanoestructurados es que presentan una gran superficie, que puede tener un profundo efecto en las propiedades físicas. En general, la mayoría de estos materiales tienen superficies imperfectas, las cuales actúan como trampas electrónicas. La presencia de éstas modifica las propiedades ópticas de los mismos. Uno de los mayores retos es como controlar y modelar las superficies de las nanoestructuras y de ahí correlacionar la morfología y la composición química de la superficie con las propiedades del material.

Un ejemplo de un nuevo material nanoestructurado, que presenta una gran superficie y que reúne las características de eficiencia y economía, es el silicio poroso. Este material se genera con un tratamiento corrosivo en ácido fluorhídrico a partir de un sustrato de silicio monocristalino. Dicho tratamiento produce una estructura tipo coral que presenta una luminiscencia eficiente en el visible a temperatura ambiente, hecho que no se observa en el caso cristalino. El silicio (Si) es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre y en su fase cristalina presenta una brecha energética indirecta de $1.1eV$, en consecuencia los circuitos electrónicos fabricados con este elemento tiene mejores propiedades en comparación con circuitos basados en otros semiconductores, tal como el Ge , cuya brecha energética indirecta es de $0.7eV$. Asimismo, el SiO_2 constituye uno de los mejores aislantes eléctricos y de fácil fabricación para formar uniones tipo metal-óxido-semiconductor (MOS). Por lo que el Si se ha convertido en el material básico en más del 95% de los microcircuitos producidos actualmente. Sin embargo, hay un campo donde su ausencia es notable, la optoelectrónica.

Es clara la importancia de desarrollar una tecnología que permita crear dispositivos ópticos y electrónicos sobre una misma oblea de silicio. Tal avance tecnológico podría tener un impacto significativo en pantallas planas, comunicaciones, detectores ópticos y una multitud de tecnologías relacionadas. En la actualidad los dispositivos semiconductores que emiten luz son fabricados casi exclusivamente con compuestos semiconductores de brecha directa tales como el arseniuro de galio (*GaAs*) y fosfuro de indio (*InP*).

Como sabemos, el *Si* es un emisor ineficiente de luz visible ya que su brecha energética es indirecta, es decir, la recombinación radiativa de un electrón excitado dentro de la banda de conducción con un hoyo creado en la banda de valencia requiere la participación de un fonón para la conservación del momento lineal. Este tipo de transición radiativa es de muy baja probabilidad y en consecuencia los portadores excitados se recombinan de una manera no radiativa en el *Si* cristalino produciendo calor. La luminiscencia interbanda en dicho semiconductor ocurre en el cercano infrarrojo con una eficiencia típica del 0.0001%, *i.e.*, un fotón es producido por cada millón de portadores de carga inyectados para la recombinación.

En 1990 Canham reportó que se podría obtener fotoluminiscencia visible a temperatura ambiente de una capa de silicio poroso (*por-Si*) formada sobre una oblea de *Si* [2]. Dicha fotoluminiscencia en el visible tiene la peculiaridad de que la energía emitida es mucho mayor que la brecha energética del *Si* cristalino y esta energía (o color) de la radiación emitida puede ajustarse cambiando las condiciones de preparación de la muestra. El descubrimiento de Canham generó expectación en la comunidad científica sobre la posibilidad de crear una tecnología optoelectrónica basada en silicio y en consecuencia se inició una intensa investigación dirigida al *por-Si*. Nueve años han pasado desde el primer reporte del *por-Si* y ha habido un continuo progreso en la fabricación de dispositivos fotoluminiscentes y electroluminiscentes [3]. Sin embargo, persisten grandes controversias acerca del origen de dicho fenómeno. Esta tesis intenta contribuir a la comprensión microscópica de dicho material y está organizada de la siguiente manera.

En el capítulo II se revisan los conceptos físicos básicos utilizados en los cálculos de las propiedades del silicio poroso. Se hace un breve resumen de los modelos de hamiltoniano de las dos excitaciones elementales, electrones y fonones, usadas en el estudio del *por-Si*, así como una pequeña descripción del problema de la dispersión inelástica de la luz en un sólido, con el fin de cuantificar la respuesta Raman. También en este capítulo se aborda la aproximación de amarre-fuerte y las transiciones interbandas con el fin de obtener la estructura de bandas electrónicas y el espectro de absorción óptica.

En el capítulo III se resume el estado del arte en el campo específico del silicio poroso. Se describen brevemente los mecanismos de formación y la morfología de los diferentes tipos de muestras de silicio poroso. Asimismo, se revisan los últimos avances tanto en los aspectos teóricos como experimentales y en las aplicaciones tecnológicas de este material.

En el capítulo IV presentamos el modelo y los resultados obtenidos. Para estudiar las propiedades fonónicas, electrónicas y ópticas del *por-Si* usamos un modelo de superceldas con condiciones a la frontera periódicas. Los poros son simulados por columnas vacías en la dirección [001] saturadas con hidrógeno, las cuales se producen al remover columnas de átomos dentro de la supercelda de silicio cristalino. Para analizar los efectos de la morfología de los poros, se usan columnas de diferentes formas variando su distribución en superceldas de

distintos tamaños. Debido a su simplicidad para describir el movimiento atómico, el hamiltoniano usado para calcular las propiedades fonónicas es el de Born. Para estudiar el comportamiento electrónico y óptico en este material, usamos un hamiltoniano de amarre-fuerte sobre una base sp^3s^* , pues esta base es la mínima capaz de describir la brecha indirecta del *c*-Si. Por último incluimos el desorden, presente en las muestras de *por*-Si, por medio de transiciones ópticas interbanda no-verticales en el espacio-*k*. Con esta aproximación de amarre-fuerte se reproducen las características principales del experimento de la función dieléctrica del *por*-Si.

Finalmente, enumeramos las conclusiones obtenidas en este trabajo y discutimos las posibles extensiones del modelo.

II Aspectos Fundamentales

Después de un cierto periodo de investigación activa cada rama de las ciencias alcanza un estado de madurez que se caracteriza por el hecho de que los conceptos básicos son bien establecidos. Es reconocido que los fonones y electrones juegan un papel crucial en muchos fenómenos importantes en la física del estado sólido, tales como expansión térmica, piezoelectricidad, transiciones de fase, conductividad térmica, resistividad eléctrica y superconductividad por mencionar algunos.

Los sólidos cristalinos están formados de una gran cantidad de átomos (alrededor de 10^{23} por cm^3) arreglados en forma regular. Para tratar dicho sistema de muchos cuerpos, se tiene que resolver un sistema de 10^{23} ecuaciones acopladas obtenido a partir de la ecuación de Schrödinger. Esto sería una tarea imposible de realizar con las actuales herramientas de cómputo, ya que hasta la fecha se ha calculado únicamente la estructura electrónica de 10^6 átomos [4] y no se espera que haya un avance significativo, dado que el tiempo de cómputo en el proceso de diagonalización crece como N^3 , siendo N el tamaño de la matriz.

Una manera de superar esta dificultad es introducir la teoría cuántica de campos. En esta teoría, se describe el estado del sistema a partir de su estado base, simplemente contando el número de excitaciones elementales, que son cuantos del movimiento colectivo de las partículas microscópicas en el sólido bajo determinadas interacciones. Así, en una gran cantidad de experimentos se involucran únicamente perturbaciones que colocan al sistema en uno de sus primeros estados excitados. Estos experimentos pueden describirse usando la teoría de excitaciones elementales, la cual supone que dichas excitaciones son cuasi-partículas, con energía y momentos bien definidos, independientes y asocia los procesos de excitación del sistema con la creación de dichas cuasi-partículas.

Como un ejemplo, consideremos el caso de un sistema de masas puntuales. Desde el punto de vista de la mecánica clásica se sabe como describir los modos normales de oscilación de tal sistema en términos simples. Si el sistema tiene n grados de libertad se introducen n coordenadas normales, de tal manera que el hamiltoniano descrito en esta base está diagonalizado, es decir, las ecuaciones acopladas de movimiento originales se transforman en ecuaciones independientes que representan el movimiento de osciladores libres [5]. En este formalismo, para un sólido real los estados excitados cercanos al estado base son descritos por las excitaciones de algunos de estos osciladores. Estos modos normales están cuantizados, y a los cuantos asociados se les llama fonones, los cuales constituyen un ejemplo de excitaciones elementales.

Los electrones perturbados por un campo externo en el sólido son otra clase de excitación elemental. Un electrón o cuasi-electrón en un sólido está fuertemente acoplado a otros electrones y a la red de átomos. Cuando un electrón es perturbado por un campo electromagnético, usualmente no responde como una partícula individual. La interacción se puede manifestar de diversas maneras. Una manera de incluir esas interacciones es asociando una masa efectiva, m^* , al electrón.

Las predicciones obtenidas con el modelo de excitaciones elementales necesitan ser comparadas con los resultados obtenidos experimentalmente. La forma usual es calcular una función de respuesta apropiada a la perturbación experimental. En el caso de los fonones una

función de respuesta conveniente podría ser la capacidad calorífica $C(T)$. La perturbación es la temperatura, T , y la medida $C(T)$ puede ser comparada con la función calculada.

Para electrones una función de respuesta conveniente es la función dieléctrica $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$. Primero es necesario calcular la estructura de bandas electrónicas $E_n(\mathbf{k})$ para electrones en la banda- n y estado \mathbf{k} , luego se calcula la función dieléctrica como una función de respuesta a un campo electromagnético y se compara con el experimento. De las medidas de $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$, se puede obtener una variedad de constantes ópticas, tales como reflectividad, absorción, transmisión, etc.

Uno de los objetivos en esta tesis es calcular la estructura de bandas lo mejor posible y usarla para determinar la función de respuesta y compararla con el experimento.

II.1 Fonones y Electrones

La mayoría de las excitaciones elementales en cristales se pueden describir dentro de un mismo formalismo. En esta sección se discuten los hamiltonianos, para dos tipos específicos de excitaciones que estudiamos en esta tesis: fonones y electrones. Por medio de un cambio adecuado en la notación se muestra que dichas excitaciones pueden tratarse en la misma forma.

II.1.1 Cuantos de la Vibración

Las oscilaciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio en un cristal se manifiestan en una serie de fenómenos, como la capacidad calorífica del sólido, el efecto Raman (dispersión inelástica de luz visible) y la dispersión de neutrones.

El hamiltoniano clásico que describe dichas oscilaciones en un cristal formado por N celdas unitarias, cada una con σ átomos está dado por [6]

$$H = \sum_{n\alpha i} \frac{p_{n\alpha i}^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Theta_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} u_{n\alpha i} u_{n'\alpha' i'}, \quad (1)$$

donde n especifica la celda unidad localizada en \mathbf{R}_n , y α a cada uno de los σ átomos en la celda. Las componentes cartesianas del desplazamiento del $n\alpha$ -ésimo átomo con respecto a su posición de equilibrio están dadas por $u_{n\alpha i}$, siendo $i = x, y, z$. La matriz de constantes de fuerza interatómicas, $\Theta_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$, tiene $3\sigma N$ renglones y columnas, y depende de la diferencia $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}$ debido a la simetría traslacional del sistema.

De los desplazamientos $u_{n\alpha i}$ conviene pasar a las coordenadas generalizadas colectivas $Q_j(\mathbf{q})$, con el índice de banda $j = 1, 2, \dots, 3\sigma$ y el vector de onda \mathbf{q} , por medio de las relaciones

$$u_{n\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{Nm_\alpha}} \sum_{j\mathbf{q}} Q_j(\mathbf{q}) e_{\alpha i}^j(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n), \quad (2)$$

donde $e_{\alpha i}^j(\mathbf{q})$ es la i -ésima componente del vector unitario que describe la dirección de oscilación del átomo α para cada modo normal y satisfacen $\sum_{\alpha i} e_{\alpha i}^j(\mathbf{q}) e_{\alpha i}^{j'}(\mathbf{q}') = \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}$. Sustituyendo la Ec. (2) en la Ec. (1) usando las ecuaciones de Hamilton, $\dot{P}_j = -\partial H/\partial Q_j$ y $\dot{Q}_j = \partial H/\partial P_j$, junto con las relaciones de conmutación

$$[Q_j(\mathbf{q}), P_{j'}(\mathbf{q}')] = i\hbar \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{jj'} \quad (3)$$

y los operadores de creación y aniquilación

$$b_j^+(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{q}}}} [\omega_j(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) - iP_j(\mathbf{q})], \quad (4)$$

$$b_j(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{q}}}} [\omega_j(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}) + iP_j^*(\mathbf{q})], \quad (5)$$

se obtiene

$$H = \sum_{j\mathbf{q}} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left[b_j^+(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right], \quad (6)$$

donde $b_j^+(\mathbf{q})$ y $b_j(\mathbf{q})$ satisfacen la regla de conmutación

$$[b_j(\mathbf{q}), b_{j'}^+(\mathbf{q}')] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{jj'}. \quad (7)$$

A la cuantización de los modos normales de oscilación se le llama fonón y cada uno de los estados definidos por los índices (j, \mathbf{q}) es ocupado por $n_j(\mathbf{q})$ fonones de energía $\hbar\omega_j(\mathbf{q})$, donde $\omega_j(\mathbf{q})$ son los valores propios del operador $n_j(\mathbf{q}) = b_j^+(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q})$. A la suma $\sum_{j\mathbf{q}} (1/2)\hbar\omega_j(\mathbf{q})$ en la Ec. (6) se le conoce como la energía del punto cero, cuyo origen se debe al principio de incertidumbre. Como ésta es una constante, se puede redefinir el origen de la energía de tal forma que puede ser omitida, por lo que la Ec. (6) toma la forma

$$H = \sum_{j\mathbf{q}} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) b_j^+(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}). \quad (8)$$

La Ec. (8), obtenida a partir de la aproximación armónica, describe un gas de fonones no interactuantes y como veremos en la siguiente sección, el hamiltoniano que describe un gas de electrones sin interacción tiene una forma similar.

II.1.2 Electrones en Sólidos

El estado cuántico de N electrones en un cristal se describe por una función de onda que depende de $4N$ coordenadas (tres espaciales y una de espín). Ésta debe ser antisimétrica al intercambiar los índices de cualquier par de partículas. Tal función se podría construir por

medio de una combinación lineal de determinantes de Slater para diferentes configuraciones electrónicas, donde el principio de exclusión de Pauli es incluido. Cada determinante se forma con las N funciones propias $\varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i)$ para cada electrón \mathbf{r}_i .

En la aproximación de partículas independientes [6], el hamiltoniano de N electrones puede escribirse

$$H = \sum_{i=1}^N h_i, \quad (9)$$

donde

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i), \quad (10)$$

es el hamiltoniano del i -ésimo electrón. De aquí en adelante, consideramos el hamiltoniano de un solo electrón ($H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$) junto con el principio de exclusión de Pauli. Aquí $V(\mathbf{r})$ toma en cuenta la interacción del electrón con los núcleos del cristal más el potencial extendido promedio (constante) aportado por los demás electrones libres que pertenecen al cristal, de tal manera que se tiene en cuenta la interacción promedio de un solo electrón con todos los demás.

Con el fin de expresar el hamiltoniano en la representación de los números de ocupación, se introducen los operadores de campo

$$\widehat{\Psi}(\xi) = \sum_{j\mathbf{k}} a_j(\mathbf{k}) \varphi_{j\mathbf{k}}(\xi), \quad (11)$$

$$\widehat{\Psi}^+(\xi) = \sum_{j\mathbf{k}} a_j^+(\mathbf{k}) \varphi_{j\mathbf{k}}(\xi), \quad (12)$$

donde $\xi = (\mathbf{r}, \sigma)$ representa las coordenadas espaciales (\mathbf{r}) del electrón y del espín (σ) y los operadores $a_j^+(\mathbf{k})$ y $a_j(\mathbf{k})$, j es el índice de banda, satisfacen las relaciones de anticonmutación:

$$[a_j(\mathbf{k}), a_{j'}^+(\mathbf{k}')]_{+} = \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (13)$$

$$[a_j(\mathbf{k}), a_{j'}^+(\mathbf{k}')]_{+} = 0. \quad (14)$$

Entonces, el hamiltoniano en la representación de ocupación está dado por

$$\widehat{H} = \int \widehat{\Psi}^+(\xi) h(\xi) \widehat{\Psi}(\xi) d\xi = \sum_{j,\mathbf{k},j',\mathbf{k}'} a_j^+(\mathbf{k}) E_{jj'\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{j'}(\mathbf{k}'), \quad (15)$$

donde

$$E_{jj'\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int \varphi_{j\mathbf{k}}^+(\xi) h(\xi) \varphi_{j'\mathbf{k}'}(\xi) d\xi = E_j(\mathbf{k}) \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},$$

puesto que $\varphi_{j\mathbf{k}}$ es función propia de h . Por lo tanto,

$$H = \sum_{j,\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) a_j^+(\mathbf{k}) a_j(\mathbf{k}). \quad (16)$$

Obsérvese la gran similitud entre los hamiltonianos (8) y (16), a pesar de que la física que describe cada uno es completamente diferente. En resumen, usando los operadores de creación y aniquilación, el hamiltoniano de cualquier excitación elemental puede escribirse en la misma forma, como lo muestran las expresiones (8) y (16).

En la siguiente sección tratamos uno de los fenómenos que nos permiten estudiar la participación de los fonones en el sólido, la dispersión Raman.

II.2 Dispersión Raman

En esta sección se hace una breve descripción del problema de la dispersión inelástica de la luz en un sólido. Durante la última década la espectroscopía de la dispersión inelástica se ha desarrollado como la técnica más usada para estudiar las excitaciones elementales en sólidos, a diferencia de las dispersiones elásticas que proporciona información de la simetría estructural del mismo.

Los fundamentos del proceso de dispersión de la luz se han estudiado desde principios del siglo. En 1922 Brillouin [7] predijo la dispersión elástica de la luz por ondas acústicas de longitud de onda larga. Smekal [8] desarrolló en 1923 la teoría de dispersión para sistemas con dos niveles cuántico de energía. Esta teoría contiene las características esenciales del fenómeno descubierto por Raman [9] e, independientemente por Landsberg y Mandelstam [10] en 1928, el cual hoy día se conoce como dispersión Raman.

Cuando un haz de luz de frecuencia ω_I pasa por un material una parte del haz se desvía de la dirección de propagación incidente; este fenómeno se conoce como dispersión de la luz. La luz dispersada puede contener en general otras frecuencias, además de la frecuencia de la luz incidente, formando un espectro de dispersión como el mostrado en la figura II.1.

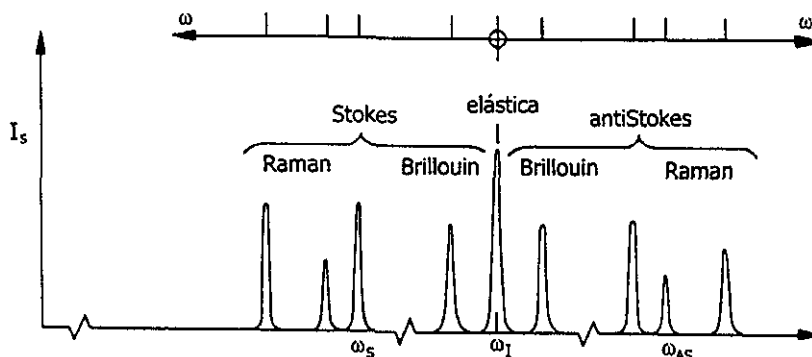


Figura II.1 Espectro de la intensidad del haz dispersado, I_S , en función de la frecuencia ω .

El pico en el centro del espectro se debe a la contribución de los fotones incidentes que son dispersados elásticamente sin cambio en la frecuencia. Los picos restantes correspon-

den a dispersiones inelásticas y su corrimiento de ω_I normalmente ocurre en dos rangos de frecuencias ligeramente separadas. La componente de Brillouin se debe a la dispersión de ondas acústicas y ocurre cerca a la frecuencia de la luz incidente; los corrimientos típicos son de 1cm^{-1} o menos. La componente Raman, resultado de la dispersión por vibraciones internas de las moléculas o por vibraciones ópticas en cristales, tiene un corrimiento del orden de $10 - 1000\text{cm}^{-1}$. Los mecanismos básicos para la dispersión Raman y Brillouin son esencialmente los mismos, pero las técnicas experimentales son diferentes.

Las contribuciones inelásticas además están subdivididas; aquellas frecuencias dispersadas menores que ω_I son denotadas por ω_S y son conocidas como la componente Stokes, mientras que las frecuencias dispersadas mayores que ω_I se denotan por ω_{AS} y forman la componente anti-Stokes. Cada fotón dispersado en la componente Stokes es asociado con una ganancia en energía $\hbar\omega'$ por la muestra, con $\omega' = \omega_I - \omega_S$. Similarmente, la muestra pierde energía $\hbar\omega''$ para cada fotón dispersado en la componente anti-Stokes, en donde $\omega'' = \omega_{AS} - \omega_I$. La presencia de fotones dispersados a las frecuencias ω_S y ω_{AS} depende de la probabilidad de la muestra para absorber o emitir energía en cuantos de magnitud $\hbar\omega'$, $\hbar\omega''$.

La aplicación más importante de la espectroscopía de la dispersión inelástica es la determinación de las energías de excitación a través de la medición de los corrimientos de la frecuencias ω' , ω'' de la luz dispersada con respecto a la incidente ω_I .

En general, la descripción teórica de los procesos virtuales microscópicos involucrados en la dispersión Raman (inelástica) es bastante compleja, ya que se trata de un problema de muchos cuerpos, en donde además interviene la interacción de varios tipos de excitaciones. Los procesos microscópicos en el modelo de fonones para la dispersión Raman son: los fotones incidentes excitan a los electrones del sólido, éstos a su vez interaccionan con los fonones del mismo y finalmente los electrones regresan a su estado base emitiendo fotones, que forman el haz de dispersión con frecuencias distintas al haz incidente. Si se renormalizan las coordenadas de los electrones, el proceso se reduce simplemente a una dispersión de fotones por fonones.

Las reglas de selección para el efecto Raman de primer orden son:

$$\omega' = \omega_I \pm \Omega \quad (17)$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k}_I \pm \mathbf{K}, \quad (18)$$

en donde ω_I es la frecuencia del fotón incidente y \mathbf{k}_I el vector de onda del mismo; ω' y \mathbf{k}' son, a su vez, los del fotón dispersado. Por otro lado, Ω y \mathbf{K} representan la frecuencia y el vector de onda de una excitación elemental que se involucra en el proceso de dispersión, y que en este caso se trata de un fonón. En el rango de frecuencias de la luz visible el máximo vector de onda que se transfiere es

$$2k = \frac{4\pi}{\lambda} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1},$$

es decir, aproximadamente $1/1000$ de un vector de la red recíproca, lo cual significa que únicamente excitaciones alrededor del punto Γ ($\mathbf{q} = 0$) de la primera zona de Brillouin pueden participar en la dispersión Raman. En el caso de materiales amorfos las reglas de selección no se aplican debido a la pérdida del orden de largo alcance. Por lo tanto, todos los fonones son activos Raman, *i.e.*, el espectro contiene en principio todos los modos vibracionales.

Existen varios modelos para describir la dispersión Raman [11]; entre ellos, el modelo de polarizabilidad de enlaces [12] se distingue por su relación directa con las propiedades microscópicas de los sólidos. Siguiendo lo desarrollado por C. Wang [13], se parte de que la luz como una onda electromagnética que se propaga en un sólido induce la polarización eléctrica de éste. El vector del momento dipolar inducido \mathbf{P} está dado por

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E}, \quad (19)$$

donde \mathbf{E} es el vector del campo eléctrico de la luz incidente con frecuencia ω y α es la matriz de polarizabilidad. En general, la polarizabilidad es una función de las coordenadas normales de vibración ξ_i y ésta puede desarrollarse como:

$$\alpha_{jk} = \alpha_{jk}^{\circ} + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial \xi_i} \right)_o \xi_i + \dots \quad (20)$$

Considerando $\xi_i = \xi_i^{\circ} \cos(\Omega t)$ y $E_i = E_i^{\circ} \cos(\omega t)$, y al sustituir la Ec. (20) en la Ec. (19), se encuentra

$$\begin{aligned} p_x = & (\alpha_{xx}^{\circ} E_x^{\circ} + \alpha_{xy}^{\circ} E_y^{\circ} + \alpha_{xz}^{\circ} E_z^{\circ}) \cos(\omega t) + \\ & + \sum_i \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial \xi_i} \right)_o E_x^{\circ} + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial \xi_i} \right)_o E_y^{\circ} + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial \xi_i} \right)_o E_z^{\circ} \right] \xi_i^{\circ} \cdot \\ & \cdot \{ \cos[(\omega + \Omega)t] + \cos[(\omega - \Omega)t] \} + \dots, \end{aligned} \quad (21)$$

con expresiones similares para p_y y p_z . El primer término de la ecuación (21) describe la oscilación del momento dipolar inducido con la misma frecuencia ω de la luz incidente que corresponde a la dispersión elástica o dispersión de Rayleigh. El segundo término describe las oscilaciones con frecuencia $\omega \pm \Omega$, que corresponden a las dispersiones inelásticas (Stokes (-) y anti-Stokes (+)). En la ecuación (21) se puede observar que las dispersiones inelásticas están claramente relacionadas con el gradiente de polarizabilidad.

En la teoría clásica del electromagnetismo, la energía emitida, W_s , por unidad de tiempo y por unidad de ángulo sólido, por la radiación de un momento dipolar \mathbf{P} que se encuentra vibrando con una frecuencia ω , está dada por [14]:

$$\frac{d^2 W_s}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} |\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \mathbf{P}|^2, \quad (22)$$

donde $d\Omega$ es el elemento de ángulo sólido, ϵ_0 la permitividad (constante dieléctrica) del medio, c la velocidad de la luz en el medio y $\hat{\mathbf{e}}_s$ es el vector unitario que representa la polarización de la luz dispersada en el punto de observación. Si este detector no está polarizado se debe promediar para todas las polarizaciones posibles $\hat{\mathbf{e}}_s$ perpendiculares a la dirección de propagación. La misma situación se aplica a $\hat{\mathbf{e}}_I$ si la radiación incidente no está polarizada.

Si se asume que el dipolo radiante es un átomo, molécula o cualquier otro complejo cuyas

dimensiones son pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz, el campo eléctrico (E_I) puede considerarse como constante. El momento dipolar inducido en el complejo por el campo eléctrico incidente $\mathbf{E}_I = \hat{\mathbf{e}}_I E_I$ es

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{e}}_I E_I. \quad (23)$$

Reemplazando la ecuación (23) en la ecuación (22), se encuentra

$$\frac{d^2 W_s}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c^3} |\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{e}}_I|^2 E_I^2. \quad (24)$$

La sección transversal de dispersión en forma diferencial $d\sigma/d\Omega$ se obtiene dividiendo la Ec. (24) por la energía incidente por unidad de área y unidad de tiempo $W_I = \varepsilon_0 c E_I^2$, obteniéndose

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c^3} |\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{e}}_I|^2. \quad (25)$$

Considerando que la frecuencia vibracional de los fonones es pequeña comparada con la de la luz y usando la ecuación (20), se encuentra que para las dispersiones Stokes y anti-Stokes la sección transversal diferencial debido a un solo fonón está dada por [15]

$$\frac{d^2 \sigma_s}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c^3} \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial \xi} \cdot \hat{\mathbf{e}}_I \right|^2 \langle \xi \xi^* \rangle \text{ (Stokes)} \quad (26)$$

$$\frac{d^2 \sigma_a}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c^3} \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial \xi^*} \cdot \hat{\mathbf{e}}_I \right|^2 \langle \xi^* \xi \rangle \text{ (anti-Stokes)} \quad (27)$$

donde $\langle \quad \rangle$ representa el promedio termodinámico.

Hasta aquí, se ha discutido únicamente la dispersión debido a un solo dipolo. Para el caso de un sólido, la dispersión total debido a N dipolos es una superposición de las radiaciones dispersadas por cada uno de ellos. La diferencia de fase, Φ_l , entre las radiaciones debido a un dipolo en el origen y al dipolo que se encuentra en el sitio \mathbf{R}_l , está dada por [16]:

$$\Phi_l = (\mathbf{k}_I - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{R}_l. \quad (28)$$

Por lo que, la sección transversal diferencial debido a N dipolos es proporcional a:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dt} \approx \sum_{lm} e^{i(\phi_l - \phi_m)} \left(\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}_l}{\partial \xi_l} \cdot \hat{\mathbf{e}}_I \right) \langle \xi_l \xi_m^* \rangle \left(\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}_m}{\partial \xi_m} \cdot \hat{\mathbf{e}}_I \right)^*, \quad (29)$$

en donde α_l es la polarizabilidad asociada al átomo en el sitio l con coordenadas \mathbf{R}_l .

En la representación de las funciones de Green [17], se sabe que la función de correlación $\mathcal{F}_{\xi\xi'}(t, t')$ para ξ y ξ' se define como:

$$\mathcal{F}_{\xi\xi'}(t, t') = \langle \xi(t), \xi'(t') \rangle, \quad (30)$$

y se relaciona con la parte imaginaria de la función de Green retardada (G_R) [18] por:

$$\mathcal{F}_{\xi\xi'}(\omega) = - \left(\frac{\hbar}{\pi} \right) \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \text{Im} [G_R(\omega)]. \quad (31)$$

Utilizando esta ecuación para la correlación de los desplazamientos $\langle \xi_l, \xi_m^* \rangle$, se encuentra que la sección transversal diferencial por unidad de ángulo sólido y por unidad de frecuencia es proporcional a:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim -\omega n(\omega) \text{Im} \sum_{lm} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m)} [\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \nabla \alpha_l \cdot \hat{\mathbf{e}}_I] \cdot \mathbf{G}(l, m) \cdot [\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \nabla \alpha_m \cdot \hat{\mathbf{e}}_I]^*, \quad (32)$$

donde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_I - \mathbf{k}_s$ es el vector de dispersión, $n(\omega)$ el factor estadístico para fonones y \mathbf{G} es la función de Green desplazamiento-desplazamiento; es decir, $\mathbf{G}(l, m) \equiv \langle \langle u_l, u_m^\dagger \rangle \rangle$, siendo u_l el desplazamiento del átomo l con respecto a su posición de equilibrio.

El caso más simple de una polarizabilidad anisotrópica es el de un cuerpo con simetría axial. En este caso, α tiene dos componentes independientes α_{\parallel} y α_{\perp} dadas por

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} = \langle \alpha \rangle \mathbf{1} + \beta \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = \langle \alpha \rangle + \beta \quad (33)$$

con

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{3} (\alpha_{\parallel} - 2\alpha_{\perp}).$$

En la Ec. (33) el tensor α se descompuso en la suma de un tensor diagonal $\langle \alpha \rangle$ y un tensor sin traza β . El tensor isotrópico $\langle \alpha \rangle$ produce dispersión polarizada mientras que β cambia la polarización del campo incidente.

La sección transversal de dispersión tiene dos componentes: una polarizada y una depolarizada que están dadas por [15]:

$$\hat{\mathbf{e}}_s \parallel \hat{\mathbf{e}}_I; \quad \frac{d^2\sigma_p}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} (\langle \alpha \rangle^2 + \frac{4}{15}\beta^2), \quad (34)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_s \perp \hat{\mathbf{e}}_I; \quad \frac{d^2\sigma_d}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{3}{15}\beta^2, \quad (35)$$

Por lo tanto, la parte polarizada de los elementos diagonales del tensor Raman (S_{ii}^p) está dada por

$$S_{ii}^p \sim \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \langle \alpha \rangle^2 = \frac{d^2\sigma_p}{d\Omega dt} - \frac{4}{3} \frac{d^2\sigma_d}{d\Omega dt},$$

es decir, las intensidades Raman experimentales $I_{HH} = \frac{d^2\sigma_p}{d\Omega dt}$ y $I_{HV} = \frac{d^2\sigma_d}{d\Omega dt}$ deben combinarse para relacionarse con la parte polarizada del tensor Raman, como demuestran Martin y Galeener [19].

Uno de los mayores logros en la teoría de la materia condensada es el poder explicar, usando la teoría de bandas, el amplio rango de las resistividades eléctricas de los sólidos cristalinos y con base a este parámetro clasificar a los sólidos en aislantes, semiconductores, semimetales y metales. En la siguiente sección analizamos brevemente la estructura de bandas electrónicas para los semiconductores, en particular, para el silicio.

II.3 Estructura de Bandas Electrónicas

Son necesarias varias aproximaciones antes de que un esquema pueda ser utilizado para calcular la estructura de bandas electrónicas, $E_n(\mathbf{k})$. El hamiltoniano de un sólido puede escribirse como la suma de las energías cinéticas de los electrones y de los iones, así como la energía potencial correspondiente a las interacciones coulombianas del ión-ión, electrón-ión y electrón-electrón. La aproximación Born-Oppenheimer permite desacoplar la dinámica de los electrones respecto a la de los iones. Consecuentemente, en el cálculo de la estructura de bandas $E_n(\mathbf{k})$, se considera que los iones se encuentran en su posición de equilibrio. Por lo tanto, el hamiltoniano electrónico tiene la forma

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{n,i} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (36)$$

donde \mathbf{r}_i y \mathbf{p}_i son respectivamente la posición y el momento lineal del i -ésimo electrón, mientras que \mathbf{R}_n es la posición del n -ésimo ión con carga eléctrica Ze . Este problema de muchos cuerpos es extremadamente difícil de resolver. El siguiente paso es usar la aproximación de un electrón, que mencionamos anteriormente. Las funciones de onda electrónicas apropiadas son el producto de las funciones de onda de un electrón y el principio de exclusión de Pauli.

Las aproximaciones anteriores simplifican notablemente el problema. El nuevo hamiltoniano tiene la forma de las ecuaciones (9) y (10), donde el potencial $V(\mathbf{r})$ es periódico con la misma periodicidad de la red. En consecuencia, las eigenfunciones son de tipo Bloch,

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

donde

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n).$$

El origen de las bandas puede comprenderse desde dos puntos de vista: (1) El espectro continuo de energía correspondiente a un gas de electrones se rompe en los bordes de las zonas

de Brillouin debido a la presencia del potencial periódico, ya que los electrones que se encuentran en dichos bordes sufren las reflexiones de Bragg. (2) El potencial periódico no es una condición necesaria para que existan brechas energéticas en el espectro. Desde otro punto de vista local, al juntar los átomos para formar un cristal, los niveles discretos atómicos originales altamente degenerados se desdoblan debido a la interacción entre las nubes electrónicas correspondientes a diferentes átomos. En consecuencia dicho desdoblamiento origina bandas permitidas de energía. Este último enfoque local se conoce como el modelo de amarre fuerte y tiene la virtud de ser simple y versátil, ya que puede utilizarse para estudiar sistemas con desorden.

II.3.1 Aproximación de Amarre-Fuerte

El modelo de amarre fuerte parte de un punto de vista contrario al de electrones casi libres, al considerar que la energía potencial del electrón es mucho mayor que su energía cinética y en consecuencia las bandas de energía permitidas son angostas en comparación con las bandas prohibidas. En otras palabras, los átomos del cristal están tan separados que la superposición de las funciones de onda electrónica entre átomos vecinos es pequeña. En general, dicho modelo es apropiado para describir las bandas de energía de los semiconductores, los aislantes y los metales de transición.

Este modelo se desarrolla en base a las funciones de Wannier, $W_m(\mathbf{R}_n, \mathbf{r})$, las cuales se definen en términos de los estados de Bloch, $\Psi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, de la siguiente forma

$$W_m(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \Psi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (37)$$

En consecuencia, las funciones de Wannier $W_m(\mathbf{R}_n, \mathbf{r})$ son [6]: ortogonales para diferentes bandas (m) y distintos sitios (n) y localizadas alrededor del átomo \mathbf{R}_n . Dado que las funciones de Wannier son transformadas de Fourier de las funciones de Bloch, no se conocen de antemano antes de resolver el problema, a pesar de que las de Wannier constituyen otra base para expresar el estado del sistema. Estas funciones usualmente se aproximan por orbitales atómicos ($\phi_m(\mathbf{r})$), *i.e.*,

$$\Psi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \simeq \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (38)$$

En particular, para los orbitales atómicos tipo s y considerando únicamente interacción a primeros vecinos, la estructura de bandas dentro de este modelo es

$$E_s(\mathbf{k}) \simeq E_s^{at} + \varepsilon_s + t_s \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}, \quad (39)$$

donde

$$\varepsilon_s = \int \phi_s^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{at}(\mathbf{r})] \phi_s(\mathbf{r}) d^3r, \quad (40)$$

$$t_s = \int \phi_s^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3r. \quad (41)$$

Se puede mostrar [20] que $[V(\mathbf{r}) - V^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)]$ es negativo, siendo $V^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ el potencial local debido al n -ésimo átomo. Por lo que ε_s y t_s son negativos, puesto que los orbitales ϕ_s son siempre positivos. En general, estas integrales se parametrizan para ajustar algún resultado conocido.

II.3.1.1 Silicio

El átomo de *Si* tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ y al formar una estructura cristalina, los orbitales de la última capa sufren una hibridación tipo sp^3 con simetría tetrahédrica; por lo que la banda de valencia del *Si* cristalino puede ser descrita por una base de solo cuatro orbitales por átomo, con interacciones a primeros vecinos. Sin embargo, en esta aproximación el mínimo de la banda de conducción se encuentra en el punto Γ (*i.e.*, $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$) de la primera zona de Brillouin [21, 22], el cual no corresponde al obtenido tanto por la teoría de primeros principios como por los resultados experimentales.

La menor base atómica que reproduce el mínimo de la banda de conducción en la dirección correcta para el *Si* cristalino es la $sp^3 s^*$, donde s^* es un orbital con simetría s en simulación de los estados d presentes en el *Si*. De esta manera se obtiene una teoría de diez bandas, donde dicho estado s^* empuja la banda de conducción hacia menores energías y en particular produce un mínimo en la dirección $X = 2\pi/a(1, 0, 0)$ del espacio recíproco que corresponde a lo observado experimentalmente.

Siguiendo lo desarrollado por P. Vogl, *et al.*, [23], los estados de Bloch ($|\lambda\mathbf{k}\rangle$), con λ el índice de banda, en la base $sp^3 s^*$ están dados por

$$|\lambda\mathbf{k}\rangle = \sum_{j\nu} |j\nu\mathbf{k}\rangle \langle j\nu\mathbf{k} | \lambda\mathbf{k}\rangle = \sum_{j\nu} a_{j\nu}^\lambda(\mathbf{k}) |j\nu\mathbf{k}\rangle, \quad (42)$$

y

$$|j\nu\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_j)} |j\nu\mathbf{R}_n\rangle, \quad (43)$$

donde \mathbf{R}_n y \mathbf{R}_j son respectivamente las coordenadas de la n -ésima celda unitaria y del j -ésimo átomo dentro de ella. Asimismo, ν indica los orbitales s , p_x , p_y , p_z y s^* , y \mathbf{k} es un vector de la red recíproca dentro de la primera zona de Brillouin.

La ecuación de Schrödinger estacionaria en esta base de orbitales atómicos es

$$\sum_{j,\nu} \{ \langle i\mu\mathbf{k} | H | j\nu\mathbf{k}\rangle - E^\lambda(\mathbf{k}) \delta_{i,j} \delta_{\mu,\nu} \} a_{j\nu}^\lambda(\mathbf{k}) = 0. \quad (44)$$

Para el *Si* cristalino la celda unitaria es cúbica centrada en las caras (fcc) y con una base de dos átomos, por lo que la matriz hamiltoniana $\langle i\mu\mathbf{k} | H | j\nu\mathbf{k}\rangle$ está dada por

	1, s	1, p _x	1, p _y	1, p _z	1, s*	2, s	2, p _x	2, p _y	2, p _z	2s*
1, s	ε_s	0	0	0	0	$t_{ss}g_0$	$t_{sp}g_1$	$t_{sp}g_2$	$t_{sp}g_3$	0
1, p _x	0	ε_p	0	0	0	$-t_{sp}g_1$	$t_{xx}g_0$	$t_{xy}g_3$	$t_{xy}g_2$	$-t_{ps^*}g_1$
1, p _y	0	0	ε_p	0	0	$-t_{sp}g_2$	$t_{xy}g_3$	$t_{xx}g_0$	$t_{xy}g_1$	$-t_{ps^*}g_2$
1, p _z	0	0	0	ε_p	0	$-t_{sp}g_3$	$t_{xy}g_2$	$t_{xy}g_1$	$t_{xx}g_0$	$-t_{ps^*}g_3$
1, s*	0	0	0	0	ε_{s^*}	0	$t_{s^*p}g_1$	$t_{s^*p}g_2$	$t_{s^*p}g_3$	0
2, s	$t_{ss}g_0^*$	$-t_{sp}g_1^*$	$-t_{sp}g_2^*$	$-t_{sp}g_3^*$	0	ε_s	0	0	0	0
2, p _x	$t_{sp}g_1^*$	$t_{xx}g_0^*$	$t_{xy}g_3^*$	$t_{xy}g_2^*$	$t_{s^*p}g_1^*$	0	ε_p	0	0	0
2, p _y	$t_{sp}g_2^*$	$t_{xy}g_3^*$	$t_{xx}g_0^*$	$t_{xy}g_1^*$	$t_{s^*p}g_2^*$	0	0	ε_p	0	0
2, p _z	$t_{sp}g_3^*$	$t_{xy}g_2^*$	$t_{xy}g_1^*$	$t_{xx}g_0^*$	$t_{s^*p}g_3^*$	0	0	0	ε_p	0
2, s*	0	$-t_{ps^*}g_1^*$	$-t_{ps^*}g_2^*$	$-t_{ps^*}g_3^*$	0	0	0	0	0	ε_{s^*}

(45)

donde

$$g_0(\mathbf{k}) = \cos\left(\frac{k_x a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{4}\right) - i \operatorname{sen}\left(\frac{k_x a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_y a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_z a}{4}\right),$$

$$g_1(\mathbf{k}) = -\cos\left(\frac{k_x a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_y a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_z a}{4}\right) + i \operatorname{sen}\left(\frac{k_x a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{4}\right),$$

$$g_2(\mathbf{k}) = -\operatorname{sen}\left(\frac{k_x a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_z a}{4}\right) + i \cos\left(\frac{k_x a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_y a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{4}\right),$$

y

$$g_3(\mathbf{k}) = -\operatorname{sen}\left(\frac{k_x a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_y a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{4}\right) + i \cos\left(\frac{k_x a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_z a}{4}\right).$$

Los elementos de matriz se determinan ajustando la estructura de bandas y son expresados en la base de orbitales atómicos ortogonales $|j\nu\mathbf{R}\rangle$. De esta manera, dichos elementos están dados por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= \langle js\mathbf{R} | H | js\mathbf{R} \rangle = -4.20 \text{ eV}, \\ \varepsilon_p &= \langle jp_\alpha\mathbf{R} | H | jp_\alpha\mathbf{R} \rangle = 1.715 \text{ eV}, \\ \varepsilon_{s^*} &= \langle js^*\mathbf{R} | H | js^*\mathbf{R} \rangle = 6.685 \text{ eV}, \\ t_{sp} &= 4 \langle is\mathbf{R} | H | jp_x\mathbf{R} \rangle = 5.7292 \text{ eV}, \\ t_{xx} &= 4 \langle ip_\alpha\mathbf{R} | H | jp_\alpha\mathbf{R} \rangle = 1.7150 \text{ eV}, \\ t_{xy} &= 4 \langle ip_\alpha\mathbf{R} | H | jp_\beta\mathbf{R} \rangle = 4.5750 \text{ eV}, \end{aligned}$$

donde los índices $i, j = 1, 2$ con $i \neq j$ y $\alpha, \beta = x, y, z$ con $\alpha \neq \beta$.

Al diagonalizar el hamiltoniano (45) para cada punto k , en direcciones que unen puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin correspondiente a la estructura fcc, se obtiene la estructura de bandas para el *Si* cristalino, la cual se muestra en la figura II.2:

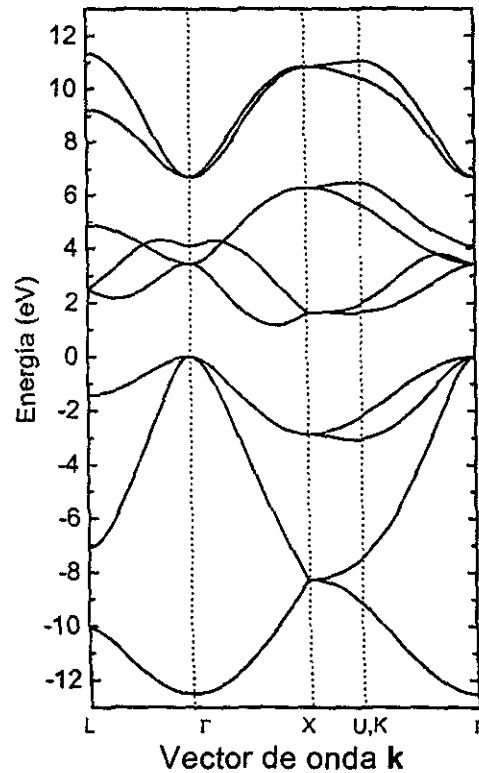


Figura II.2 Estructura de bandas del *Si* cristalino calculada usando los parámetros del texto.

Los puntos de alta simetría usados para graficar las curvas de dispersión en la figura anterior son

$$L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right),$$

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0),$$

$$X = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0),$$

$$U = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right),$$

$$K = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \right).$$

Como se puede observar en la estructura de bandas (figura I.2), con el modelo de amarre fuerte y la base sp^3s^* se reproducen el ancho (1.1eV) y el tipo de brecha energética del *Si*

crystalino, ya que el mínimo de la banda de conducción se encuentra en la dirección X de la primera zona de Brillouin.

Un concepto común en estado sólido, que se calcula a partir de la estructura de bandas electrónicas, es el de la masa efectiva. Dicha masa representa una manera conveniente de describir la interacción entre un electrón y el potencial periódico de la red. En la sección siguiente resumimos la aproximación de la masa efectiva.

II.3.2 Masa Efectiva

En semiconductores, las regiones cercanas a la parte alta de la banda de valencia y la parte baja de la banda de conducción, son de interés ya que ellas contienen los niveles que en equilibrio térmico son ocupados por electrones y huecos. En la vecindad de un borde de la banda, *i.e.*, alrededor de un extremo de la función $E_n(\mathbf{k}_o)$, esta función puede desarrollarse como una serie de Taylor:

$$E_n(\mathbf{k}_o + \mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}_o) + \sum_i \left(\frac{\partial E_n}{\partial k_i} \right)_{\mathbf{k}_o} k_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}_o} k_i k_j + O(k^3). \quad (46)$$

Como nos interesa únicamente una vecindad cercana a \mathbf{k}_o , los términos con potencia superior $k_i k_j$ pueden desprejarse. Asimismo, el término lineal en κ es cero, ya que $E_n(\mathbf{k}_o)$ es un extremo. El coeficiente del término cuadrático ($k_i k_j$) se define [6] como el inverso de la masa efectiva m^* , es decir,

$$(m^*)_{ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (47)$$

Si las superficies de energía constante, en la vecindad de un borde de la banda, son elipsoides y si además se corta la expansión en el término cuadrático los portadores de carga (electrones y huecos) se pueden describir por medio de una masa efectiva constante, la cual puede depender de la dirección. En particular, si dicha masa efectiva es un escalar, *i.e.*, es independiente de la dirección, el tratamiento teórico es particularmente simple. Los electrones y huecos se comportan como si fueran libres pero con una masa diferente.

Para electrones, como el tensor $(m^*)^{-1}$ es real y simétrico, se pueden encontrar un conjunto de ejes principales en términos de los cuales el tensor tiene forma diagonal, esto es

$$E(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_{\perp}} + \frac{k_y^2}{m_{\perp}} + \frac{k_z^2}{m_{\parallel}} \right), \quad (48)$$

donde E_c es la energía mínima de la banda de conducción. En el caso de huecos las superficies de energía son esferoides y están dadas por [16]

$$E(\mathbf{k}) = Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)}. \quad (49)$$

En el caso del *Si* cristalino la banda de conducción tiene seis mínimos que se encuentran en las direcciones que van del origen (Γ) a cada una de las caras del cubo. Uno de estos mínimos se encuentra aproximadamente en $2\pi/a(0.86, 0, 0)$, con $a = 5.431\text{\AA}$. En términos de la masa del electrón en el vacío m_0 , la masa efectiva experimental de los electrones a lo largo del eje (masa efectiva longitudinal) es $m_{\parallel}^* = 0.92m_0$, mientras que las masas efectivas perpendiculares al eje (masa efectiva transversal) son $m_{\perp}^* = 0.19m_0$. Asimismo, las masas efectivas de los huecos son $m_h^* = 0.52m_0$ y $m_l^* = 0.16m_0$ para huecos pesados y ligeros, respectivamente [16]. Cabe mencionar, que la principal limitación de la teoría de la masa efectiva es que describe apropiadamente a los portadores solamente en la vecindad de los bordes de las bandas dentro de campos débiles que varían ligeramente.

II.4 Transiciones Interbandas

En esta sección se discute la relación entre la estructura de bandas electrónicas y las propiedades ópticas en semiconductores considerando únicamente las transiciones interbandas.

El efecto del campo de la radiación sobre los estados electrónicos puede ser estudiado usando métodos estandar de la mecánica cuántica. Se sabe [24] que la energía cinética para un sistema de N electrones en presencia de un campo electromagnético está dada por la expresión

$$\sum_i^N \left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_i + \frac{e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)}{c} \right)^2 \right], \quad (50)$$

donde e es el valor absoluto de la carga del electrón y \mathbf{A} es el potencial vectorial del campo electromagnético. Considerando que generalmente el campo electromagnético externo es mucho menor que el campo dentro del sólido, se pueden despreciar los efectos no lineales del campo aplicado, por lo que el hamiltoniano de interacción de los electrones con dicho campo puede escribirse como

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \sum_i^N \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i. \quad (51)$$

El efecto de este campo se puede estudiar tratando a H_{eR} como un término perturbativo dependiente del tiempo sobre los estados electrónicos del cristal. Dicho término perturbativo introduce transiciones entre diferentes estados característicos del hamiltoniano original, los cuales son ortogonales, es decir, dentro del hamiltoniano sin perturbación la probabilidad de transición de esos estados es cero. Por lo tanto, debido a la presencia del campo electromagnético los electrones pueden pasarse de los estados de la banda de valencia a los de la banda de conducción. La probabilidad de dicha transición se puede cuantificar usando la regla de oro de Fermi, que se discutirá en la próxima sección, puesto que la perturbación es periódica en el tiempo.

II.4.1 Teoría Cuántica de las Transiciones

De la teoría de perturbaciones a primer orden se conoce [24] que la probabilidad por unidad de tiempo de que una perturbación de la forma $V e^{\mp i\omega t}$, induzca una transición del estado inicial $|i\rangle$ de energía E_i al estado final $|f\rangle$ de energía E_f , es

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V | i \rangle|^2 \delta(E_f(\mathbf{k}_f) - E_i(\mathbf{k}_i) \mp \hbar\omega). \quad (52)$$

En la relación anterior la perturbación $V e^{-i\omega t}$ induce transiciones con la absorción del cuanto $\hbar\omega$, mientras que la perturbación $V e^{+i\omega t}$ provoca la emisión de un cuanto $\hbar\omega$. Si el estado inicial es el estado base, el término de emisión es cero en la Ec.(52). Entonces únicamente el término de absorción debe ser considerado. El término de emisión en la Ec.(52) es relevante al tratar la recombinación radiativa de electrones que estaban inicialmente en estados excitados (luminiscencia, fosforescencia y recombinación de pares de centros de impurezas).

Para evaluar la probabilidad de transición Ec.(52) se requiere calcular los elementos de matriz del operador H_{eR} entre el estado base y los estados excitados, ya que H_{eR} de la Ec. (51) es la perturbación para el sistema electrónico. Por lo tanto,

$$\langle f | V | i \rangle = \langle f | H_{eR} | i \rangle = \frac{e}{mc} \langle \psi_{\mathbf{k}_c} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \psi_{\mathbf{k}_v} \rangle. \quad (53)$$

Para una radiación de frecuencia ω y vector de onda η , el potencial vectorial \mathbf{A} puede escribirse como

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \hat{\mathbf{e}} e^{i(\eta \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c., \quad (54)$$

donde $\hat{\mathbf{e}}$ es el vector de polarización en la dirección del campo eléctrico y *c.c.* indica el complejo conjugado del primer término.

Combinando las dos ecuaciones anteriores, la probabilidad de transición por unidad de tiempo para el proceso de absorción (Ec.52) se convierte en

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\langle \psi_{\mathbf{k}_c} | e^{i\eta \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_{\mathbf{k}_v} \rangle|^2 \delta(E(\mathbf{k}_c) - E(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega), \quad (55)$$

la cual es la expresión básica para el cálculo del coeficiente de absorción óptica y la constante dieléctrica.

II.4.2 Transiciones Verticales

Para un sólido cristalino, las funciones propias electrónicas son las de Bloch, las cuales para las bandas de valencia y las de conducción pueden escribirse respectivamente como

$$|\psi_{\mathbf{k}_v}\rangle = u_{\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r})]$$

y

$$|\psi_{\mathbf{k}_c}\rangle = u_{\mathbf{k}_c}(\mathbf{r}) \exp [i(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r})].$$

Por lo tanto la expresión (53) puede reescribirse como

$$\langle \psi_{\mathbf{k}_c} | H_{eR} | \psi_{\mathbf{k}_v} \rangle \sim \int d\mathbf{r} u_{\mathbf{k}_c}^* \exp [i(\boldsymbol{\eta} - \mathbf{k}_c) \cdot \mathbf{r}] (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}) u_{\mathbf{k}_v} \exp [i(\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r})]. \quad (56)$$

El operador \mathbf{p} sobre $u_{\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) \exp [i(\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r})]$ produce dos términos:

$$\mathbf{p}u_{\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) \exp [i(\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r})] = \exp [i(\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r})] \mathbf{p}u_{\mathbf{k}_v} + \hbar \mathbf{k}_v u_{\mathbf{k}_v} \exp [i(\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r})]. \quad (57)$$

Multiplicando la Ec.(57) por $u_{\mathbf{k}_c}^*$ e integrando sobre todo el espacio, el segundo término de la misma se anula, teniendo en cuenta que

$$\int u_{\mathbf{k}_c}^* u_{\mathbf{k}_v} \exp [i(\boldsymbol{\eta} + \mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} = \int \psi_{\mathbf{k}_c}^* \psi_{\mathbf{k}_v} \exp (i\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx 0,$$

puesto que $\exp (i\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r}) \sim 1$ (aproximación dipolar) [25] y los estados de Bloch $\psi_{\mathbf{k}_c}$ y $\psi_{\mathbf{k}_v}$ son ortogonales.

La integral correspondiente al primer término de la Ec. (57) se puede dividir en dos partes, escribiendo $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j + \mathbf{r}'$, donde \mathbf{r}' está dentro de una celda unidad y \mathbf{R}_j es un vector de la red. Debido a la periodicidad de las funciones $u_{\mathbf{k}_v}$ y $u_{\mathbf{k}_c}$ se encuentra

$$\begin{aligned} & \int u_{\mathbf{k}_c}^* \exp [i(\boldsymbol{\eta} - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{r}] \mathbf{p}u_{\mathbf{k}_v} d\mathbf{r} \\ &= \left(\sum_j \exp [i(\boldsymbol{\eta} - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{R}_j] \right) \int_{\text{unidad}} d\mathbf{r}' u_{\mathbf{k}_c}^* \exp [i(\boldsymbol{\eta} - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{r}'] \mathbf{p}u_{\mathbf{k}_v}, \end{aligned} \quad (58)$$

pero

$$\sum_j \exp [i(\boldsymbol{\eta} - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{R}_j] = \delta(\boldsymbol{\eta} - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v),$$

lo cual asegura que el vector de onda se conserva en la transición:

$$\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v + \boldsymbol{\eta}. \quad (59)$$

La Ec.(59) es una consecuencia de la simetría traslacional del cristal por lo que debe ser satisfecha para todos los procesos en el cristal perfecto. Para fotones de luz visible, cuya longitud de onda es del orden de $500nm$, $\boldsymbol{\eta}$ es mucho más pequeño que el tamaño de la primera zona de Brillouin. En este caso se tiene que

$$\mathbf{k}_c \simeq \mathbf{k}_v,$$

y a estas transiciones se les llama verticales o directas. Cabe mencionar que esta última

relación se relaja en sistemas con desorden.

Para obtener el número de transiciones $W(\omega)$ por unidad de tiempo por unidad de volumen inducidas por luz de frecuencia ω , para transiciones verticales se debe sumar la Ec.(55) sobre todos los posibles estados en un volumen unitario [26], *i.e.*, se debe sumar todas las \mathbf{k} en la primera Zona de Brillouin (ZB), y sobre todos los índices de banda v (ocupada) y c (vacía). Dado que los vectores \mathbf{k} están distribuidos en la ZB con una densidad $V/(2\pi)^3$ (con V el volumen del cristal), se tiene

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{ZB} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (60)$$

donde

$$\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) = \langle \psi_{\mathbf{k}_c} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_{\mathbf{k}_v} \rangle = \hat{\mathbf{e}} \cdot \int_V \psi_c^*(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}) (-i\hbar\nabla) \psi_v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}),$$

es la intensidad del oscilador dipolar y el factor 2 se debe al espín.

II.4.3 Constantes Ópticas

Las propiedades ópticas pueden ser descritas en términos de la función dieléctrica compleja $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ o el índice de refracción complejo $n = n_1 + in_2$, donde n_1 es el índice de refracción ordinario y n_2 se conoce como el coeficiente de extinción. Para materiales no magnéticos, las constantes ópticas ϵ y n se relacionan por $\epsilon = n^2$ y el coeficiente de absorción α depende de las anteriores a través de $\alpha = 2n_2\omega/c$, o $\alpha = \omega\epsilon_2/n_1c$.

La densidad de energía promedio, u , en un campo de radiación descrito por el potencial vectorial \mathbf{A} está dada por [26]

$$u = \frac{n_1^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2}. \quad (61)$$

Es además conocido, que la radiación en el medio se propaga con velocidad c/n_1 . Usando (60) se pueden obtener expresiones microscópicas para el coeficiente de absorción y otras constantes ópticas. El coeficiente de absorción es por definición la energía absorbida en la unidad de tiempo en la unidad de volumen dividida por el flujo de energía

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{u c/n_1}, \quad (62)$$

donde $\hbar\omega W(\omega)$ es la energía absorbida por unidad de volumen y tiempo, y el producto $u c/n_1$ -de la densidad de energía por la velocidad de propagación en el medio- es el flujo de energía. Entonces, se tiene que el coeficiente de absorción es

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{n_1 c m^2 \omega} \sum_{v,c} \int_{ZB} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (63)$$

o bien

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega} \sum_{v,c} \int_{ZB} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega).$$

Estas son las expresiones básicas que utilizaremos para calcular las propiedades ópticas del silicio poroso a partir de la estructura de bandas electrónicas del mismo.

En este capítulo hemos realizado una breve revisión de los conceptos fundamentales, que a nuestro juicio consideramos necesarios para poder calcular las propiedades electrónicas y fonónicas del silicio poroso. En el próximo capítulo presentamos una revisión del estado del arte del *por-Si*, ponemos énfasis en los mecanismos de formación, la dispersión Raman, estructura electrónica y los resultados experimentales más relevantes.

III Silicio Poroso

El silicio poroso, formado por medio de un ataque electroquímico con ácido fluorhídrico, no es un material nuevo. Había sido obtenido por Uhlir [27] en 1956 cuando investigaba el electropulido del *Si*. Encontró que bajo ciertas densidades de corrientes se produce una capa oscura ahora conocida como silicio poroso. En 1958, la estructura del *por-Si* fue investigado en detalle por Turner [28]. Como su nombre lo indica, el bulto del silicio cristalino cambia por el proceso de ataque a una estructura tipo esponja con poros y columnas interconectadas de silicio, cubiertas por compuestos principalmente con hidrógeno. El ancho de los poros y el esqueleto de silicio dependen fuertemente del tipo de impurez y de las condiciones de ataque, así como de la iluminación durante el proceso de producción. Por muchos años, el interés tecnológico del *por-Si* se concentró en su gran cociente entre la superficie y el volumen, así como la rápida oxidación asociada. Por lo que el *por-Si* fue aplicado utilizando la técnica FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) [29], con el fin de formar una capa aislante de dióxido de silicio. Se ha encontrado que el diámetro de los poros puede ser tan pequeño como 2 nm y los rangos de porosidad del material son típicamente entre 20 y 80% [30]. Cabe mencionar que después del ataque anódico la superficie interna es cubierta principalmente por compuestos a base de hidrógeno, sin embargo es muy sensible a la oxidación en aire.

Es interesante anotar que muchas de las observaciones recientes, de una o de otra manera ya se habían hecho antes pero no se había reconocido su significado. Por ejemplo, Uhlir había observado [27] que la capa del *por-Si* algunas veces tenía una apariencia de color rojo, lo cual indica un incremento en la brecha comparada con la del bulto del *c-Si*. En 1984, Pickering reportó [31] la fotoluminiscencia (PL) del *por-Si* a 4°K. Finalmente, en 1990 Canham encontró [2] una intensa fotoluminiscencia del *por-Si* en el espectro visible a temperatura ambiente, en muestras que, al ser preparadas mediante ataque químico en *HF*, presentaban una estructura altamente porosa. La eficiencia de la fotoluminiscencia encontrada en el *por-Si* fue del orden del 10%, lo cual despertó de inmediato un enorme interés de la comunidad científica, ya que este hecho brinda la oportunidad de integrar propiedades ópticas en los circuitos a base de *Si*. Una muestra de dicho interés son los miles de artículos publicados en los últimos ocho años sobre el *por-Si* [32]. Paralelamente Lehmann and Gösele observaron [33] un incremento de 0.5 eV en el borde de absorción comparado con el del silicio cristalino, el cual tiene una brecha energética en el infrarrojo de 1.1 eV. Ambos grupos atribuyeron el incremento en la brecha a efectos del confinamiento cuántico de los portadores en las delgadas columnas de silicio cristalino (alambres cuánticos), estudiadas en los experimentos de rayos-X, TEM, y los patrones de difracción de electrones ([34, 35]). Por otro lado, las condiciones superficiales de las nanopartículas en el *por-Si* juegan un papel importante en los procesos de emisión de luz. En efecto, la superficie es frecuentemente una fuente de defectos -típicamente enlaces sueltos de *Si-* que actúan como centros de recombinación no radiativa.

Estudios de transmisión infraroja y medidas de absorción de rayos-X [36, 37], indican que las muestras recién preparadas de *por-Si* contienen una alta densidad de hidrógeno en la superficie. A pesar de que el *por-Si* posee una área superficial extremadamente alta, la densidad de ligaduras rotas en materiales preparados recientemente está por debajo del límite de detec-

tabilidad de la resonancia paramagnética electrónica. La superficie de estas muestras parece estar bien pasivada y su eficiencia óptica es verdaderamente alta -con rangos del 1 al 10% de eficiencia cuántica externa a temperatura ambiente. Sin embargo, este material saturado con hidrógeno es muy susceptible a oxidarse y a perder hidrógeno a temperatura ambiente, lo que reduce su eficiencia óptica. Aunque la sensibilidad de la superficie es generalmente desfavorable para aplicaciones en dispositivos, se han observado [36] cambios reversibles en el espectro de emisión luminiscente al adsorber y remover compuestos químicos en la superficie. Se ha sugerido [38] que este efecto podría utilizarse en la fabricación de detectores químicos.

La necesidad de tener una superficie estable ha llevado a estudiar la pasivación de la superficie con SiO_2 . Se ha reportado una satisfactoria eficiencia luminiscente en el *por*-Si por medio de una rápida oxidación térmica y oxidación anódica. Estos procesos permiten tener óxidos de mayor calidad que dejan a la superficie con un número menor de defectos no radiativos que degraden la eficiencia.

Aunque el modelo de confinamiento cuántico ha recibido la mayor atención en los intentos por comprender la emisión de luz del *por*-Si, se han sugerido otras explicaciones. La gran superficie del *por*-Si y la sensibilidad de su eficiencia óptica a las condiciones superficiales, ha llevado a proponer modelos en los que sugieren que la emisión de luz puede deberse a compuestos moleculares, defectos o mezclas superficiales producidas cuando el Si es anodizado. Aunque es ciertamente posible que algunas cantidades menores de estas especies puedan existir en el *por*-Si es poco probable que la mayoría de la luminescencia se pueda atribuir a su presencia. Como resultado, estos modelos han sido abandonados.

Desde su descubrimiento la formación del *por*-Si ha sido uno de los aspectos de este material que más ha llamado la atención. En la siguiente sección describimos brevemente los mecanismos de formación del silicio microporoso.

III.1 Mecanismos de Formación

La formación del *por*-Si mediante ataque químico es un proceso sumamente complejo. Cualquier teoría que intente modelar la formación del *por*-Si debe ser capaz de explicar la formación preferencial de los poros en comparación a un ataque uniforme, así como las diferentes morfologías observadas al variar los parámetros experimentales. En el sistema Si-*HF* el proceso de ataque puede ser influenciado por una variedad de factores tales como: (i) la disolución electroquímica, (ii) las propiedades semiconductoras del Si, (iii) transporte de portadores en el semiconductor, (iv) transporte de iones en el electrolito y (v) fenómenos superficiales en la forma de irregularidades sobre el Si o la tensión superficial del líquido.

Un número de diferentes modelos se han sugerido para explicar la formación del *por*-Si y son discutidos en las revisiones [39, 40]. Existe un acuerdo generalizado en que la reacción de ataque químico requiere hoyos electrónicos los cuales son proporcionados por el Si. Las condiciones básicas para la formación electroquímica de los poros en un electrodo homogéneo son un estado pasivo de la pared del poro y un estado activo, los cuales fomentan la disolución, en la punta de los poros. La disolución de un electrodo de Si en *HF* ocurrirá si los huecos (h^+) están presentes en la superficie. Consecuentemente una superficie que está libre de huecos

será pasivada. El agotamiento de agujeros ocurrirá si cualquier hueco que alcance la interfaz es inmediatamente consumido en la reacción de disolución. Esto requiere que la reacción química no esté limitada por transferencia de masa en el electrolito. Esta condición se satisface si la densidad de corriente es menor que un valor crítico J_{PS} . Para corrientes mayores que J_{PS} la reacción está limitada por la transferencia de masa iónica, la cual conduciría a una carga superficial de hoyos y a un suavizado de la superficie del electrodo (electropulido).

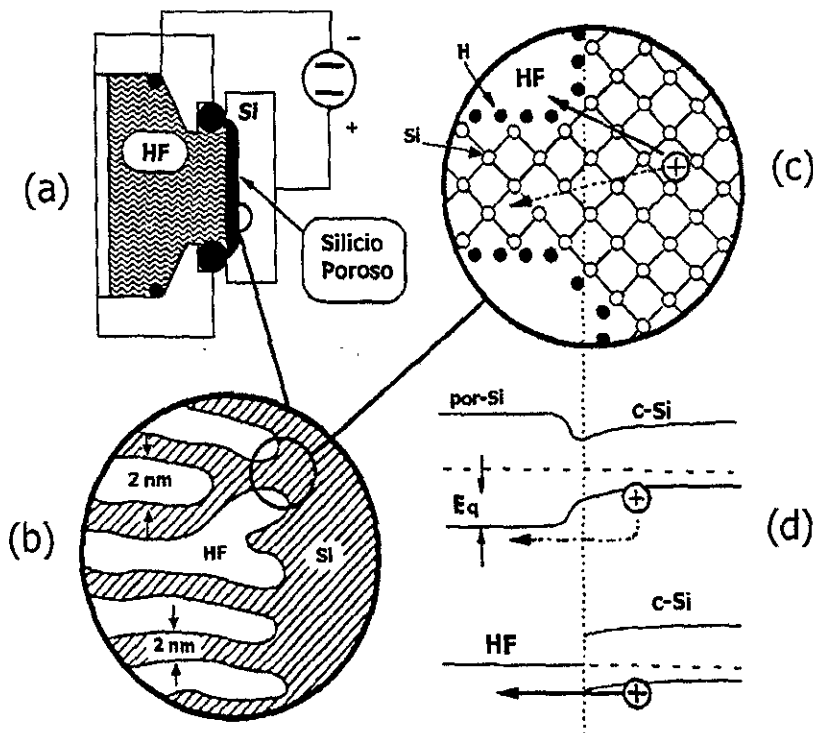


Figura III.1 (a) muestra una sección transversal del dispositivo usado para producir silicio poroso. (b) indica la interfaz entre el *por-Si* y el *c-Si*. En (c) se ilustra la estructura química de la interfaz y las dos posibles caminos para que un hoyo la cruce y en (d) se muestra el correspondiente diagrama de bandas de la interfaz de arriba y las dos barreras de energía para que un h^+ penetre en la pared (flecha a trazos) o en la punta de un poro (flecha sólida).

Como únicamente el silicio microporoso muestra luminiscencia en el visible, describiremos la formación de estructuras microporosas debido a la disminución de huecos (h^+) causado por confinamiento cuántico. Para comprender dicho mecanismo de disminución de h^+ responsable de la formación de microporos, se tiene que estudiar la estructura de bandas de energía de este material. En 1990 se encontró por medio de medidas de transmisión de luz que la brecha en silicio microporoso se incrementa alrededor de 0.5 eV [33]. Este resultado fue confirmado por medidas de fotoluminiscencia que muestran la emisión de luz del silicio microporoso en la región visible [2]. El incremento en la brecha de energía se debe al tamaño de la estructura de los microporos: si el diámetro del Si remanente se aproxima a valores tan pequeños como nanómetros la brecha en estas estructuras se incrementa debido a confinamiento cuántico. Las figura III.1(b) y (c) muestran un bosquejo del *por-Si*, la interface del bulto de Si y los correspondientes diagramas de las bandas. Si un h^+ del bulto se aproxima a la inter-

faz del *por*-Si, éste necesita una energía adicional E_q para penetrar dentro de la pared entre dos poros (flecha a trazos en la Fig. III.1). Mientras que no es necesario una energía adicional para moverse a la punta de un poro (flecha sólida). Como resultado, la pared del poro estará vacía de h^+ y por lo tanto se volverá químicamente inerte, mientras la reacción de disolución continuará en la punta del poro. Este proceso es auto-ajustable: una pared gruesa implica una baja barrera en la energía para h^+ , lo cual implica que los h^+ penetran la pared e inician una posterior disolución electroquímica. Este proceso de adelgazamiento de la pared continuará hasta que la brecha se incremente a un valor tal que h^+ no pueda pasar la pared. Ésta se vuelve disminuida de h^+ y la disolución se detiene. Aplicando un mayor potencial de polarización anódico al sustrato se incrementará la energía de los h^+ y por lo tanto disminuirá el diámetro de la pared remanente produciendo un *por*-Si con una mayor brecha energética prohibida.

La espectroscopía Raman es una herramienta no destructiva que es útil en la caracterización estructural de los semiconductores. Entre otras cosas, ha sido utilizada para determinar tamaños de granos en materiales microcristalinos [41, 43, 44]. Por otro lado, el *por*-Si consiste de una gran variedad de microestructuras, tamaño de partículas y superficies con diferentes composiciones y fases (amorfás o cristalinas), lo cual puede conducir a una gran variación en las propiedades de la muestra. Por lo que la espectroscopía Raman es una de las herramientas que nos permite estudiar este tipo de sistemas. A continuación se hace una breve descripción de los resultados más importantes de la dispersión Raman en *por*-Si.

III.2 Dispersión Raman en Silicio Poroso

La dispersión Raman es una de las herramientas que detecta, además de las propiedades dinámicas, desviaciones de la estructura cristalina en la muestra. La conservación del cuasi-momento en una muestra de silicio cristalino permite únicamente dispersión a primer orden de los fonones ópticos en el centro de la primera zona de Brillouin (figura. III.2(a)). Su energía es del orden de 520 cm^{-1} [45]. La señal Raman, a temperatura ambiente, del Si cristalino tiene una forma lorentziana con un ancho medio *FWHM* (full width at half maximum) típicamente de 3 cm^{-1} .

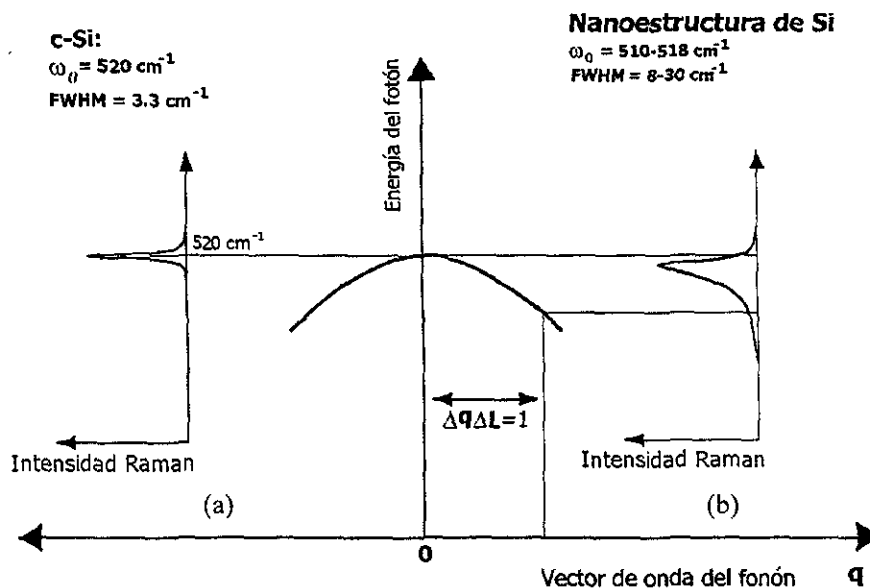


Figura III.2 Representación esquemática de la relación de dispersión de fonones. Únicamente los fonones con $q=0$ son activos raman.

En partículas de tamaño nanométrico se perturba la simetría traslacional del cristal y se relaja la ley de conservación del momento lineal. Si un fonón está confinado dentro de una nanoestructura de tamaño ΔL , la incertidumbre en su momento lineal estará dada por $\Delta q \Delta L \approx 1$. Por lo tanto los fonones con incertidumbre en el momento alrededor del centro de la zona de Brillouin son activos Raman (figura III.2(b)). Debido a que la relación de dispersión de los fonones se curva hacia abajo, la señal Raman se corre hacia menores energías y se ensancha. Para estructuras de tamaño más pequeño que ΔL (con un Δq mayor) podemos esperar un ensanchamiento y un corrimiento aun mayor. La forma de los nanocristales reales tiene una influencia importante sobre la señal Raman. Adicionalmente es necesario considerar las condiciones a la frontera de la estructura dispersora. En un nanocristal con una frontera rígida, lo que significa que la amplitud del fonón en dicha frontera es cero, los fonones están más confinados que en un cristalito de igual tamaño pero con una frontera libre. Para el primero caso se encuentra un mayor corrimiento de la señal Raman que para el último. Si además, la superficie del nanocristal es desordenada, la contribución de la superficie a la señal medida puede dominar todo el espectro. Se ha reportado [46, 47, 48] que en el espectro Raman de *por*-Si se observa el pico correspondiente al silicio amorfo, aunque se ha probado por TEM que las nanoestructuras son cristalinas [49]. Nosotros consideramos que el ensanchamiento y el corrimiento del pico se puede deber a un calentamiento no intencional de la muestra por el laser así como a la presencia de SiO_2 en la superficie del poro. Por otro lado, la respuesta Raman es una excelente herramienta que permite determinar diferentes tipos de compuestos superficiales, los cuales son particularmente importantes en los procesos de luminiscencia en el *por*-Si [50].

Un modelo teórico para varias formas de nanocristales con diferentes condiciones a a frontera está dado en la Ref. [43]. Dentro de los límite de este modelo, la dispersión de tamaños

de nanocrystalitos se puede determinar a partir de la medida de un espectro Raman. Calcular el tamaño exacto de los nanocrystalitos a partir de un espectro Raman es imposible. Información adicional es necesaria, por ejemplo TEM o difracción de rayos-X. Pero creemos que aún con las dificultades que se presentan, la dispersión Raman proporciona una herramienta útil para detectar nanocrystalitos en *por*-Si.

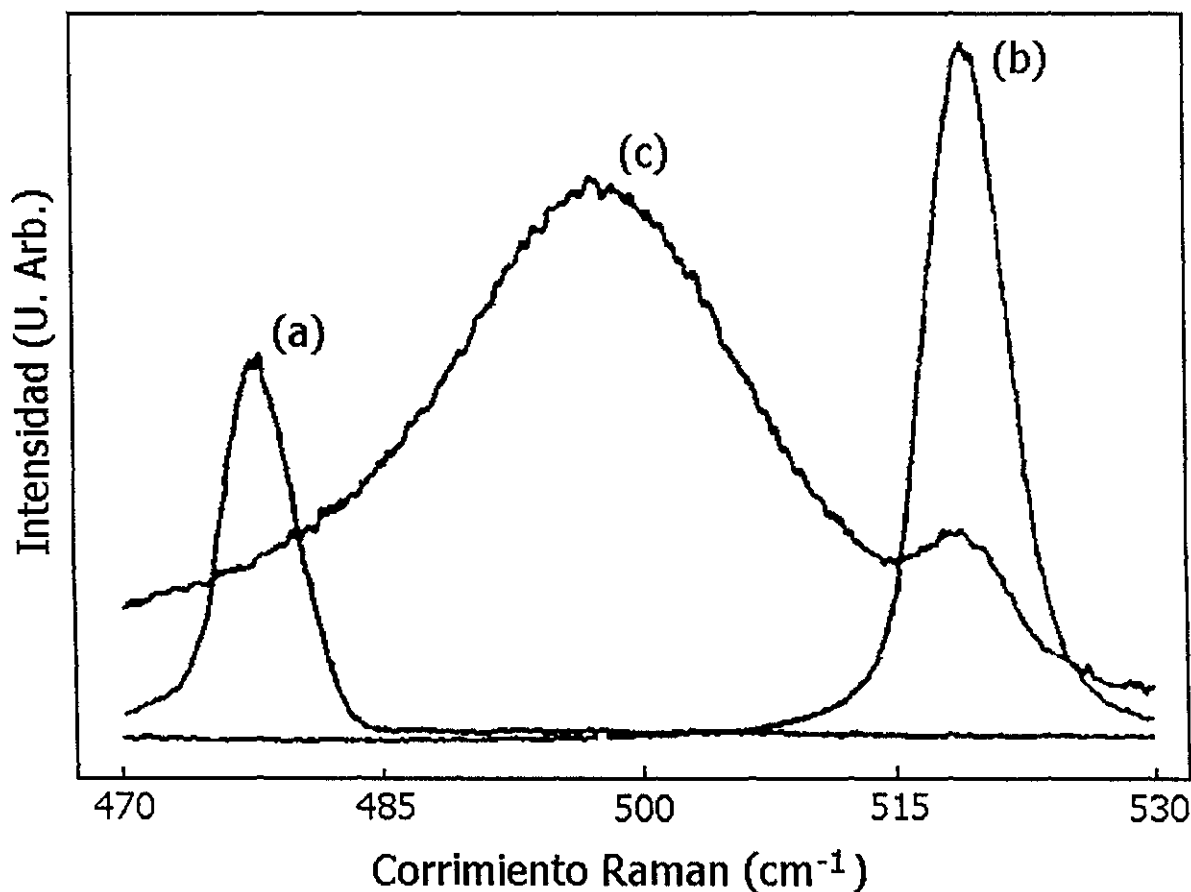


Figura III.3 Espectro Raman para fonones ópticos del silicio: (a) amorfo, (b) cristalino y (c) poroso, con picos en 480, 520 y 500 cm^{-1} , respectivamente.

III.2.1 Tipos de Espectro Raman

Al comparar las publicaciones relacionadas con la dispersión Raman del *por*-Si, se encuentra que los espectros pueden dividirse en dos tipos: Los espectros del tipo I son delgados ($FWHM$ de 7-9 cm^{-1}) y presentan un corrimiento de 2-4 cm^{-1} comparado con el c-Si. Los del tipo II son anchos (10 – 40 cm^{-1}) y tienen un corrimiento de 7-10 cm^{-1} o aún más [51, 52, 53]. En la figura III.3 se muestra un espectro Raman tipo II obtenido por Lee *et*

al. ([46]) para muestras de *por*-Si tipo-*p*. En la tabla II.1 se presentan algunos resultados de espectroscopía Raman clasificados en espectros tipo I y tipo II.

Tabla III.1

	pico/FWHM	c-Si	corriente mA / cm ²	tipo
Sui et al. [51]	508 cm ⁻¹ / 40 cm ⁻¹	<i>p</i>	—	II
Zhang et al. [54]	509 cm ⁻¹ / 60 cm ⁻¹	<i>p</i>	50	II
Lockwood et al. [52]	511 cm ⁻¹ / 37 cm ⁻¹	<i>p</i>	20	II
Sood et al. [55]	502-515 cm ⁻¹ / 20-30 cm ⁻¹	<i>p</i>	3-15	II
Münder et al. [56]	515 cm ⁻¹ / 20 cm ⁻¹	<i>p</i>	65% de por.	II
Münder et al. [56]	518.5 cm ⁻¹ / 9 cm ⁻¹ + un hombro	<i>p</i> ⁺	65% de por	I
Tsu et al. [57]	518 cm ⁻¹ / 5 cm ⁻¹ + un pico en 510 cm ⁻¹	<i>p</i>	55	I
Inoue et al. [58]	519 cm ⁻¹ / 4 cm ⁻¹ + un hombro	<i>n</i>	50-200	I

La interpretación de la diferencia entre los dos tipos de espectros es proporcionada por Kozlowski *et al.* [59]. Para el espectro tipo I sugieren que las partículas responsables de la contribución lorentziana de este tipo de espectro tienen tamaños mayores que 100Å. El espectro es parcialmente corrido hacia números de onda bajos por deformación y ensanchado por una distribución de tensión en escala nanométrica. Durante el proceso de oxidación de la muestra la superficie debe ser capaz de reestructurarse y de este modo relajarse. La reconstrucción superficial relaja la deformación en las partículas más grandes mientras que las más pequeñas están distorsionadas de tal manera que su espectro Raman cambia completamente. Para el espectro tipo II argumentan que las muestras de *por*-Si tienen tamaños donde los efectos del confinamiento cuántico son importantes. Como se puede observar de la tabla anterior el espectro Raman tipo II siempre se da en muestras tipo-*p*, donde el diámetro de los poros y el espaciado interporo son extremadamente pequeños, generalmente entre 1 y 5nm, con una red de poros homogénea y altamente interconectada. Sin embargo, para el *por*-Si obtenido con muestras tipo-*p*⁺ (con alta concentración de impurezas) la estructura es muy similar a la tipo-*p* pero con una tendencia a formar canales rectos, lo que podría influir en el tipo de espectro Raman. Existe mucha controversia en los resultados obtenidos para la respuesta Raman, pero esta manera de agrupar los tipos de espectros ayuda a clasificar la información con el objetivo de comprender las propiedades fonónicas, electrónicas y ópticas del *por*-Si.

Cabe mencionar que hasta la fecha no he encontrado en las revisiones de la literatura referencias a trabajos teóricos sobre dispersión Raman en el *por*-Si, en contraparte a la gran cantidad de información teórica y experimental sobre la estructura electrónica y las propiedades ópticas de este material que a continuación presentamos.

III.3 Estructura Electrónica y Propiedades Ópticas

En esta sección se hace una breve revisión de los modelos teóricos así como de los principales resultados experimentales que describen la estructura de bandas electrónicas y las propiedades ópticas del *por*-Si.

Se han propuesto varios modelos en la búsqueda por comprender la fotoluminiscencia visible del *por*-Si. En este contexto, es deseable tener una teoría microscópica que explique este fenómeno en términos de la estructura de bandas electrónicas. El análisis de la brecha prohibida de energía, los niveles electrónicos y las simetrías de la función de onda podrían aclarar sus propiedades ópticas.

El silicio cristalino es uno de los elementos no metálicos que más se han estudiado en la teoría de la estructura de bandas. El silicio sirve como un caso de prueba para cualquier nuevo esquema de cálculo o cualquier variación en la metodología. Por lo que han sido empleadas una gran variedad de técnicas en el cálculo de la estructura de bandas del *por*-Si. Todos los intentos asumen una estructura geométrica idealizada de átomos de Si. Usualmente se suponen alambres de *c*-Si orientados a lo largo de la dirección [001] con una sección transversal circular, cuadrada o rectangular y los enlaces sueltos de la superficie son saturados con átomos de hidrógeno. En caso de usar condiciones a la frontera periódicas se obtienen estructura de bandas.

Los cálculos de las propiedades electrónicas de estas estructuras ideales han sido realizados usando métodos semi-empíricos y de primeros principios. En los cálculos semi-empíricos el método usado más comúnmente es el de amarre fuerte. Este método tiene la ventaja de ser menos intensivo computacionalmente que los cálculos a primeros principios y en consecuencia puede tratar con estructuras grandes. Sin embargo, la supuesta transferibilidad de los parámetros inherentes al bulto, en la aproximación de amarre-fuerte, hace que los resultados de tales cálculos aplicados a una variedad de geometrías y pequeñas dimensiones son menos confiables que los obtenidos a primeros principios. La metodología de primeros-principios se basa en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) dentro de la aproximación de densidad local (LDA) usando pseudopotenciales [60]. En este esquema no hay parámetros ajustables.

A pesar de que con LDA se describen muy bien las propiedades del estado base del Si, la brecha de energía calculada, E_g , para el *c*-Si es de 0.6 eV, casi la mitad del valor observado de 1.1 eV a $T = 0$. Esto corresponde a una luminiscencia en el lejano infrarrojo ($\lambda = 2 \times 10^4 \text{ \AA}$). Dado que uno de los objetivos primarios del cálculo de la estructura electrónica del *por*-Si es explicar la PL visible, la subestimación de la brecha por media de LDA es desafortunado.

La existencia de un aumento en la brecha directa de energía no garantiza una PL en el visible. Los elementos de matriz óptica en la zona centro $M_{cv}(\mathbf{k} = 0) = \langle \psi_{k_c} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_{k_v} \rangle$ deben ser distintas de cero. Algunas características ópticas tales como la intensidad del oscilador dipolar, probabilidad de recombinación, función dieléctrica y el coeficiente de absorción están relacionadas con $|M_{cv}(\mathbf{k})|^2$.

Aparte de proporcionar una idea sobre los fenómenos de PL en el visible, los cálculos sobre la estructura electrónica son capaces, en principio, de proporcionar otras informaciones. Algunas de estas son: (a) un perfil completo de los niveles de energía, de mayor importancia, los niveles justo arriba del mínimo de la banda de conducción y justo abajo del máximo de la

banda de valencia, (b) las masas de los electrones y huecos, (c) localización, (d) energía de enlace excitónico y (e) relajación estructural al minimizar la energía.

A continuación se hace un resumen de los cálculos usando las dos metodologías antes mencionadas.

III.3.1 Cálculos a Primeros Principios

Uno de los trabajos más representativos que usa cálculos a primeros principios es el de Read *et al.* [61]. Consideran una geometría columnar con una sección transversal rectangular. El eje del alambre está en la dirección [001]. Cada columna contiene $(N + 1) \times N$ átomos de Si. Los enlaces sueltos de la superficie están saturados por átomos de hidrógeno. Se usan condiciones de frontera periódicas. Para cada uno de los alambres la brecha de energía calculada es directa y se encuentra en la zona centro de la zona reducida de Brillouin.

Para la columna más grande (9×8) se obtiene un ensanchamiento de la brecha de 0.9 eV, los estados electrónicos del H son removidos de la brecha y la relajación de las estructuras es despreciable. Esta columna es la única cuyo valor de la brecha concuerda con el calculado con la teoría de la masa efectiva, EMT (Effective-Mass Theory).

Los resultados de sus cálculos los comparan con los obtenidos experimentalmente por Cullis *et al.*, [35] para una muestra de Si poroso tipo- p con una porosidad del 80%. Para dicha muestra, el ancho promedio de los alambres ondulantes encontrado con TEM, es de $\sim 30\text{\AA}$. Las fluctuaciones en el grosor, observado experimentalmente, de estos alambres causan una variación en el confinamiento cuántico a lo largo del eje del alambre, en consecuencia los portadores están sujetos a un potencial aleatorio efectivo a lo largo del alambre. La amplitud en las variaciones del grosor es de aproximadamente $\pm 10\text{\AA}$, lo que corresponde a fluctuaciones en el potencial de varias decenas de volt. Este resultado sugiere que los portadores están localizados y separados de los estados delocalizados por una gran energía de activación. Este esquema es consistente con la alta resistividad eléctrica ($> 10^{11} \Omega \text{ cm}$) que presenta el *por*-Si.

Un cálculo similar ha sido realizado por Buda *et al.*, [62]. Consideran alambres de silicio cristalino, con sección transversal cuadrada, orientados en la dirección [001], la superficie es pasivada con átomos de hidrógeno. Se aplican condiciones a la frontera periódicas en la dirección [001] con el fin de representar un alambre infinito. La supercelda más grande tiene 77 átomos de Si y 36 hidrógenos. La brecha de energía que se obtiene es directa. Evalúan la parte imaginaria de la función dieléctrica $\varepsilon_2(\omega)$ usando una expresión válida para pseudopotenciales locales, encontrando un pico que no se presenta en el bulto de *c*-Si para el caso de luz polarizada en la dirección del alambre.

Cabe señalar que en los cálculos a primeros-principios que se han realizado, el material considerado no es desordenado y está perfectamente pasivado.

III.3.2 Cálculos Semi-empíricos

Un modelo teórico, usando un método semi-empírico, para calcular la estructura electrónica del *por*-Si el es realizado por Xia y Chang [63]. Emplean una supercelda con condiciones a la frontera periódicas y discuten tres estructuras: columnas cuadradas libres separadas por espacios intersticiales vacíos, poros circulares con el espacio interporos ocupado por *c*-Si y poros

cuadrados con el espacio entre poros llenos de c-Si. El tamaño típico de las columnas o poros es de 2 a 3 nm. Usan un pseudopotencial semi-empírico junto con teoría de perturbaciones degeneradas. El espacio intersticial es modelado por un potencial V_0 , el cual es positivo para la banda de conducción y negativo para la banda de valencia. La magnitud de V_0 se ajusta semi-empíricamente y se discuten con detalle las bandas electrónicas. El doblez de las bandas produce una brecha casi directa en $k_z = 0.15(2\pi/a_0)$ y se ensancha ~ 2 eV. Los autores calculan los elementos de matriz óptica y encuentran que la estructura con poros circulares tienen valores muy grandes y es identificada como una posible candidato para la PL en el *por*-Si.

Sanders y Chang [64] consideran una versión más simple de la geometría de Xia y Chang. Esta es una estructura columnar cuadrada con condiciones a la frontera periódicas en la dirección del eje-Z y usan H para saturar la superficie. Eligen el método de amarre-fuerte con una base ortogonal, a segundos vecinos, de siete orbitales atómicos para cada Si, a saber $sp^3d^2s^*$ donde s^* es un estado s excitado e incluyen la interacción espin-orbita. Utilizan un total de 32 parámetros ajustables. Desprecian la reconstrucción de la superficie y los átomos de H se colocan a la misma distancia en la dirección de los enlaces rotos.

En este trabajo calculan la estructura de bandas electrónicas para alambres de ancho $L = 7.7, 15.4, 23$ y 31Å . con y sin interacción espin-orbita. El valor de E_g para el bulto de Si es de 1.034Å . La brecha de energía $E_g(L)$ que se obtiene para las columnas es directa y aumenta, debido a efectos de confinamiento cuántico, monótonamente cuando disminuye el ancho del alambre. Sin embargo, no se puede ajustar un polinomio de la forma L^{-2} . Estudian los estados excitónicos en los alambres cuánticos de Si usando la EMT y se observa un comportamiento similar, de la más baja energía de transición excitónica, al de la brecha cuando aumenta el tamaño del alambre. También calculan la parte imaginaria de la función dieléctrica, $\varepsilon_2(\hbar\omega)$, para luz polarizada en las direcciones X y Z . Encuentra que el espectro óptico es muy anisotrópico. Por último estiman la vida media radiativa de los excitones en los alambres cuánticos y analizan el comportamiento de la intensidad del oscilador dipolar con la temperatura.

Recientemente, Koshida *et al.*, [65] determinaron experimentalmente la estructura de bandas alrededor de la energía de Fermi a lo largo de la línea de simetría $\Gamma-\Delta-X$ para *por*-Si con porosidades de 55 y 70% formado sobre un sustrato de c-Si (001). Los resultados muestran un ensanchamiento asimétrico de la brecha energética, es decir, el mínimo de la banda de conducción (E_{CBM}) y el máximo de la banda de valencia (E_{VBM}) del *por*-Si se encuentran 0.35 eV por arriba y 0.55 eV por debajo con respecto a los correspondientes del c-Si, respectivamente, dando como resultado un ensanchamiento de la brecha de 0.9 eV. Asimismo, observaron que las muestras de *por*-Si poseen la simetría estructural del c-Si.

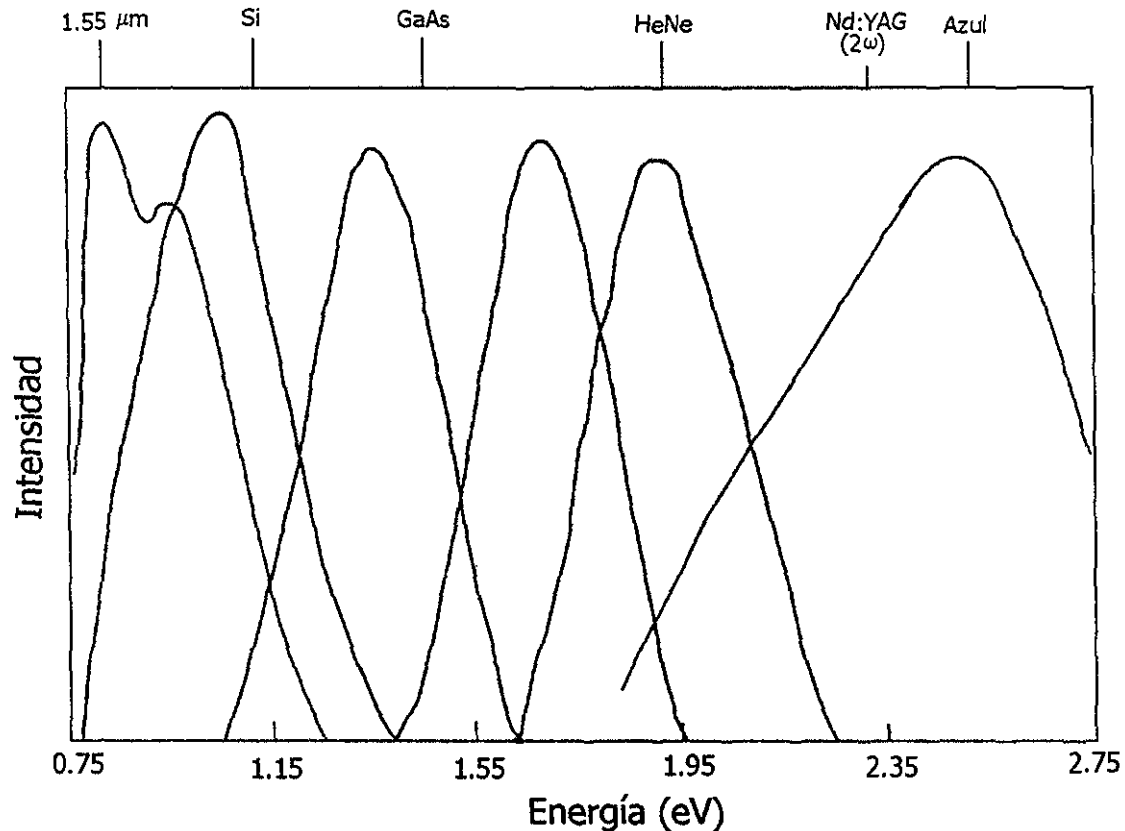


Figura III.4 Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de varias muestras de silicio poroso. El espectro está normalizado. Variando las condiciones de preparación se producen diferentes energías de emisión. La emisión en el infrarrojo, para energías menores que la brecha del silicio, está asociada probablemente a defectos. La luminiscencia en el azul, observada en muestras muy oxidadas, ha sido atribuida al oxígeno más que al silicio. Con el propósito de comparar, en la parte alta de la figura se indican las energías características de algunas fuentes de luz y brechas de semiconductores.

III.3.3 Fotoluminiscencia

Durante los últimos nueve años, se ha reportado que las estructuras basadas en *por*-Si presentan una eficiente luminiscencia en un amplio intervalo que va desde el cercano infrarrojo, pasando por el visible, hasta el ultravioleta (Figura III.4). Cabe mencionar que esta variación en la frecuencia de la PL puede controlarse artificialmente, modificando la porosidad y el tipo de saturador de la muestra. La emisión sobre este amplio rango del espectro se debe principalmente a la porosidad y a diferentes tratamientos de la superficie del *por*-Si que se discuten a continuación.

Bandas luminiscentes

El espectro de luminiscencia del *por*-Si puede clasificarse como se observa en la tabla III.2.

Tabla III.2

Rango del espectro	Longitud de onda del espectro (nm)	Banda	PL
UV	~ 350	UV	✓
azul-verde	~ 470	F	✓
azul-rojo	400-800	S	✓
cercano IR	1100-1500	IR	✓

Las propiedades generales de cada una de las bandas y las condiciones en las que se han observado han sido resumidas en la Ref. [66]. La banda que ha recibido la mayor atención a la fecha es la banda-S, pues es la que tiene mayores implicaciones tecnológicas ya que puede ser excitada eléctricamente. El origen de dicha banda se debe al tamaño y forma de las nanoestructuras de Si y a los diferentes saturadores de la superficie.

El espectro PL en el rango azul-verde (llamada banda-F por su rápido tiempo de decaimiento del orden de nanosegundos), fue reportada primero por Harvey *et al.* [67] en 1992 en muestras de *por*-Si oxidado producidas por rápida oxidación térmica y es probable que el origen de esta banda se deba a defectos de óxido de Si.

La emisión en el infrarrojo (banda-IR) a temperatura ambiente fue obtenida por vez primera por Fauchet *et al.* [68] para muestras templadas a ultra alto vacío. El origen de esta radiación podría estar relacionada con los enlaces rotos.

En 1993 Jiang *et al.* [69] reportó, a temperatura ambiente, emisión ultravioleta (banda-UV) en muestras de *por*-Si oxidadas. Al igual que para la banda-F, el origen se atribuye a defectos asociados con una fase de óxido.

Variación de la Fotoluminiscencia con la Porosidad

La variación de la PL con la porosidad se ha estudiado [70] en muestras de *por*-Si frescas, variando sólo dos parámetros: densidad de corriente y tiempo de anodización. Se compara la intensidad PL, a 4.2 K, para capas de Si de baja y alta porosidad. Es importante anotar que la capa con 30% de porosidad no muestra PL detectable, aún a 4.2 K, a pesar de tener una superficie de 250 m² por centímetro cúbico, por lo que la eficiente PL de la banda-S no es proporcional a la superficie interna del material, pero se tiene que exceder un umbral de porosidad para que se observe una eficiente luminiscencia. En capas de alta porosidad se tiene más de una banda PL, pero la banda-S del *por*-Si, que abarca todo el espectro visible, se vuelve altamente eficiente.

El origen de esta PL fue atribuido a efectos de tamaño cuántico. En su artículo original Canham [2] proporciona evidencia indirecta de este efecto. Observó que la PL es más intensa y se corre hacia el visible desde el cercano infrarrojo cuando se prolonga el tiempo de ataque químico (6 horas), produciendo un aumento en la porosidad de 70 a 80% y en consecuencia

nanocristales más pequeños.

Eficiente PL en el visible se obtiene de capas homogéneas de alta porosidad en sustratos anodizados de todos los tipos n^- , p^- , n^+ y p^+ , pero dicha eficiencia normalmente disminuye en ese orden probablemente al cambio en la morfología de los poros. Se ha establecido firmemente que, para materiales recién atacados, la alta porosidad es una condición necesaria para obtener una alta eficiencia PL. Se puede observar una ineficiente PL en el visible para materiales inhomogéneos de baja porosidad, sin embargo la luz se emite de áreas microscópicas de alta porosidad [71].

III.3.4 Electroluminiscencia

En el caso de la electroluminiscencia (EL) no se utilizan fotones para excitar a los electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción; se inyectan directamente electrones a la banda de conducción que, al desexcitarse, emiten fotones.

Para conseguir una EL eficiente, un material tiene que satisfacer condiciones adicionales. Debe ser posible inyectar y transportar portadores excitados de ambos tipos a través del material luminiscente con la mínima pérdida de energía debido a procesos no radiativos. Sea o no eficiente la EL obtenida, proporciona una idea no únicamente sobre los mecanismos de luminiscencia involucrados sino también de la estructura del material luminiscente (por ejemplo, la conectividad estructural).

Durante el desarrollo de dispositivos electroluminiscentes se han encontrado numerosas dificultades técnicas. Se necesitan grandes diferencias de potencial para inyectar electrones en la capa porosa a través de contactos eléctricos [72]. Tampoco es fácil lograr un buen contacto eléctrico sobre la superficie porosa. Los contactos líquidos [73] tienen una gran ventaja sobre los contactos de estado sólido, ya que el líquido penetra por la superficie porosa y produce un contacto eléctrico eficiente. Sin embargo, los contactos eléctricos sólidos son fundamentales pues son necesarios para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

El contacto sobre la superficie debe ser transparente, de tal manera que permita la salida de los electrones emitidos en los procesos de desexcitación electrónica que se producen en los alambres de Si al inyectar electrones. Esta condición constituye un factor limitante de los posibles materiales a escoger para formar el contacto eléctrico con la superficie porosa. En los primeros trabajos [41], el contacto eléctrico se realizaba depositando una cubierta de oro de mínimo espesor en condiciones de ultra alto vacío. Se conseguía una transparencia que apenas alteraba la transmisión de los fotones desde la superficie porosa hacia el exterior. Sin embargo, a pesar de la alta conductividad eléctrica del oro y de su estabilidad frente a la oxidación, este contacto no dió buenos resultados porque requiere muy altos voltajes para que el dispositivo sea electroluminiscente. Además, la eficiencia cuántica externa es de $10^{-5}\%$, cinco órdenes de magnitud abajo de la eficiencia PL de la misma muestra: el metal evaporado no se difunde bien entre la superficie porosa, lo que produce imperfecciones que producen proceso de desexcitación electrónica no luminiscente.

Recientemente se han logrado [74] eficiencias $\sim 1\%$, muy cercanas a las requeridas para usos prácticos. En particular, se creó [75] un circuito optoelectrónico de *por*-Si en el cual un transistor bipolar de Si maneja un diodo emisor de luz de *por*-Si sobre la misma oblea. A

pesar de estos logros siguen existiendo una serie de problemas que limitan el uso del *por*-Si en optoelectrónica. Por ejemplo, el espectro de emisión tiene que ser sustancialmente delgado para evitar efectos de dispersión en fibras ópticas. Sin embargo, la estabilidad continua siendo el mayor problema. Los dispositivos preparados con *por*-Si saturado con *H*, muestran una degradación similar al de las muestras PL saturadas con *H*. La estabilidad es mucho mejor cuando la superficie se pasiva con una capa delgada de óxido, pero debido a que el SiO_2 es un aislante, se debe tener un cuidadoso control del grosor del óxido para el funcionamiento del dispositivo.

Al mismo tiempo que se han publicado una gran cantidad de trabajos sobre las propiedades del *por*-Si, también existe mucha información de trabajos experimentales sobre las aplicaciones de este material. En la siguiente sección se hace un breve resumen de algunas de las aplicaciones del *por*-Si.

III.4 Aplicaciones

Actualmente existe una gran variedad de áreas donde se pueden aplicar dispositivos creados con *por*-Si [76, 77], tales como Microelectrónica, Óptica, Optoelectrónica, Sensores, Biomedicina, Micromecánica y Celdas Solares.

Una de las primeras aplicaciones del *por*-Si fue en la industria microelectrónica en donde se explotó su alta reactividad química, en particular, su rápida oxidación. Esto hizo posible la obtención de películas de *por*-Si oxidadas con propiedades dieléctricas equivalentes a las ya utilizadas. Las técnicas de aislamiento eléctrico usando *por*-Si fueron agrupadas como IPOS (Isolation by Porous Oxidised Silicon). Una variedad de IPOS fue desarrollada como posible alternativa para aislamiento en uniones *p-n*.

Respecto a la parte óptica, se pueden fabricar con *por*-Si filtros de interferencia y rejillas de difracción. Esto puede realizarse usando la tecnología de formación de multicapas discutidas en [77] donde el índice de refracción depende de la porosidad. En contraste a los materiales convencionales (e.g. $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$), el índice de refracción se puede variar continuamente en un amplio rango, lo que permite la fabricación de filtros complejos [78].

A partir del descubrimiento de la intensa luminiscencia en el visible del *por*-Si, la optoelectrónica ha sido una de las áreas donde más investigaciones se le ha dedicado a este material. El primer dispositivo emisor de luz (LED, por sus siglas en inglés) fue fabricado por Richter *et al.* [41] al unir *por*-Si tipo-*n* con *Au*. Observaron una electroluminiscencia en el rojo para un potencial de umbral de 200 V. Posteriormente, en 1992 Koshida y Koyama reportaron [42] un LED similar *Au/por*-Si tipo-*p* con un voltaje de umbral menor, 7 V. En ambos casos la eficiencia EL fue muy baja, del orden de 10^{-4} a $10^{-5}\%$.

En 1995 Loni *et al.* reportaron [79] la construcción de un LED de estado sólido a base de *por*-Si con una eficiencia de 0.1%. El espectro de emisión, al igual que los de fotoluminiscencia, es ancho con el pico de emisión en 600 nm. Además, se redujo notablemente el voltaje umbral para que se de la EL a sólo 2.3 V. Para 1996 Tsybeskov *et al.*, obtuvieron [80] un LED a temperatura ambiente con un potencial umbral 1.1 V y con una eficiencia mayor a las obtenidas anteriormente ($> 0.1\%$).

Actualmente los objetivos de las investigaciones en LED a base de *por*-Si son: (a) incrementar la eficiencia cuántica externa; (b) la vida media y (c) la velocidad. Para aplicaciones en pantallas se requieren eficiencias mayores del 0.1%. Las interconexiones ópticas no requieren una alta eficiencia, pero si una alta velocidad [81].

Poco tiempo después del descubrimiento de la PL del *por*-Si se encontró que la intensidad y distribución espectral de la PL dependen fuertemente de la naturaleza química de la superficie. Por ejemplo, existen especies a base de yodo que reaccionan químicamente con la superficie del *por*-Si introduciendo trampas en la superficie que matan completamente la PL [82]. Siendo estas interacciones reversibles, es decir, al remover el adsorbato químico se recupera la PL. Este tipo de efectos, junto con la gran superficie que presenta el *por*-Si y la compatibilidad del material con las tecnologías convencionales en microelectrónica a base de Si, han llevado a proponer que este material puede ser útil en la fabricación de sensores.

Debido a sus características el *por*-Si es un buen candidato para construir detectores de radiación electromagnética. En 1993 Tsai *et al*, mostraron [83] que el *por*-Si es estable después de aplicarle una rápida oxidación térmica y además presenta una fotodegradación lenta. Usando estos hechos, construyeron dos fotodetectores con este material; uno de estructura metal-semiconductor-metal (MSM) y el otro de unión *p-n*. El fotodetector MSM presenta una respuesta 2.8, 8 y 16 veces mayor que los fotodetectores a base de *c*-Si para longitudes de onda 350, 490 y 650 nm, respectivamente. El fotodetector de unión *p-n* tiene una eficiencia cuántica del 75% para una longitud de onda de 740 nm.

Otras de las aplicaciones del *por*-Si es en la fabricación de celdas solares. Uno de los problemas técnicos más importantes en la fabricación de dichas celdas es el de minimizar las pérdidas ópticas. El *por*-Si ha sido utilizado para la fabricación de una capa antirreflejante. Las ventajas de este nuevo tipo de capa son su fácil aplicación y su bajo costo. En 1996 Duttagupta *et al*, realizaron un estudio [68] de la dependencia de las propiedades de los dispositivos fotovoltaicos con la porosidad, encontrando que las mejores características se obtienen a una porosidad del 40%, para la cual la eficiencia es del 7.2%.

Entre los objetivos principales de las aplicaciones del *por*-Si es la fabricación a nivel comercial de celdas fotovoltaicas, pantallas digitales y dispositivos de *por*-Si para comunicaciones tanto eléctrica como óptica, con el fin de aumentar la velocidad en los circuitos electrónicos.

En el siguiente capítulo presentamos los resultados de las propiedades fonónicas, electrónicas y ópticas del silicio poroso obtenidos con nuestro modelo.

IV Resultados

A partir del descubrimiento de Canham en 1990 de la eficiente fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente, una gran variedad de métodos han sido usados para caracterizar la estructura interna del *por*-Si [35] confirmando la presencia de estructuras cristalinas de tamaño nanométrico [84]. Además, Kanemitsu *et al.* [85] utilizaron espectroscopía Raman y microscopía de transmisión de electrones en *por*-Si tipo-*p* y *p*⁺ encontrando que aparentemente el *por*-Si está formado por pequeños cristales de c-Si, de forma esférica con diámetros de varios nanómetros.

La intensidad de la dispersión Raman, además de proporcionar información sobre la dinámica de la red, es un excelente indicador de la estructura de los sólidos, por lo que este método puede ser usado para medir fracciones relativas de fases amorfas y cristalinas, así como para estimar tamaños de partículas basado en el análisis de la forma de la línea del espectro Raman de acuerdo al modelo de correlación espacial de Campbell *et al.* [43].

Como mencionamos en la sección III.3 es importante tener un estudio detallado de las propiedades electrónicas del *por*-Si, ya que a partir de la estructura de las bandas se pueden analizar la brecha prohibida de energía, los niveles electrónicos, la masa efectiva de los electrones y los huecos, la localización, así como la simetría de las funciones de onda. El análisis de estas propiedades podrían aclarar las propiedades ópticas del *por*-Si.

La existencia de un aumento en la brecha directa de energía no garantiza una PI en el visible. Los elementos de matriz óptica deben ser diferentes de cero. Algunas propiedades ópticas tales como la intensidad del oscilador dipolar, probabilidad de recombinación, función dieléctrica y el coeficiente de absorción están relacionados con dicha matriz óptica.

En las siguientes secciones presentamos los resultados obtenidos con nuestro modelo, para las propiedades fonónicas, electrónicas y ópticas del *por*-Si.

IV.1 Propiedades Fonónicas

Como ya mencionamos la dispersión Raman es una técnica importante para la caracterización de materiales, ya que nos proporciona información sobre las propiedades dinámicas del sólido. En esta sección se presenta una teoría vibracional para estudiar la respuesta Raman del *por*-Si.

IV.1.1 Modelo de Supercelda

Para estudiar el efecto de los poros en la dispersión Raman, usamos una supercelda con condiciones a la frontera cíclicas. Suponemos, como una primera aproximación, que los poros en el *por*-Si son columnas vacías, las cuales se forman removiendo átomos en la dirección [001] dentro de la supercelda del c-Si. Por otro lado, aprovechando la simetría traslacional de los poros en el modelo, puesto que dicha supercelda es infinita en la dirección [001], ésta se puede mapear [13, 86] en una red cuadrada definiendo un vector k_z a lo largo de la dirección [001].

Existe en la literatura [87] una variedad de modelos que reproducen razonablemente bien la

estructura de bandas de los fonones en semiconductores. Por ejemplo, en el modelo de Keating [88] la energía potencial interatómica se expresa en términos de funciones de la longitud del enlace y del ángulo entre ellos.

Debido a que el modelo de Born es uno de los más simples para describir el movimiento atómico [89] con interacciones entre los átomos a primeros vecinos, lo usaremos para calcular la Respuesta Raman en el *por*-Si [90]. En dicho modelo se asigna a cada par de átomos i, j un potencial de interacción central

$$\frac{1}{2}\alpha \{[\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)] \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}\}^2 \quad (64)$$

y un potencial interatómico no central

$$\frac{1}{2}\beta \{\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times [\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)] \times \hat{\mathbf{r}}_{ij}\}^2, \quad (65)$$

donde $\mathbf{u}(i) = \mathbf{r}(i) - \mathbf{R}(i)$ es el desplazamiento del i -ésimo átomo con respecto a su posición de equilibrio, $\mathbf{R}(i)$. Las constantes de fuerza de Born central y no central son respectivamente α y β , y el vector unitario $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ indica la dirección del enlace entre los átomos i y j .

Usando la relación vectorial $\mathbf{A} \times \mathbf{B} \times \mathbf{C} = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$, la parte no central del potencial (ecuación 65) se puede escribir como

$$\frac{1}{2}\beta \{[\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)]^2 - \{[\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)] \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}\}^2\}.$$

De esta manera, el potencial de interacción entre los átomos vecinos i y j de la red tiene la siguiente forma:

$$V_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha - \beta) \{[\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)] \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}\}^2 + \frac{1}{2}\beta [\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)]^2. \quad (66)$$

La ecuación de movimiento para las funciones de Green son [18]:

$$M\omega^2 G_{\mu\mu'}(i, j, \omega) = \delta_{\mu\mu'} \delta_{ij} + \sum_{\mu''} \sum_{j'} \Phi_{\mu\mu''}(i, j') G_{\mu''\mu'}(j', j, \omega), \quad (67)$$

o bien en forma matricial

$$[M\omega^2 - \Phi] G(\omega) = \mathbf{I},$$

siendo M la masa de los átomos, \mathbf{I} la matriz unidad y Φ la matriz dinámica, cuyos elementos contienen las segundas derivadas de la Ec. (66) con respecto a las componentes cartesianas de los desplazamientos $\mu = x, y, z$, es decir,

$$\Phi_{\mu\mu'}(i, j) = \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_{\mu}(i) \partial u_{\mu'}(j)}.$$

Si el eje- \hat{z} de $u(i)$ se elije a lo largo de la unión de los sitios vecinos i y j , es decir, paralelo al vector \hat{r}_{ij} , la matriz de interacción de Born (D) tiene una forma simple

$$D = - \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}.$$

En general, $\Phi_{\mu\mu'}$ se puede obtener por medio de rotaciones propias de la matriz D , puesto que debe ser expresada de acuerdo al sistema de referencia del sólido. Hay únicamente cuatro tipos de matrices de rotación D , a saber

$$D_{x,n} = - \begin{pmatrix} d_1 & 0 & (-1)^n d_2 \\ 0 & \beta & 0 \\ (-1)^n d_2 & 0 & d_3 \end{pmatrix} \quad (68)$$

y

$$D_{y,n} = - \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & d_1 & (-1)^n d_2 \\ 0 & (-1)^n d_2 & d_3 \end{pmatrix}, \quad (69)$$

donde

$$d_1 = \beta \cos^2 \frac{1}{2}\theta + \alpha \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\theta,$$

$$d_2 = (\alpha - \beta) \cos \frac{1}{2}\theta \operatorname{sen} \frac{1}{2}\theta,$$

$$d_3 = \alpha \cos^2 \frac{1}{2}\theta + \beta \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\theta,$$

el ángulo entre los enlaces tetraédricos es $\theta = 109^\circ 28'$ y $n = 1, 2$. Debido a la simetría tetraédrica, la suma de las cuatro matrices $D_{x,n}$, $D_{y,n}$ es $-\frac{4}{3}(\alpha + 2\beta)I$, siendo I la matriz identidad.

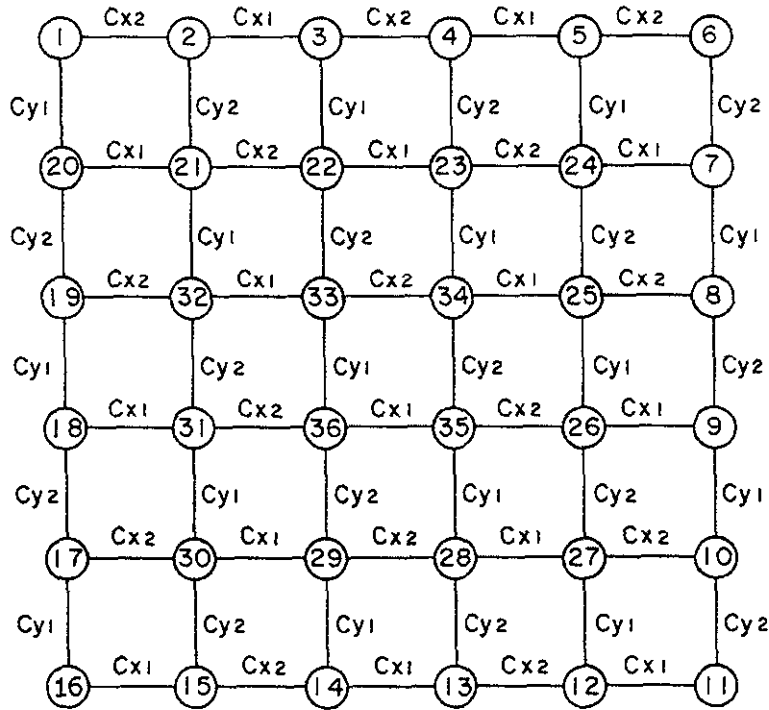


Figura IV.1 Representación esquemática de la supercelda mapeada de 36 sitios efectivos. Las interacciones entre los sitios se indican por $C_{x,1}$, $C_{x,2}$, $C_{y,1}$ y $C_{y,2}$.

En la Fig. IV.1 se muestra una supercelda mapeada de 36 sitios efectivos con condiciones a la frontera periódicas, donde cada uno de dichos sitios representa una columna de átomos y las interacciones efectivas $C_{m,n}$ son proyecciones de las interacciones reales $D_{m,n}$, es decir, $C_{m,n} = D_{m,n} \exp(i\mathbf{k}_z \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})$, donde $m = x, y$ y $n = 1, 2$. Se puede obtener una variedad de poros simplemente removiendo ciertos átomos de la supercelda.

IV.1.2 Respuesta Raman

En general la respuesta Raman es un proceso complicado de describir teóricamente, ya que se involucra una dispersión múltiple de fotones, electrones y fonones. Cualquier teoría microscópica, que intente explicar el efecto Raman en los sólidos, debe tomar en cuenta la correlación dinámica entre los movimientos atómicos, la polarizabilidad local de los enlaces y los cambios en la polarizabilidad local alrededor de cualquier átomo. Debido al hecho de que el vector de onda de la luz es muy pequeño comparado con la distancia recíproca en el cristal, la ley de conservación de momento permite únicamente la participación de fonones alrededor del punto Γ .

El modelo del tensor de polarizabilidad para la dispersión Raman en los sólidos fue desarrollada por Alben, *et al.* [12], usando la polarizabilidad local de enlaces $\alpha(i)$, la cual en una primera aproximación es lineal con respecto a los desplazamientos atómicos $u_\mu(i)$, es decir,

$c_\mu(i) = \frac{\partial \alpha(i)}{\partial u_\mu(i)}$ alternan únicamente en signo de sitio a sitio en un cristal con la estructura del diamante, como es el caso del c-Si. Por lo tanto la respuesta raman es proporcional a [18, 91]

$$R(\omega) \approx - \left(\frac{\omega}{\pi} \right) c^2 \text{Im} \sum_{\mu\mu'} \sum_{ij} (-1)^{(i-j)} G_{\mu\mu'}(i, j, \omega). \quad (70)$$

Los cálculos numéricos se realizaron usando los parámetros $\alpha = 120.3 \text{ N m}^{-1}$ y $\beta = 23.5 \text{ N m}^{-1}$, los cuales fueron ajustados previamente [45] de la densidad de estados fonónicos y de los modos activos Raman del c-Si.

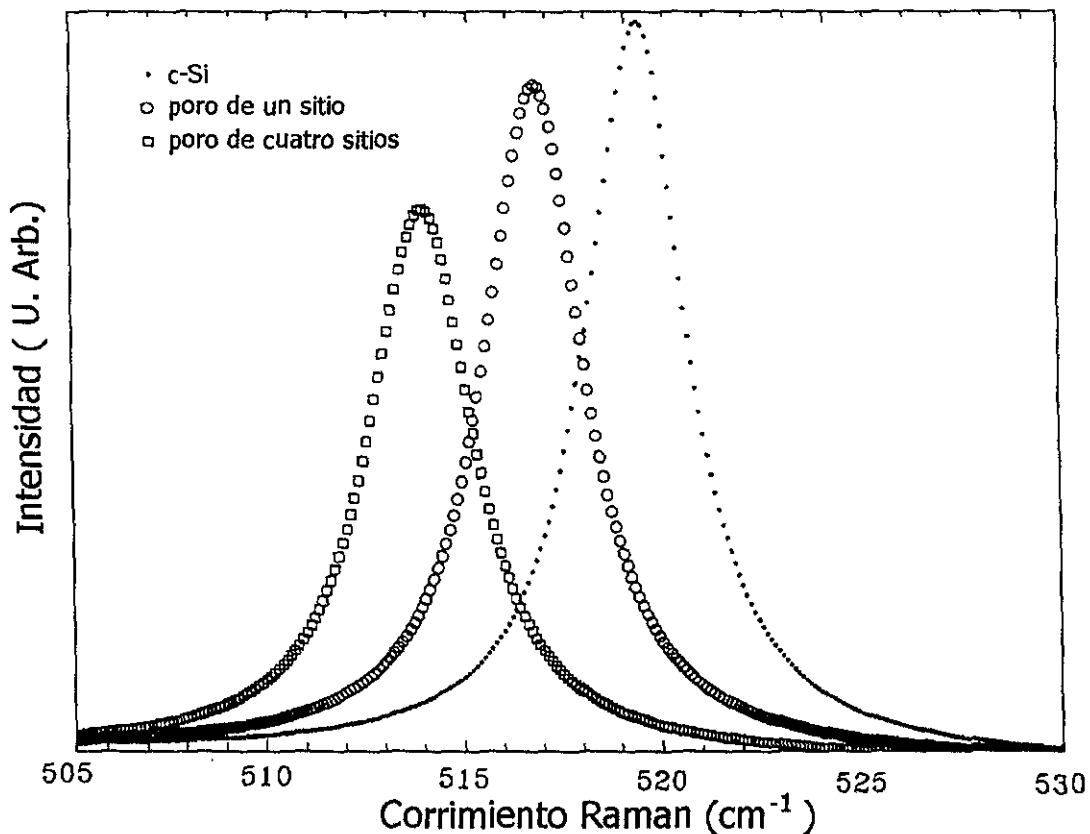


Figura IV.2 Espectro Raman para del c-Si (círculos sólidos) y por-Si (círculos vacíos y cuadrados). Una pequeña parte imaginaria de 1.5 cm^{-1} ha sido agregado a la frecuencia.

En la Fig. IV.2, se compara el pico Raman para el silicio cristalino (520 cm^{-1}) con los picos Raman del *por*-Si para dos porosidades. El poro de un sitio se forma removiendo el sitio número 36 en la figura IV.1. El poro de cuatro sitios se forma quitando los sitios números. 36, 35, 34 y 33 de acuerdo a la numeración de la figura IV.1. Como se puede observar, existe un corrimiento hacia bajas frecuencias y la amplitud es más pequeña para el caso del *por*-Si, en concordancia con los resultados experimentales [47]. Sin embargo, no se observa un ensanchamiento en el pico principal contrario a lo observado experimentalmente, probablemente

debido a la existencia de una gran distribución de poros de diferentes tamaños en las muestras del *por*-Si, como se indica en la referencia [30].

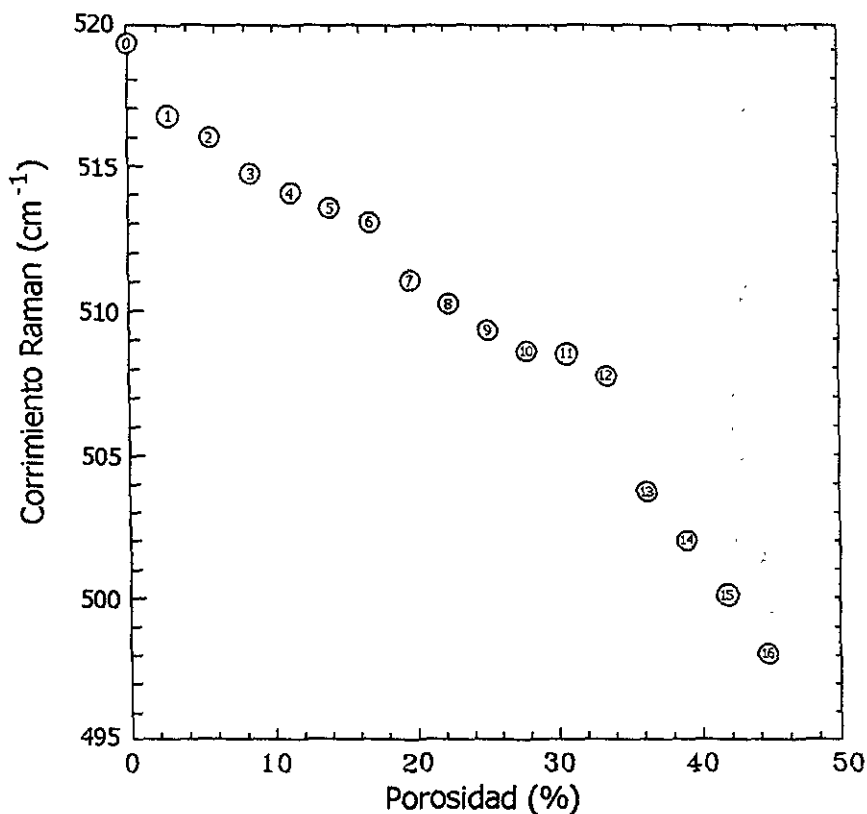


Figura IV.3 Variación del corrimiento Raman como función de la porosidad. Los números dentro de los círculos indican el número de sitios removidos, acorde a la numeración de la Fig. IV.1.

Por último, la Fig. IV.3 muestra la variación del corrimiento Raman como función de la porosidad, donde la numeración dentro de los círculos indica el número de sitios removidos para formar el poro, partiendo del sitio número 36 hasta el sitio número 21 de acuerdo a la numeración de la figura IV.1. Cabe mencionar que al remover los átomos de esta manera se tienen poros con diferentes morfologías y tamaños. A pesar de que existe un comportamiento general de que disminuye la frecuencia del pico principal cuando se incrementa la porosidad, la topología y distribución de los poros tienen un papel importante en la dispersión Raman. Por ejemplo, el remover cuatro sitios de una supercelda de 16 sitios es completamente diferente de remover 9 sitios de una supercelda de 36 sitios, donde el corrimiento Raman es mayor, aunque las porosidades para ambos casos es la misma.

Este modelo de superceldas que hemos utilizado para calcular las propiedades fonónicas del *por*-Si, lo aplicaremos también para el cálculo de las propiedades electrónicas, mismas que describiremos en la siguiente sección.

IV.2 Propiedades Electrónicas

En general, las propiedades ópticas de un sólido se analizan a partir de sus estados electrónicos, por lo que es importante investigarlos. Para modelar el efecto de los poros sobre los estados electrónicos del *por*-Si se requiere, por un lado, elegir una estructura geométrica y por otro un hamiltoniano. En realidad los dos elementos están relacionados, de tal forma que la elección de una geometría complicada obliga a utilizar un hamiltoniano sencillo y viceversa, puesto que nuestra capacidad de cómputo es finita. Como ya se ha discutido en el capítulo anterior que el método de primeros principios se han utilizado geometrías sencillas, tales como puntos [97] o alambres cuánticos [62]. Por otro lado, la simplicidad en las técnicas semiempíricas o de amarre-fuerte permite estudiar sistemas con morfologías (diferentes formas que pueden tomar los poros) más complejas. Nosotros hemos elegido este último camino, ya que el c-Si es un material ampliamente estudiado y en consecuencia, existen modelos semiempíricos con parámetros bien determinados en la literatura.

Existe evidencia experimental de que los diámetros de las columnas están en un rango de 20 a 500 Å y sus longitudes van desde 10 a 500 μm [30]. Esta diferencia en la escala entre los diámetros característicos y la longitud nos permite despreciar, como una primera aproximación, el confinamiento cuántico en la dirección longitudinal del poro. Sin embargo hay resultados experimentales que sugieren [35] variaciones en la porosidad a lo largo de la dirección del poro, tales como variaciones en los diámetros e interconexiones de los alambres; algunos de estos hechos tridimensionales y sus efectos sobre la estructura de bandas electrónicas serán analizadas en las siguientes secciones.

Puesto que el confinamiento cuántico es principalmente en el plano transversal, la tercera dimensión (eje- \hat{z}) puede ser considerada, en un primer estudio, invariante. En este caso, ignorando el entrecruzamiento de poros, clasificamos los poros bidimensionales (2D) por medio de tres parámetros: la porosidad, la forma del poro y la distribución; este último parámetro incluye la distribución espacial y de tamaños. La porosidad (P) se calcula como el cociente entre las masas del *por*-Si y del c-Si. La forma de los poros pueden ser círculos, cuadrados o figuras más complicadas. Finalmente, los poros pueden ser de diversos tamaños y están separados por diferentes distancias entre sus centros siguiendo una distribución dada. Para realizar un estudio sistemático de los efectos de los poros 2D sobre la estructura de bandas electrónicas, analizamos separadamente la contribución de cada uno de los parámetros anteriores, manteniendo fijos dos de ellos.

En el caso de los poros que llamamos tridimensionales (3D), se requiere un parámetro extra. Este parámetro caracteriza las fluctuaciones del diámetro de los poros a lo largo de su eje. Como es de esperarse, aún cuando el esqueleto del *por*-Si es tipo alambre, los portadores fotoexcitados en un alambre corrugado podrían tender a poblar áreas más gruesas y este hecho podría ser relevante para la fotoluminiscencia [92]. En realidad, esta idea había sido sugerida anteriormente por Canham [93] en un modelo de columnas ondulantes, donde intercala áreas gruesas y delgadas periódicamente en forma columnar. Tomando en cuenta estas consideraciones, extenderemos el análisis de poros 2D a configuraciones de poros 3D.

En la siguiente sección se proporciona el hamiltoniano y la base que aplicaremos al modelo

microscópico de superceldas para estudiar las propiedades electrónicas y ópticas del *por*-Si.

IV.2.1 Hamiltoniano Semi-empírico

En la sección anterior discutimos algunas consideraciones geométricas de la compleja morfología de los poros en el *por*-Si. Ahora tenemos que elegir un hamiltoniano para estudiar el comportamiento electrónico en este material, considerando la morfología compleja de los poros. Una posible manera es elegir el hamiltoniano realista más simple, tal como el de amarre-fuerte, el cual nos permitirá calcular geometrías complicadas de poros por medio de superceldas grandes. Puesto que nos interesa describir las modificaciones de la estructura de bandas electrónicas alrededor de la brecha de energía debido a la presencia de los poros, usamos una base de cinco orbitales atómicos para cada átomo de Si: s , p_x , p_y , p_z y un estado s excitado s^* . Esta es la mínima base capaz de describir la brecha indirecta de 1.1 eV del c-Si en la dirección Γ -X. Los parámetros se toman del trabajo de P. Vogl, H.P. Hjalmarson y J. Dow [23].

Es bien conocido que el *por*-Si presenta una gran superficie pasivada principalmente con átomos de hidrógeno [2, 35, 94], por lo que los enlaces sueltos de los poros se saturan con los mismos como un primer modelo de superficie. Estamos conscientes que se está simplificando enormemente la descripción de la superficie, ignorando otros posibles saturadores y la reconstrucción superficial. La longitud del enlace Si-H se toma como 1.48Å. La auto energía del H se considera de -4.2 eV, dado que el nivel de energía atómica para el átomo libre de H, -13.6 eV, es muy cercano al nivel de energía para el estado s del átomo libre del Si, -13.55 eV [95]. Por lo tanto, la auto energía del H se toma igual que la del Si, como en la referencia [96]. Los parámetros de interacción de los orbitales H-Si son $ss\sigma_{H-Si} = -4.075$ eV, $sp\sigma_{H-Si} = 4.00$ eV, los cuales se obtienen ajustando los niveles de energía del silano [97].

Los poros en el *por*-Si son modelados por columnas vacías en la dirección [001] (eje- \hat{z}), las cuales se producen al remover columnas de átomos dentro de la supercelda de c-Si. Un cambio en la porosidad se puede obtener aumentando el diámetro de la columna vacía, es decir, removiendo un mayor número de átomos dentro de la supercelda. Para analizar los efectos de la morfología de los poros, se usan columnas de diferentes formas variando su distribución en superceldas de tamaños distintos. En la figura IV.1 se muestra esquemáticamente una supercelda de ocho átomos. En este caso se tiene un cubo de lado $a_0 = 5.431$ Å.

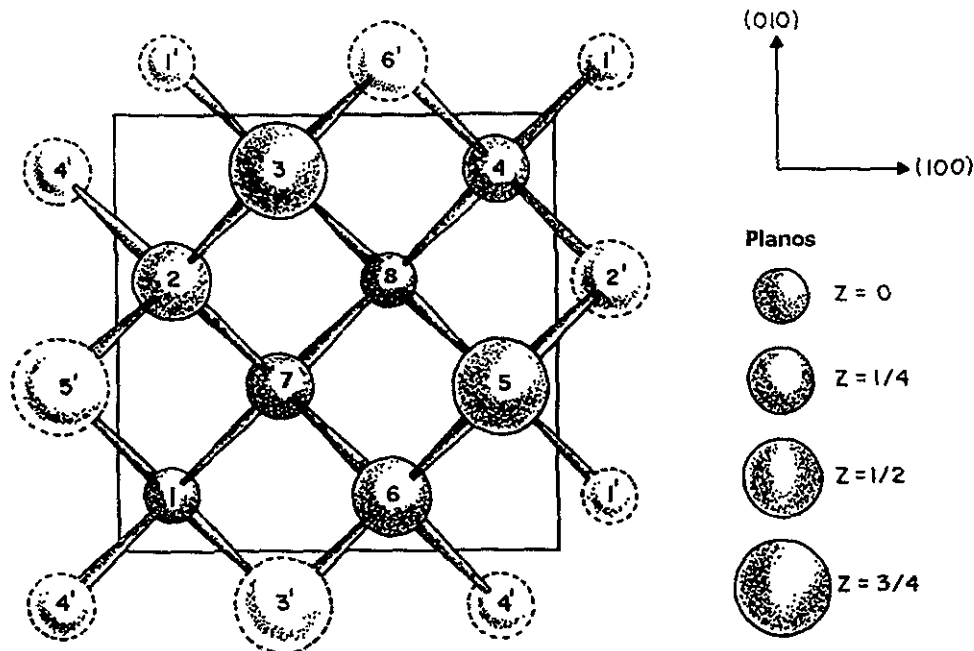


Figura IV.1 Representación esquemática de una supercelda de 8 átomos usada para modelar por-Si. El tamaño de los círculos indican diferentes planos en la dirección del eje- \hat{z} . Las condiciones a la frontera cíclica están indicadas por medio de primas.

La supercelda de 32-átomos se construye uniendo 4 de tales cubos en el plano X - Y y ésta es tetragonal con parámetros $a_x = a_y \equiv a_t = 2a_o$ y $a_z \equiv a_l = a_o$. Para la supercelda de 128-átomos los parámetros son $a_t = 4a_o$ y $a_l = a_o$. Es importante mencionar que, puesto que las superceldas están extendidas en el plano X - Y , al remover un átomo en tales superceldas se produce un poro columnar de un átomo a lo largo de la dirección- \hat{z} , por lo que estas columnas forman una red cuadrada en el plano X - Y . La supercelda de 256 átomos se construye uniendo dos superceldas de 128 átomos una encima de la otra a lo largo de la dirección- \hat{z} . Se consideran condiciones a la frontera periódicas en las tres direcciones y los poros son formados en el centro de las superceldas, por ejemplo, removiendo la columna representada por el átomo con el número 8 en la figura III.4. Para cada supercelda existe un número fijo de átomos que pueden ser removidos, pues más allá de dicho número se puede destruir la estructura. Tal límite de porosidad ha sido observado experimentalmente [98] y el valor de este límite depende de los procesos de manufactura.

Una vez que se ha elegido el hamiltoniano y la geometría, estamos en posición de calcular la estructura de bandas electrónicas del por-Si, diagonalizando matrices de $5n \times 5n$, donde 5 es el número de orbitales considerados por átomo y n es el número de átomos en la supercelda. La diagonalización, realizada para cada vector k perteneciente a la zona irreducible de Brilluoin,

produce una estructura de $5n$ bandas electrónicas. Claramente, el tamaño de las superceldas está limitada por nuestra capacidad de cómputo.

La densidad de estados (DOS) es una cantidad fundamental que contiene toda la información del sistema para calcular promedios de cualquier cantidad física expresable como función de la energía (E) [99]. En particular, la DOS electrónica puede evaluarse como [17]

$$DOS(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\text{Tr} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{\mathbf{H} - z\mathbf{I}} \right) \right], \quad (71)$$

donde $z = E + i\varepsilon$, \mathbf{I} es la matriz unidad y el hamiltoniano (\mathbf{H}) del sistema está dado por:

$$\mathbf{H} = \sum_{i,\mu} \alpha_{i\mu} |i\mu\rangle \langle i\mu| + \sum_{\langle i,j \rangle, \mu, \nu} \beta_{ij}^{\mu\nu} |i\mu\rangle \langle j\nu|, \quad (72)$$

siendo $\alpha_{i\mu}$, $\beta_{ij}^{\mu\nu}$ los parámetros de autoenergía y salto respectivamente, i, j los índices de sitios vecinos y μ, ν los índices de los orbitales: s, p_x, p_y, p_z y s^* .

La DOS electrónica puede utilizarse también para estimar el espectro de absorción óptica del sistema. El procedimiento consiste en suponer que los elementos de la matriz dipolar eléctrica no dependen de los estados inicial y final de la transición, es decir, son constantes. De esta manera el coeficiente de absorción óptica está dado [95] por la integral de las DOS de la banda de valencia $n_v(E)$ y la DOS de la de conducción $n_c(E)$, en otras palabras, es la unión de la densidad de estados ($JDOS$) entre las dos bandas,

$$JDOS = \int dE n_v(E) n_c(E + \hbar\omega), \quad (73)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón.

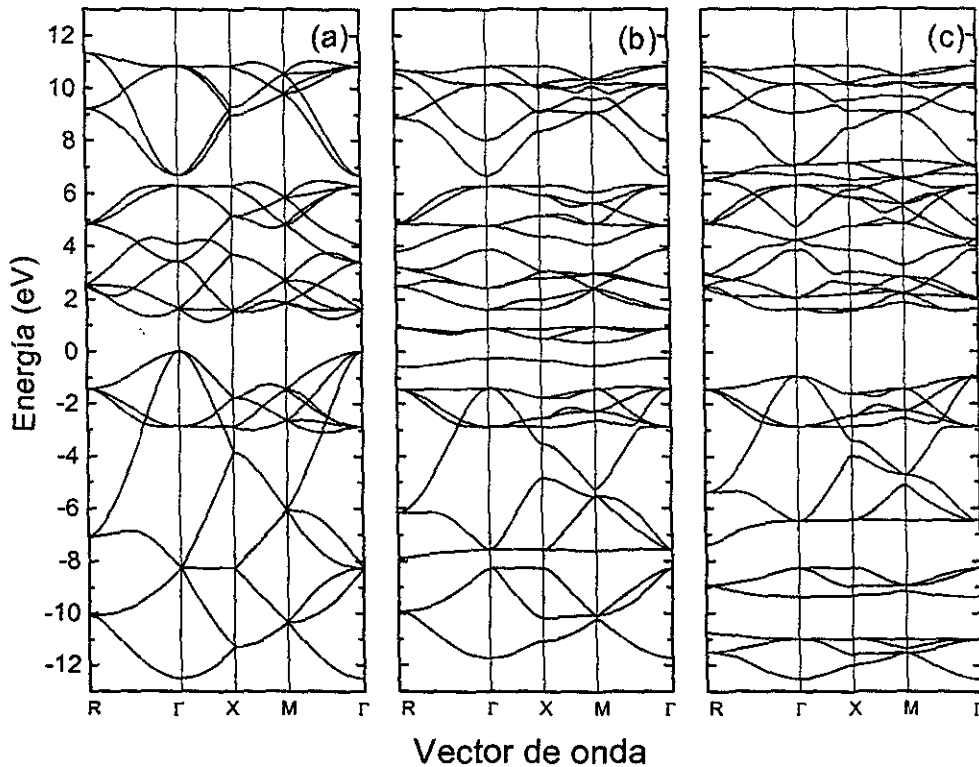


Figura IV.2 Estructura de bandas para la supercelda de 8-átomos. (a) caso perfecto, (b) poro de 1-átomo sin saturar y (c) poro de 1-átomo saturado con hidrógeno.

IV.2.2 Estructura de Bandas Electrónicas

Para calcular las propiedades electrónicas del *por-Si*, primero consideramos un poro 2D de un átomo en la supercelda cúbica que contiene ocho átomos [100]. La figura IV.2 (a), (b) y (c) muestra la estructura de bandas para dicha supercelda de 8-átomos cuando la estructura es perfecta, cuando el sitio 8 (Fig. IV.1) es removido y cuando los cuatro enlaces rotos son saturados con átomos de hidrógeno, respectivamente. La estructura de bandas se calculó en las direcciones que unen los puntos de alta simetría

$$\mathbf{R} = \left(\frac{\pi}{a_o}, \frac{\pi}{a_o}, \frac{\pi}{a_o} \right),$$

$$\mathbf{\Gamma} = (0, 0, 0),$$

$$\mathbf{X} = \left(\frac{\pi}{a_o}, 0, 0 \right)$$

$$\mathbf{M} = \left(\frac{\pi}{a_o}, \frac{\pi}{a_o}, 0 \right).$$

Como se puede medir en la Fig. IV.2, el tamaño de la brecha, $\Delta E_g(P) = E_g(P) - E_g(0)$, siendo P la porosidad, se ensancha 121% con respecto al c-Si y el mínimo de la banda de conducción se localiza en el punto $k = 0.55 (\pi/a_0, 0, 0)$, es decir, la brecha se vuelve menos indirecta. Además, como se puede notar en la figura III.5 (b) y (c) los estados asociados a los enlaces rotos son removidos de la brecha cuando se saturan con hidrógenos. Es importante mencionar que el aumento en el tamaño de la brecha está en concordancia con el esquema de confinamiento cuántico [2, 35, 61, 62].

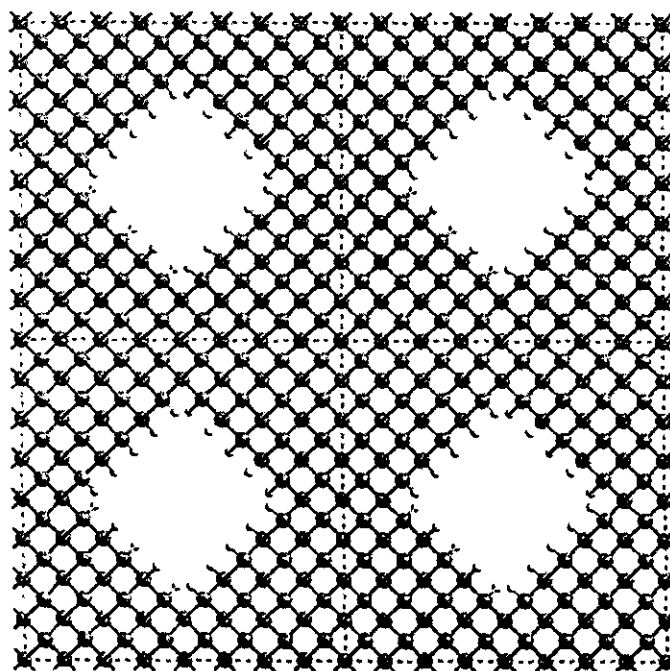


Figura IV.3 Representación de cuatro superceldas de 128-átomos con un poro cuadrado formado al remover 25 átomos de Si. La superficie del poro se satura con hidrógenos y el *por*-Si se modela al repetir periódicamente cada supercelda.

Como mencionamos anteriormente, existen tres posibles parámetros para caracterizar a un poro 2D. Inicialmente consideramos los efectos de la porosidad en la estructura electrónica, manteniendo fija la forma y distribución de los poros. Para ello removimos 1, 4, 9, 16, 25, 36 y 49 átomos del centro de una supercelda de 128-átomos. La figura IV.3, muestra un poro de 25 átomos removidos en la supercelda de 128-átomos. Nótese que la distancia entre los centros de los poros es constante.

En la figura IV.4(a) y (b) se muestra la variación, como función de la porosidad, de los bordes de las bandas de valencia y de conducción, así como el comportamiento de la masa efectiva para los huecos-ligeros, respectivamente. Nótese como la brecha de energía se ensancha con la porosidad, este hecho no se debe a un efecto de confinamiento cuántico convencional pues existen funciones de Bloch sobre el plano de confinamiento. Sin embargo, la función de onda del electrón presenta nodos en la superficie de los poros y estos nodos causan un tipo de confinamiento cuántico y en consecuencia la brecha se ensancha. Además, los bordes de las bandas se corren asimétricamente. El hecho de que el borde de la banda de valencia se corra

más rápido es consistente con la diferencia en las curvaturas de las bandas, lo cual ya ha sido observado [97].

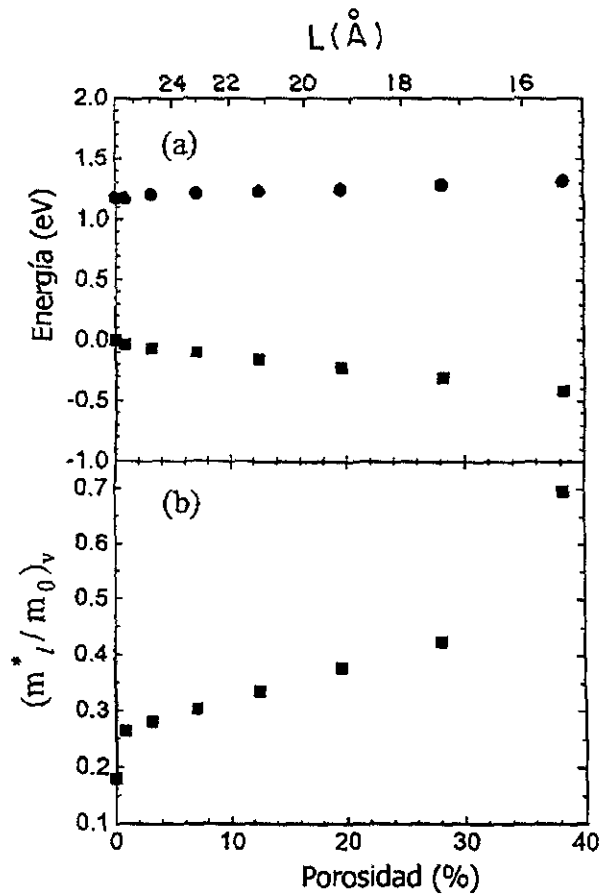


Figura IV.4 (a) Corrimiento de los bordes de las bandas de valencia y de conducción, (b) comportamiento de la masa efectiva para hoyos-ligeros, ambos como función de la porosidad y de la distancia de confinamiento, L , entre los poros (ver figura IV.5.).

El rápido aumento de la brecha de energía, observado en la Fig. IV.4(a), parece contradecir los resultados experimentales [98], donde se requieren porosidades de $\sim 80\%$ para obtener tamaños de la brecha como el que obtenemos con nuestro cálculo. Esta aparente discrepancia se puede aclarar si repetimos la gráfica como función de la distancia entre la frontera de los poros (distancia de confinamiento L , como se muestra esquemáticamente en la figura IV.5), pues este parámetro es relevante para caracterizar el confinamiento cuántico y por lo tanto, para el aumento en la brecha de energía. Es importante señalar que no hay una relación directa entre la porosidad y la distancia de confinamiento L , debido a que ésta puede ser modificada por la distribución de los poros. Por ejemplo, con nuestro modelo, a la misma porosidad de 12.5% para una supercelda de 8-átomos se tiene una $L = 3.838\text{Å}$ mientras que para un supercelda de 128-átomos la $L = 21.109\text{Å}$; en consecuencia el aumento en la brecha de energía es completamente diferente en los dos casos.

En la figura IV.4(b), a pesar del aumento esperado de la masa efectiva con la porosidad, hay claramente dos saltos. El primero ocurre cuando se introducen los poros y se debe a la aparición de nuevos centros de dispersión. El otro salto se encuentra en la región de alta porosidad del modelo y se debe al hecho de que se alcanza el límite de percolación, es decir, los bordes de los poros casi se tocan unos con otros.

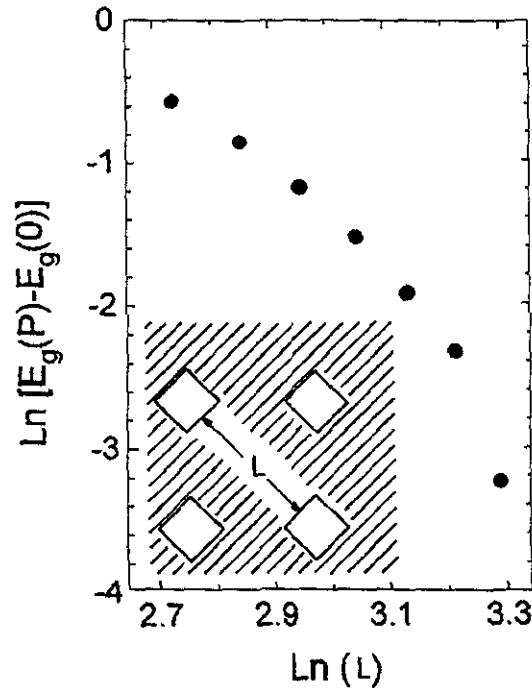


Figura IV.5 Variación logarítmica del corrimiento de la brecha de energía con respecto al caso cristalino, $E_g(0)$, contra la distancia entre la frontera de los poros (L).

Un interesante esquema para analizar el comportamiento de la brecha de energía es graficar ésta *versus* la distancia de cuasi-confinamiento como se muestra en la figura IV.5. En esta gráfica *log-log* no se observa el comportamiento lineal esperado por la teoría de la masa efectiva. Sin embargo, para el régimen de alta porosidad (L pequeña), la pendiente tiende a -2 en concordancia con dicha teoría. El comportamiento no-lineal en el régimen de baja porosidad se puede interpretar como un efecto de confinamiento cuántico incompleto o *cuasi-confinamiento*, donde se podría definir una nueva distancia de confinamiento efectiva, mayor que L y de esta manera obtener una pendiente de -2 . Este concepto de cuasi-confinamiento [101], significa que los electrones pueden encontrar trayectorias de transporte a través de los cuellos entre los poros.

Hemos visto la importancia de la porosidad en la brecha de energía. Sin embargo, los otros parámetros son también relevantes. Los resultados del cálculo para una porosidad fija pero con una distribución de poros diferente son completamente distintos. Por ejemplo, veamos el caso del poro de 1 átomo en la supercelda de 8-átomos y el poro de 16 átomos en la supercelda de 128-átomos, la brecha de energía para el primer caso ($E_g = 2.43$ eV) es mucho mayor que

el último ($E_g = 1.38$ eV). Claramente, a pesar de tener la misma porosidad, el confinamiento cuántico es más intenso en el primer caso, pues la distancia entre la frontera de los poros es más corta.

Ahora analizamos, para una porosidad y distribución fija, el efecto de la morfología. Para ver dicho efecto elegimos como ejemplo un poro de 2 átomos en una supercelda de 128-átomos. Este poro se puede producir de dos maneras: (i) removiendo un átomo y su primer vecino (tales como los 7 y 8 en la Fig. IV.1) o bien (ii) quitando un átomo y su segundo vecino (como los 6 y 8 en la Fig. IV.1). Las figuras IV.6(a) y IV.6(b) muestran la estructura de bandas para los casos (i) y (ii), respectivamente.

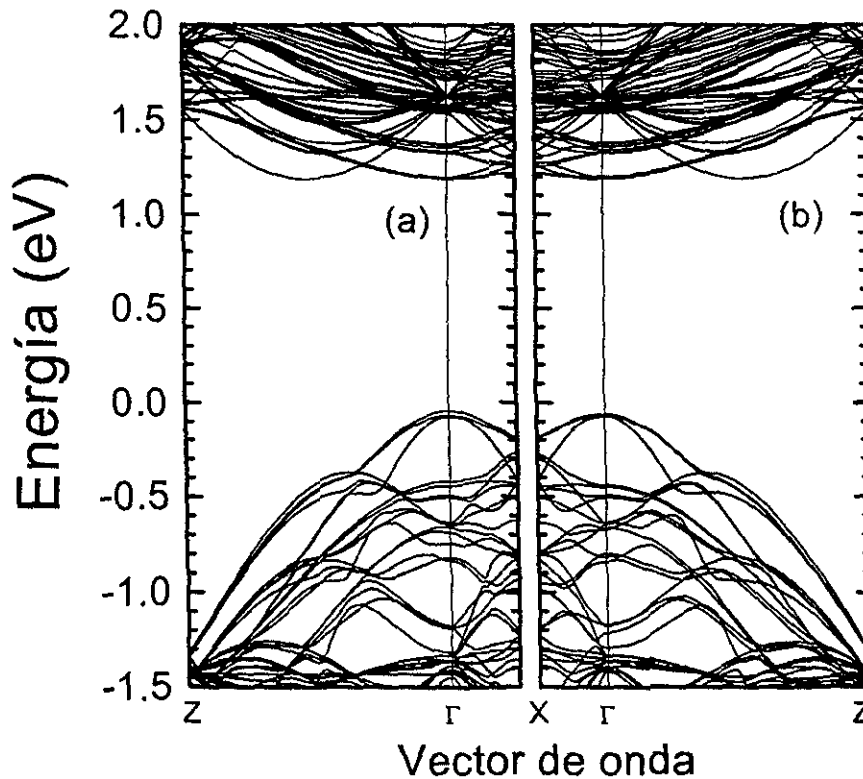


Figura IV.6 Estructura de bandas alrededor de la brecha para una supercelda de 128-átomos con (a) un poro de 2-átomos a primeros vecinos y (b) un poro de 2-átomos a segundos vecinos.

A pesar de la similitud de los resultados, se pueden apreciar diferencias interesantes. Primero, la brecha de energía cambia de 1.2298 eV en el caso (i) a 1.2478 eV en el caso (ii). Segundo, aunque la degeneración de los estados de la parte alta de la banda de valencia se rompe en ambos casos, la separación entre los estados es diferente en cada uno de ellos, debido al cambio en la simetría de la red, como una consecuencia de la variación en la morfología del poro. Estas diferencias podrían ser importantes en el proceso de luminiscencia; por ejemplo, la división de los estados en los bordes podría producir un doble pico en el espectro de luminiscencia para una morfología específica de poros. Es importante señalar que las brechas en la figura IV.6 son casi directas para superceldas de 128-átomos o mayores, debido al doblez de la primera zona

de Brillouin. Sin embargo, esto es más que un efecto de la supercelda, pues cuando se remueve una columna de átomos de Si y los enlaces sueltos son saturados con hidrógeno, ésta se convierte en la celda primitiva del material y esto afecta su brecha y la forma de las bandas. Además, la existencia de los poros limita el uso de la celda de 2-átomos comúnmente usada para c-Si.

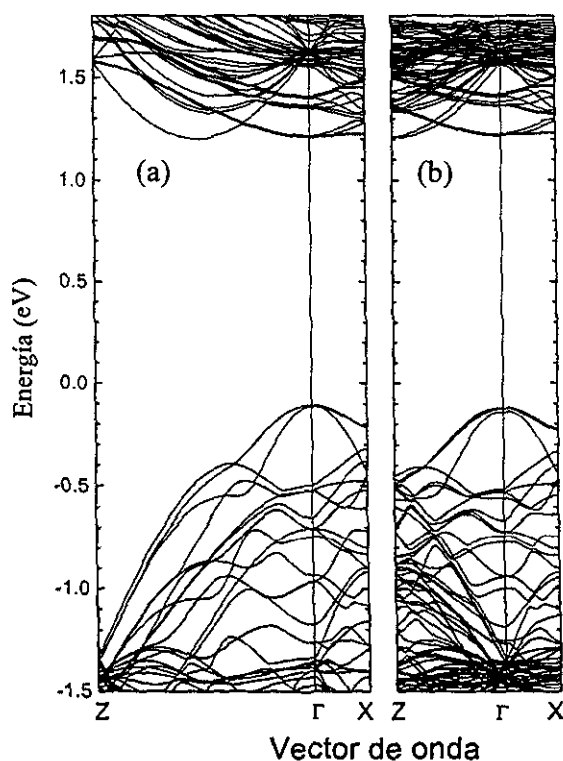


Figura IV.7 Comparación de la estructura de bandas de un poro 2D con la estructura de bandas de un poro 3D.

Finalmente presentamos los resultados para un poro 3D, es decir, cuando el diámetro de los poros varía a lo largo de la dirección- \hat{z} . Elegimos la geometría más simple, que consiste en alternar, en dicha dirección, dos poros, uno de 4 átomos y otro de 16, produciendo de esta manera columnas ondulantes. En la figura IV.7 comparamos la estructura de bandas de un poro 2D (poro cuadrado de 9 átomos en una supercelda de 128-átomos) con un poro 3D (poros cuadrados de 4 y 16 átomos en dos superceldas alternadas de 128-átomos). Obsérvese como el rompimiento de simetría es diferente para los estados cercanos al borde de la banda de valencia. Además, el poro 2D tiene una brecha de energía de 1.32 eV con una porosidad de 7.03%, mientras que el poro 3D presenta una brecha de 1.34 eV con una porosidad de 7.8%. Para poder comparar la brecha a la misma porosidad se debe realizar una interpolación. La brecha para el poro 3D es 8% mayor que la correspondiente del poro 2D, lo cual es de esperarse que se deba al confinamiento cuántico adicional en la dirección- \hat{z} .

IV.3 Propiedades Ópticas

En general, el espectro óptico de un semiconductor está determinado principalmente por su estructura electrónica. En particular, la función dieléctrica mide la respuesta del sólido a un campo electromagnético y su parte imaginaria nos proporciona información sobre el espectro de absorción.

Estudios experimentales extensivos muestran [35] que las propiedades ópticas observadas no dependen únicamente de la porosidad sino también de la manera en que se prepara la muestra de *por-Si*. El procedimiento de preparación modifica la morfología del *por-Si*, *i.e.*, tamaños, formas e interconexión de los alambres cuánticos que forman el *por-Si*. Por lo tanto, es importante tener un modelo, más allá de la aproximación de la masa efectiva, el cual proporcione una mejor descripción de la estructura de los niveles de energía del *por-Si* y que sea capaz de incorporar la interconectividad del sistema, como se discutió en la sección anterior. Los métodos de primeros principios [102] son muy afortunados en los cálculos de la estructura electrónica de pequeños nanocristales de Si y por lo tanto dan una buena aproximación a la comprensión de la luminescencia y recombinación en el *por-Si*, pues generalmente se acepta que los estados electrónicos localizados son los responsables de estos fenómenos. Sin embargo, el método de cúmulos no es adecuado para analizar los estados extendidos en la estructura interconectada del *por-Si*, los cuales podrían ser muy importantes para ciertas respuestas ópticas, tales como la absorción. Este problema, al igual que el de la estructura electrónica, puede ser tratado dentro del modelo de amarre-fuerte aplicado a superceldas [103]. Como ya vimos los cálculos semi-empíricos de amarre-fuerte [64, 104] usan parámetros fenomenológicos para incluir los efectos de muchos-cuerpos que no son completamente considerados en un hamiltoniano de primeros principios y son los suficientemente simples para ser aplicados a grandes superceldas con morfologías complejas.

En esta sección aplicamos nuestro modelo semi-empírico de superceldas para calcular las transiciones ópticas interbandas del *por-Si*. Puesto que las superceldas se repiten periódicamente en el espacio, la estructura de bandas resultante se describe usando la zona reducida de Brillouin correspondiente a la supercelda y los estado de las bandas de valencia y de conducción son caracterizados por el vector de onda k perteneciente a dicha zona de Brillouin. Esta zona es más pequeña que la del c-Si por lo que la estructura de bandas del c-Si y la del *por-Si* son sustancialmente diferentes. Una característica peculiar de la estructura de bandas dentro de este modelo para el *por-Si* es la disminución de la diferencia entre la brecha directa e indirecta, tanto en la energía como en su separación en el espacio- k . Ésto tiende a mover el borde de absorción a bajas frecuencias. Por otro lado, la presencia de los poros produce un confinamiento cuántico parcial [105] de los portadores, lo que produce un incremento en la brecha. Este último efecto depende principalmente del grosor del esqueleto de Si entre los poros, es decir, de la separación espacial de los poros y su morfología. En particular, cuando la porosidad se mantiene fija, el valor de la brecha se incrementa cuando disminuye el tamaño y la separación de los poros. El borde de absorción y la dependencia del coeficiente de absorción con la frecuencia son definidos por una competencia entre estos dos efectos opuestos. Esto se ilustra al calcular la parte imaginaria de la función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$ del *por-Si* en diferentes superceldas para un amplio rango de porosidades. Los resultados se comparan con los datos

experimentales disponibles para $\varepsilon_2(\omega)$ [106].

Claramente el modelo de superceldas no contiene ningún tipo de desorden, el cual está presente en la muestras reales de *por*-Si, y en este modelo idealizado para el *por*-Si, la conservación del momento lineal permite que únicamente las transiciones verticales en el espacio- k sean ópticamente permitidas. Sin embargo, los poros en las muestras reales no son ni columnas paralelas ni periódicas y por otra parte existe una ondulación de los alambres de silicio. Se cree que la existencia del desorden es importante para la eficiente luminiscencia del *por*-Si, porque conduce a la localización del par electrón-hueco, evitando su migración a centros de recombinación no radiativos [61]. El desorden afecta los estados delocalizados y por lo que las funciones de onda de los portadores no son las funciones de Bloch perfectas. Mientras que la localización no se puede describir fácilmente dentro del modelo de superceldas, es posible incorporar algún efecto del desorden en los estados extendidos [107], los cuales son relevantes para los cálculos del espectro de absorción. Un ligero desorden provoca una pérdida de la coherencia de la fase de la función de onda de los electrones. Cuando la longitud típica l , más allá de la cual la fase de la función de onda electrónica se vuelve completamente aleatoria, es mucho mayor que la longitud de onda de los portadores, $l \gg 2\pi/k$, se puede introducir el desorden reemplazando la función δ (la cual refleja la conservación del momento en los elementos de la matriz de transición) por una función de peso con un ancho típico de l^{-1} en el espacio- k . Esto resulta en transiciones interbanda no-verticales, produciendo un aumento significativo de la zona- k ópticamente activa. El intervalo alrededor de cada vector- k ("ventana óptica"), donde contribuyen las transiciones no-verticales, está dado como el inverso de la longitud l . Más adelante presentaremos una discusión de la ventana óptica y de las posibles funciones de peso. Dicha ventana óptica produce un suavizamiento de todo el espectro de absorción [108].

A continuación se dan los detalles del cálculo de los elementos de la matriz óptica con una discusión comparativa de las diferentes aproximaciones que existen en la literatura.

IV.3.1 Transiciones Interbandas

Las propiedades ópticas de un material se pueden calcular a partir de la intensidad del oscilador dipolar [95]

$$f_{vk,ck'} = 2m \frac{|\langle c, \mathbf{k}' | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v} | v, \mathbf{k} \rangle|^2}{E_c(\mathbf{k}') - E_v(\mathbf{k})}, \quad (74)$$

donde $|v, \mathbf{k}\rangle$ y $|c, \mathbf{k}'\rangle$ son los estados de las bandas de valencia y de conducción cuyas energías son respectivamente $E_v(\mathbf{k})$ y $E_c(\mathbf{k}')$, \mathbf{v} es el operador de velocidad del electrón y $\hat{\mathbf{e}}$ es el vector de polarización de la luz. En la aproximación de amarre-fuerte las funciones de Bloch en la Ec. (74) son combinaciones lineales de orbitales atómicos $|\mathbf{R}j\mu\rangle$, por ejemplo, los estados correspondientes a la banda de valencia se expresan en esta base como

$$|v, \mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}j\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{u}_j)} A_{j\mu}^v(\mathbf{k}) |\mathbf{R}j\mu\rangle, \quad (75)$$

donde \mathbf{R} son los vectores de Bravais que nos indican las posiciones de las superceldas, j numera los átomos dentro de las superceldas, μ identifica al orbital del átomo, \mathbf{u}_j es la posición del átomo en la supercelda (asi que $\mathbf{R} + \mathbf{u}_j$ es su posición en el espacio) y N es el número de superceldas.

Los elementos de matriz de la velocidad del electrón en la Ec. (74) pueden reescribirse en términos de los operadores hamiltoniano (H) y de la coordenada del electrón (\mathbf{r}), usando la relación de conmutación $\mathbf{v} = (i/\hbar) [H, \mathbf{r}]$. Como una primera aproximación, se desprecian los elementos de la matriz interatómica de \mathbf{r} , puesto que se supone que la superposición de los orbitales atómicos en átomos distintos es pequeña. A saber

$$(\mathbf{R}'j'\mu' | \mathbf{r} | \mathbf{R}j\mu) = \{(\mathbf{R} + \mathbf{u}_j) \delta_{\mu\mu'} + \mathbf{d}_{\mu\mu'}\} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{jj'}, \quad (76)$$

donde el termino diagonal es la posición del átomo y $\mathbf{d}_{\mu\mu'}$ es el elemento de matriz dipolar intra-atómico entre diferentes orbitales ($\mu \neq \mu'$). Para transformar el elemento de matriz de la velocidad, usamos la definición de la matriz hamiltoniana de amarre-fuerte en el espacio- \mathbf{k}

$$H_{j'\mu'j\mu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'+\mathbf{u}_{j'\mu'})} (\mathbf{R}'j'\mu' | H | \mathbf{R}j\mu) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{u}_{j\mu})}, \quad (77)$$

cuyos funciones propias son los coeficientes de expansión $A_{j,\mu}^{v,c}(\mathbf{k})$ de las funciones de Bloch, como en la Ec. (75). Usando las ecuaciones (77) y (76) obtenemos

$$\langle c, \mathbf{k}' | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v} | v, \mathbf{k} \rangle = \Phi(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}}, \quad (78)$$

con

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \Phi_d(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \quad (79)$$

donde

$$\Phi_d(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{j\mu j'\mu'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{u}_{j'\mu'}} A_{j'\mu'}^{c*}(\mathbf{k}') \left(\hat{\mathbf{e}} \cdot \frac{dH_{j'\mu'j\mu}}{\hbar d\mathbf{k}} \right) A_{j\mu}^v(\mathbf{k}), \quad (80)$$

y

$$\Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = i\omega \sum_{j\mu j'\mu'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{u}_{j'\mu'}} A_{j'\mu'}^{c*}(\mathbf{k}') (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{\mu'\mu}) A_{j\mu}^v(\mathbf{k}). \quad (81)$$

En la Ec. (81) ω es la frecuencia de transición, $\omega = [E_c(\mathbf{k}') - E_v(\mathbf{k})] / \hbar$.

Las funciones $\Phi_d(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ y $\Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ (Ec. (79)) se originan del primero y segundo término en las llaves de la Ec. (76), respectivamente y describen diferentes contribuciones físicas a los elementos de matriz de la velocidad (78). El término $\Phi_d(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ existe, siempre y cuando los elementos fuera de la diagonal del hamiltoniano entre átomos vecinos sean distinto de cero, es decir, debido a que los electrones "saltan" de un átomo a otro se produce la dispersión de las bandas de energía. Por ésto es que nos referiremos a $\Phi_d(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ como el término de dispersión. Esta contribución es específica para sólidos y se puede expresar completamente a través

de la matriz hamiltoniana, como en la Ec. (80). Esta manera de calcular la intensidad del oscilador para la aproximación de amarre-fuerte fue sugerida en las referencias [109] y [110]. A la segunda contribución, $\Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ (Ec. (81)) le llamamos el término local. Este término no se puede expresar únicamente usando la matriz hamiltoniana, pues es necesario información adicional sobre el comportamiento en el espacio-r de los orbitales atómicos $\{R_j\mu\}$ para calcular el elemento de matriz dipolar $d_{\mu'\mu}$ en las ecuaciones (76) y (81). Al considerar el caso límite en el que no hay superposición de orbitales, cuando las bandas de energía son completamente planas, todas las derivadas de $H_{j'\mu'j\mu}$ son cero. Sin embargo, en este caso, $d_{\mu'\mu}$ son finitos y $\Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ describe la respuesta óptica de una colección de átomos independientes.

Los términos de dispersión y local, Ecs. (80) y (81), se pueden comparar estimando el valor de $\Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ con ωr_o , donde r_o es aproximadamente el radio atómico. Para muchos semiconductores la principal contribución se debe al término de dispersión $\Phi_d(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$; para semiconductores de brecha delgada, como el $InSb$ y $Hg_{1-x}Cd_xTe$, se tiene la desigualdad $\Phi_d(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \gg \Phi_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$. Lo que implica que la polarizabilidad del átomo libre es más pequeña que la del correspondiente semiconductor [111]. El término de dispersión (en la representación-r, *i.e.*, como el primer término en la Ec. (76)) fue tomado únicamente en cuenta en la referencia [112] al analizar las propiedades ópticas de microcúmulos de $Ga_{1-x}Al_xAs$. Esta aproximación no es suficiente para el modelo de superceldas en *por*-Si, especialmente para altas porosidades. Primero, este modelo exhibe bandas de energía sustancialmente planas y segundo, se cree que la relevancia del término local se incrementa cuando se toman en consideración los efectos de la superficie. En nuestros cálculos usamos los dos términos [113] y tomamos para $d_{\mu'\mu}$ los parámetros de la referencia [114] obtenidos al ajustar los datos experimentales para $\epsilon_2(\omega)$ en c-Si. Para $\hat{\mathbf{e}} \parallel \hat{\mathbf{x}}$, los valores de los elementos de matriz diferentes de cero son $(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{sp_x}) = 0.27\text{\AA}$ y $(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{s^*p_x}) = 1.08\text{\AA}$. Esto conduce a que $\Phi_l(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ sea pequeño con respecto a $\Phi_d(\mathbf{k}', \mathbf{k})$. Sin embargo, es importante tomar en cuenta a $\Phi_l(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ porque la interferencia entre los términos local y de dispersión contribuye en un 25% a la absorción total.

Usando las ecuaciones (74) y (78) la intensidad del oscilador se puede expresar como

$$f_{v\mathbf{k},c\mathbf{k}'} = \frac{2m}{\hbar\omega} |\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}}. \quad (82)$$

Por medio de $f_{v\mathbf{k},c\mathbf{k}'}$ calculamos la parte imaginaria de la función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$ a través de [95]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi^2\hbar e^2}{m\omega V} \sum_{c,\mathbf{k}'} \sum_{v,\mathbf{k}} f_{v\mathbf{k},c\mathbf{k}'} \delta(E_c(\mathbf{k}') - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (83)$$

donde $V \equiv Na^3$ es el volumen de normalización. Además, calculamos [115] el coeficiente de absorción óptica usando la relación $\alpha(\omega) = \omega\epsilon_2(\omega)/nc$, siendo n el índice de refracción del material y c la velocidad de la luz.

Cuando la suma sobre \mathbf{R} en la Ec. (82) se expande sobre todo el espacio, la intensidad del oscilador es distinto de cero únicamente para $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$, por lo que sólo son permitidas transi-

ciones "verticales" en el espacio-k de la zona reducida de Brillouin. Sin embargo, existe un desorden importante en el tamaño y distribución de los poros, existiendo además fluctuaciones en el diámetro de las columnas, las cuales pueden ser consideradas como ondulantes más que como alambres rectos [35]. La manera más simple de romper la periodicidad perfecta e introducir desorden en el modelo bajo consideración podría ser al suponer que la suma sobre \mathbf{R} está restringida a un volumen finito con una longitud típica l . El valor de l se puede considerar como la longitud para la cual la fase de las funciones de onda del electrón es completamente aleatoria. En este caso, en lugar de la $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ en la Ec. (82) tenemos

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \frac{\text{sen}\left(\frac{1}{2}l_t\Delta k_x\right) \text{sen}\left(\frac{1}{2}l_t\Delta k_y\right) \text{sen}\left(\frac{1}{2}l_l\Delta k_z\right)}{\text{sen}\left(\frac{1}{2}a_t\Delta k_x\right) \text{sen}\left(\frac{1}{2}a_t\Delta k_y\right) \text{sen}\left(\frac{1}{2}a_l\Delta k_z\right)}, \quad (84)$$

donde a_t y a_l son las constantes de las superceldas, l_t y l_l son las longitudes de defasamiento transversal y longitudinal, respectivamente. En esta aproximación son permitidas tanto las transiciones verticales como las no-verticales. Las transiciones no-verticales tienen lugar dentro de una ventana $\Delta k_i \sim l_i^{-1}$ alrededor de cada \mathbf{k} . Estas transiciones son pesadas con una función dada por la Ec. (84). La longitud l_i es mucho mayor que la constante de la supercelda, $l_i \gg a_i$, de otro modo no sería válido el uso del espacio-k para clasificar a los estados. La existencia de la ventana óptica es una consecuencia del desorden en el sistema como se ilustra en el apéndice de la referencia [108], donde se considera los elementos de matriz dipolar para un alambre cuántico ondulante dentro de la aproximación de la masa efectiva.

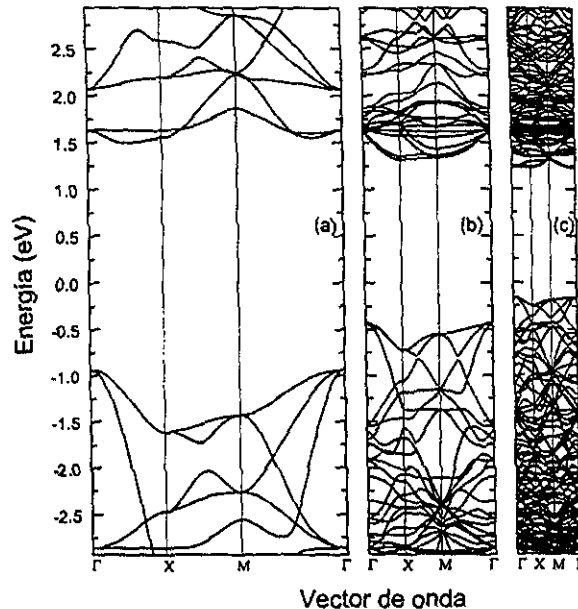


Figura IV.8 Estructura de bandas del *por-Si* con una porosidad de 12.5%, usando una supercelda de 8-átomos (con un átomo removido), (b) una supercelda de 32-átomos (con 4 átomos removidos) y (c) una supercelda de 128-átomos (con 16 átomos removidos).

Antes de presentar los resultados de nuestros cálculos, quisieramos remarcar cualitativa-

mente algunas propiedades ópticas del modelo de superceldas. Como ya hemos mencionado, en este modelo la estructura del *por*-Si se simula por medio de una repetición periódica en el espacio de una gran supercelda, donde los vectores \mathbf{k} , \mathbf{k}' en las ecuaciones (74) y (83) pertenecen a la zona reducida de Brillouin. Cuando aplicamos este modelo al c-Si, su estructura electrónica consiste de los conjuntos de las bandas de valencia y de conducción, las cuales pueden ser deducidas por medio de los dobleces de las bandas usuales del c-Si en su zona reducida de Brillouin. Como ya hemos mencionado cuando se remueve una columna de átomos de Si y los enlaces rotos son saturados con hidrógenos, esta supercelda se convierte en la celda primitiva para el material y esto afecta la brecha del material y la forma de las bandas. En la figura IV. 8 se muestran la estructura de bandas para superceldas de 8, 32 y 128-átomos. En los tres casos la porosidad es la misma, 12.5%, obtenida al remover 1, 4 y 16 átomos de Si, respectivamente. Cabe señalar que aunque la porosidad es la misma, la morfología (tamaño y separación espacial) es diferente. Una característica importante de la figura IV.8 es la disminución, en todos los casos, en la diferencia de energía, ΔE_g , entre la brecha directa e indirecta con respecto al c-Si. Por ejemplo, para la supercelda de 8-átomos (Fig. IV.8(a)), la brecha directa, $E_g^d(\mathbf{0}) = 2.56 \text{ eV}$, mientras que la brecha indirecta es $E_g^i(11\pi/20a_t\hat{\mathbf{x}}) = 2.43 \text{ eV}$, por lo que $\Delta E_g = E_g^d(\mathbf{0}) - E_g^i(11\pi/20a_t\hat{\mathbf{x}}) = 127 \text{ meV}$. Es decir, la brecha de energía se vuelve menos indirecta. La segunda característica es la dependencia que existe entre la brecha prohibida de energía con el grosor del esqueleto remanente del Si. En otras palabras, la brecha se ensancha cuando el grosor es cada vez más delgado, lo que nosotros hemos llamado como cuasi-confinamiento. Sin embargo, a pesar del ensanchamiento de la brecha, dentro del modelo de superceldas los estados electrónicos son delocalizados. Estos dos efectos de competencia definen la posición del borde de absorción para el *por*-Si. En particular, para el caso de pequeñas porosidades en una supercelda de 128-átomos, la estructura de bandas es muy similar a las bandas dobladas del c-Si, pero se espera que el borde de absorción se inicie en bajas energías. Esta cola del borde de absorción [116] puede ser pensada como originada por procesos umklapp, $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$, donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca de la supercelda con poros. Estas transiciones son prohibida en c-Si pues involucran un gran cambio en el momento. Después de agujerar los poros, la supercelda se vuelve la celda primitiva para el material y estas transiciones (distintas de cero) se pueden ver como transiciones verticales en la zona reducida de Brillouin.

IV.3.2 Función Dieléctrica

Los cálculos se realizaron para luz polarizada en la dirección [100], i.e., perpendicular a la alineación del poro. Primero presentamos la dependencia de la parte imaginaria de la función dieléctrica $\varepsilon_2(\omega)$ con la morfología de la muestra, lo cual fue discutido cualitativamente al final de la sección anterior. Para evitar introducir factores adicionales, hemos estudiado únicamente poros de alta simetría. En este caso se puede lograr una misma porosidad de 12.5%, como mencionamos anteriormente, para todas las superceldas bajo consideración y la $\varepsilon_2(\omega)$ obtenida se muestra en la figura IV.9

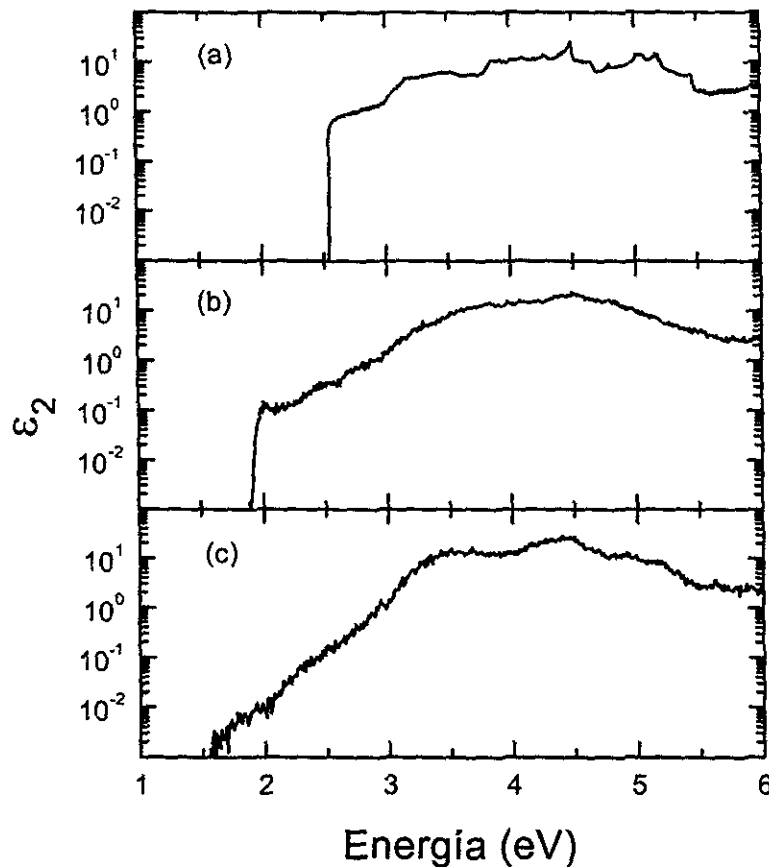


Figura IV.9 Parte imaginaria de la función dieléctrica, $\epsilon_2(\omega)$, como función de la energía del fotón, para los mismos casos que la figura IV.8.

Los cálculos han sido realizados de acuerdo a la descripción de $\epsilon_2(\omega)$ en la sección anterior (ecuación 83). Se tomaron para dicho cálculo 1 685 159, 13 357 y 425 puntos-k de la primera zona de Brillouin para las superceldas de 8, 32 y 128-átomos, respectivamente. Los datos corresponden al caso perfecto, cuando no se incluye desorden, lo que implica tomar únicamente transiciones interbanda verticales, es decir, $k = k'$. El borde de la absorción óptica corresponde al valor de su brecha, como se puede ver al comparar las figuras IV.9 con las figuras IV.8 donde se presentan la estructura de bandas para los mismos tres casos. Los valores de la brecha directa E_g son 2.54, 1.88 y 1.38 eV para superceldas de 8-, 32- y 128-átomos, respectivamente. Esta notable diferencia en los valores de la brecha se debe a distintos valores del cuasi-confinamiento cuántico, i.e., debido al incremento en la diferencia entre los poros y sus diámetros, cuando la supercelda se incrementa con una porosidad constante. Nótese, que en el caso de la supercelda de 128-átomos la absorción es muy débil para las energías del fotón entre 1.38 y 2.50 eV. Esto se debe a que la intensidad del oscilador es pequeña en esta región. Los elementos de matriz provienen de una teoría de perturbaciones a segundo orden por lo que las transiciones son en efecto procesos ópticos indirectos en la matriz de c-Si, asistida por la dispersión en los poros.

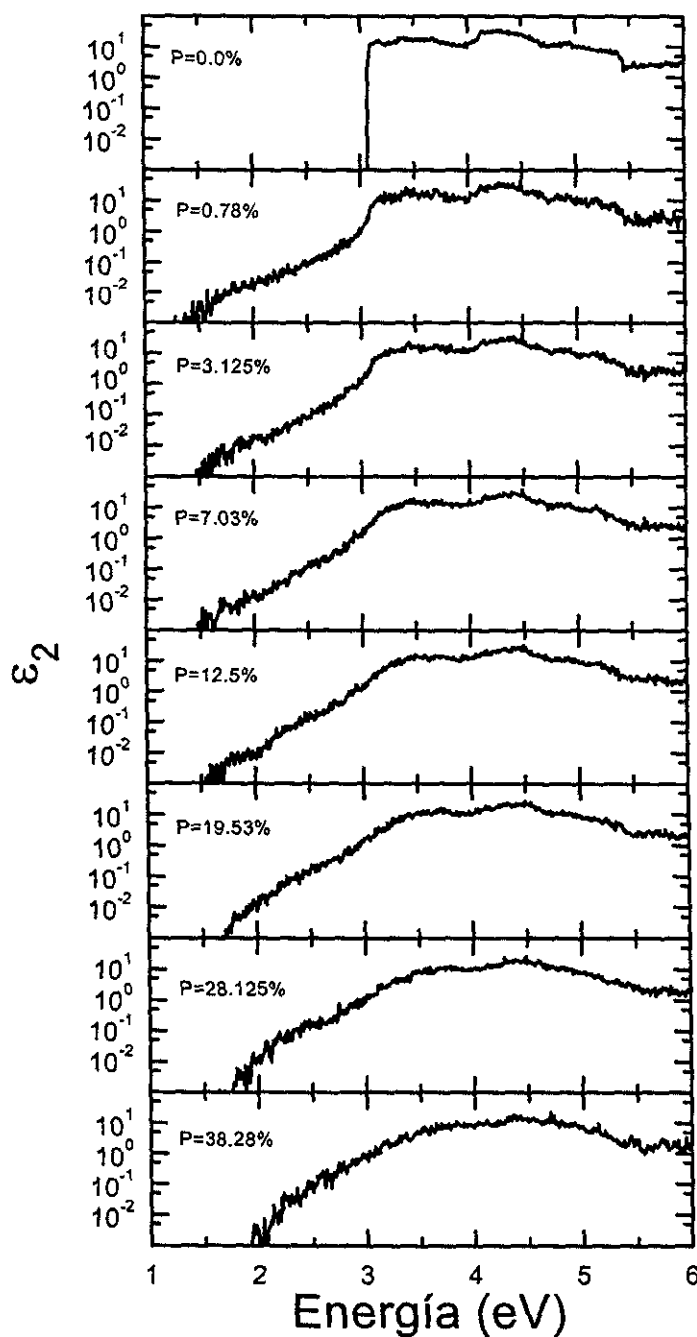


Figura IV.10 Borde a bajas frecuencias de la parte imaginaria de la función dieléctrica como función de la energía del fotón para diferentes porosidades. Los cálculos se realizaron usando 225 puntos- k en la zona de Brillouin.

Para analizar la dependencia de $\varepsilon_2(\omega)$ con la porosidad se tienen que realizar cálculos en superceldas grandes, donde la porosidad se pueda cambiar progresivamente. La figura IV.10 muestra dicha dependencia para una supercelda de 128-átomos cuyos átomos de Si de la parte central han sido removidos para producir un poro simétrico. No se muestran porosidades mayores que 38.28%, ya que mantenemos la orientación de los poros en todos los casos como en la figura IV.10. la cual corresponde a 19.53%. Para los casos de muy baja porosidad es interesante comparar estos resultados con el caso del c-Si, el cual se muestra en la misma figura como el caso de porosidad 0%. Una característica importante de la figura IV.10 es la aparición de un borde de absorción a bajas frecuencias en $\varepsilon_2(\omega)$ para *por*-Si. Dicha borde está asociada a que el material se vuelve cada vez menos indirecto, lo cual proviene de las transiciones ópticas asistidas por la dispersión de los poros. Cuando se incrementa la porosidad el cuasi-confinamiento cuántico se vuelve importante y produce un corrimiento del borde de la absorción hacia el azul.

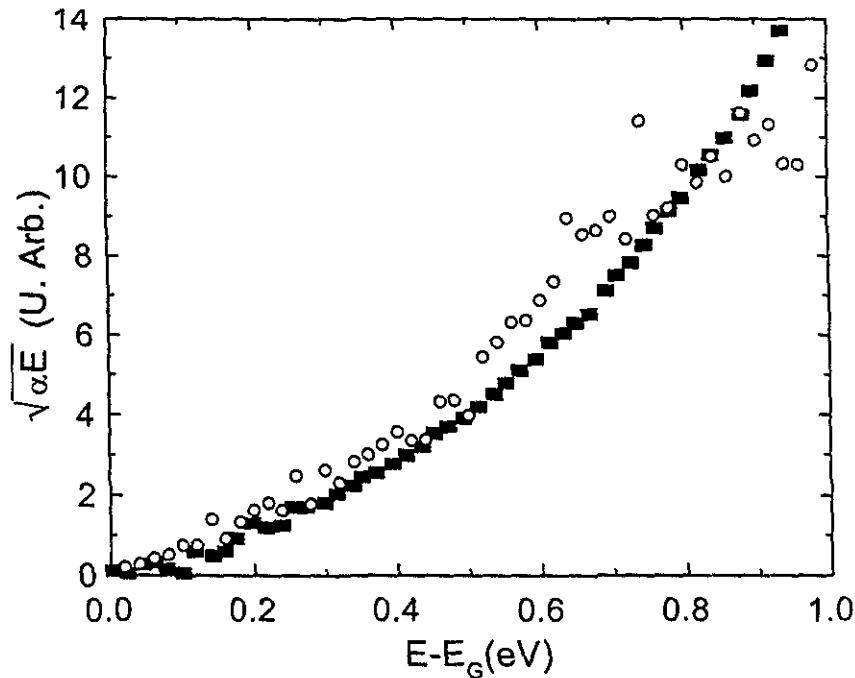


Figura IV.11 Coeficiente de absorción, $\sqrt{\alpha E}$ (círculos abiertos) calculado en una supercelda de 8-átomos con un poro columnar de un átomo, comparado con los resultados experimentales de Sagnes [98] (cuadrados sólidos) obtenidos de una muestra de *por*-Si tipo-p con una porosidad de 74%.

En la figura IV.11 se compara [117] el coeficiente de absorción, incluyendo transiciones no-verticales, con los datos experimentales obtenidos por Sagnes *et al.* [98] para una muestra de *por*-Si tipo-p con 74% de porosidad. Recorrimos la curva de absorción para ajustar la brecha de energía experimental con el fin de analizar su forma, pues las porosidades de la curva teórica (12.5%) y experimental son distintas. Nótese que existe una buena concordancia

entre la teoría y el experimento alrededor del borde de la brecha, a pesar de que no se incluyen orbitales- d ni han sido consideradas otras excitaciones elementales.

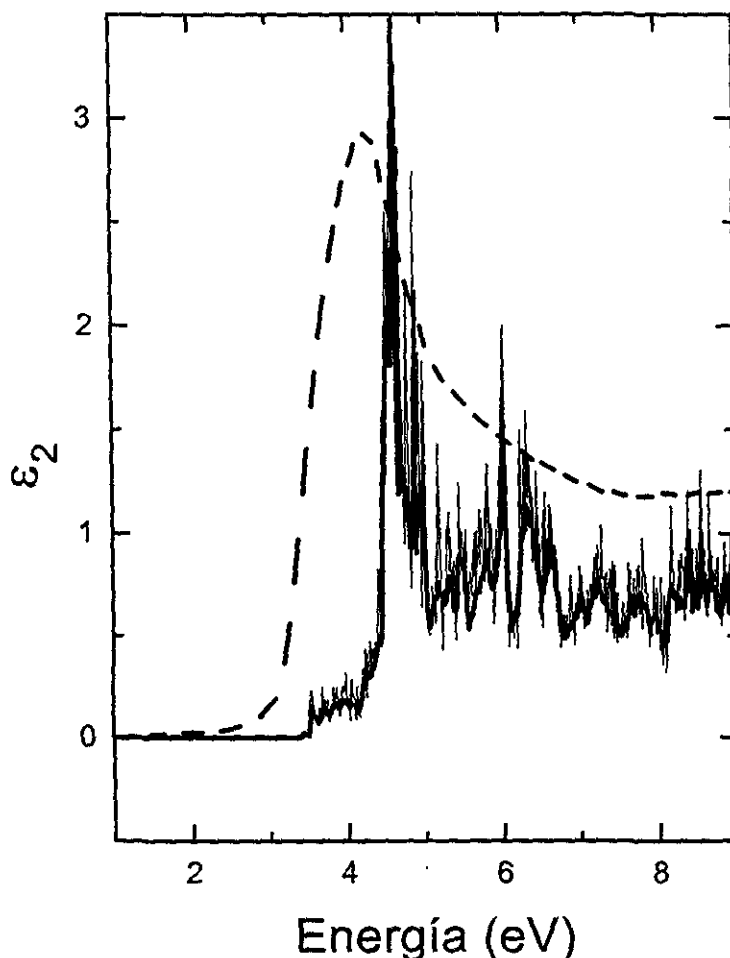


Figura IV.12 Comparación de la función dieléctrica experimental para *por-Si* con 70% de porosidad (línea a trazos) con nuestros cálculos para el modelo de superceldas de 128-átomos con 76% de porosidad. La línea sólida delgada representa la respuesta en el caso perfecto (transiciones verticales) y el suavizamiento de la curva debido al desorden (transiciones verticales y no-verticales) es dada por la línea sólida gruesa. Los datos experimentales se digitalizaron de la gráfica de la referencia [106].

Además, hemos realizado cálculos para una porosidad de 76.56% (98 átomos removidos de una supercelda de 128-átomos), que corresponde a la más alta porosidad posible con un poro cuadrado en esta supercelda. Estos resultados, mostrados en la figura IV.12, se calcularon con 125 puntos- k de la zona reducida de Brillouin y son comparados con los datos experimentales de la referencia [106]. La absorción óptica, para esta alta porosidad, en el caso perfecto consiste de un conjunto de picos (línea sólida delgada en la figura IV.12), los cuales se originan de las bandas planas. Calculamos $\epsilon_2(\omega)$ para este caso, hemos tomado en cuenta los efectos del desorden e introducimos una ventana óptica para incluir las transiciones no-verticales

[118]. El espectro resultante se suaviza (línea sólida gruesa). El tamaño de la ventana óptica utilizada en estos cálculos corresponde a la longitud de defasamiento $l_i = l_t = 108\text{Å}$. A pesar de que la teoría proporciona, sin ajustar ningún parámetro, un buen acuerdo con el experimento (línea a trazos), existe una discrepancia en el borde de absorción. El corrimiento al azul de la curva teórica se puede deber a que la porosidad que utilizamos en nuestros cálculos es ligeramente mayor que la usada en el experimento (70%). Sin embargo, creemos que la diferencia observada en la posición del borde se debe a que el cuasi-confinamiento cuántico es distinto. Para reproducir los datos de la referencia [106] es necesario realizar los cálculos en una supercelda más grande. Obsérvese que los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. El efecto de la temperatura suaviza adicionalmente la respuesta óptica.

V Conclusiones.

Durante el desarrollo de las investigaciones de esta tesis doctoral he trabajado en uno de los campos más activos de la Ciencia de Materiales, los semiconductores. El silicio poroso es un nuevo material que tiene la virtud de pertenecer al grupo de los semiconductores más utilizados hasta la fecha y es de fácil producción a bajo costo, con un gran futuro en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas.

El silicio poroso es un material estructuralmente complejo, la importancia de la morfología en sus propiedades es intuitivamente clara pero difícil de modelar. En esta tesis presentamos el modelo de superceldas que nos permite estudiar los efectos del cuasi-confinamiento cuántico, así como las propiedades del transporte para diversas porosidades, morfologías y distribuciones de poros. Hemos estudiado las propiedades fonónicas, electrónicas y ópticas de este material. Describimos los poros por medio de columnas, de diferentes tamaños y formas, saturadas con átomos de hidrógeno, como una primera aproximación de la superficie. Una de las suposiciones básicas del modelo consiste en tomar condiciones a la frontera periódicas. Sin embargo, el desorden presente en las muestras del *por*-Si se puede incorporar, en el caso de las propiedades ópticas, a través de transiciones no-verticales, así como la introducción de columnas ondulantes en la dirección- \hat{z} , como se discutió en la sección IV.2.2.

Hemos introducido cuatro parámetros relevantes para caracterizar la morfología de los poros. Para los bidimensionales se considera únicamente la porosidad, la forma del poro y su distribución; mientras que para los poros tridimensionales, se requiere un parámetro adicional, la fluctuación del diámetro del poro a lo largo del eje- \hat{z} .

En esta tesis hemos aplicado una teoría microscópica que intenta explicar el efecto Raman en el *por*-Si, al tomar en cuenta dos cantidades físicas fundamentales del sistema: la correlación dinámica entre los movimientos atómicos y los cambios en la polarizabilidad local de enlaces [91, 12]. Aparte de su simplicidad, esta teoría tienen la virtud de proporcionar una relación directa entre la estructura microscópica y la respuesta Raman de las muestras macroscópicas. Los resultados obtenidos muestran:

1. Un corrimiento del pico principal Raman hacia bajas frecuencias en concordancia con lo observado experimentalmente.
2. Una fuerte dependencia de la respuesta Raman con la topología y la distribución de los poros.

En el caso de la estructura de bandas electrónicas los principales resultados son los siguientes:

1. Se produce un claro ensanchamiento de la brecha de energía debido al cuasi-confinamiento cuántico y a la distribución de los poros.
2. El mínimo de la banda de conducción se corre hacia el centro de la primera zona de Brillouin.
3. La pasivación de la superficie con átomos de hidrógeno remueve los estados dentro de la

brecha.

4. En todos los casos, se rompen los estados degenerados del borde de la banda de valencia.
5. La masa efectiva de los electrones y huecos tiene un incremento no lineal con la porosidad.
6. La variación de los poros a lo largo de la dirección- \hat{z} produce un confinamiento cuántico tridimensional.

Estos resultados sugieren que el argumento del confinamiento cuántico es adecuado para explicar el ensanchamiento de la brecha de energía. Sin embargo, este concepto debe extenderse a situaciones intermedias, en las que los portadores puedan tener trayectorias de transporte. Proponemos el uso del concepto de cuasi-confinamiento cuántico para comprender la falla en la teoría de la masa efectiva al explicar la dependencia de la brecha a bajas porosidades (Fig. IV.5). El cuasi-confinamiento cuántico se vuelve completo en el límite donde los poros se tocan unos con otros. Es importante mencionar que el cuasi-confinamiento no es una peculiaridad del modelo, sino que ocurre en el *por*-Si real donde las columnas se entremezclan produciendo conexiones cruzadas y por lo tanto los portadores encuentran caminos alternativos para pasar de uno a otro alambre cuántico.

La separación de los estados de la parte alta de la banda de valencia debido al rompimiento de la isotropía en el plano x - y de los poros es del orden de meV y en principio, podrían estudiarse experimentalmente, como se ha hecho en otros materiales por medio de medidas de la absorción óptica a bajas temperaturas [119].

Por otro lado, con respecto a las propiedades ópticas podemos concluir que:

1. El modelo de superceldas para el *por*-Si que presentamos en esta tesis, muestra que existen dos características principales de este material: la indirectez y el cuasi-confinamiento. La competencia entre estas dos características define la posición del borde de absorción óptica. La indirectez se refiere a la reducción tanto de la brecha directa como de la posición del mínimo de la banda de conducción en el espacio- k , debido al doblar de la primera zona de Brillouin cuando se introducen los poros. Por otro lado, el cuasi-confinamiento implica un aumento significativo de la brecha de energía cuando disminuye la distancia entre los poros, aunque dentro de este modelo no exista localización de los portadores los poros introducen nodos adicionales en la función de onda.
2. El desorden se puede incluir en el modelo de superceldas, a través de transiciones ópticas interbanda no-verticales en el espacio- k . Esto produce, en el caso de altas porosidades, un suavizamiento del espectro de absorción. Este tratamiento microscópico simple de amarrefuerte es capaz de reproducir las características principales de los datos experimentales de la función dieléctrica del *por*-Si.

El modelo de superceldas puede extenderse para estudiar los efectos de otros saturadores de la superficie (por ejemplo, oxígeno), de la relajación superficial por medio de cálculos a primeros principios [120] y la amorfización de la misma. Asimismo, una distribución fractal de poros puede proporcionar resultados novedosos, es decir, en lugar de utilizar la simetría traslacional en el modelo de superceldas aplicar la invarianza ante cambios de escala en un

modelo fractal.

Por último, cabe mencionar que dentro del modelo de superceldas estamos calculando las probabilidades de recombinación radiativa como función de la temperatura y la porosidad.

VI Referencias

- [1] M.A. Tischler, R.T. Collins, M.L.W. Thewalt, G. Abstreiter, (editores); *Silicon-Based Optoelectronics Materials, Symp. Proc.* **298**, Materials Research Society, (Pittsburgh, USA, 1993).
- [2] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [3] P.M. Fauchet, *et. al.*, *IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics* **1**, 1126 (1995).
- [4] M.T. Michalewicz y R.W. Brown, en *Computational Chemistry and Chemical Engineering*, editado por G. Cisneros, *et al.* (World Scientific, Singapore, 1997).
- [5] H. Haken, *Quantum Field Theory of Solids an Introduction* (North-Holland, Amsterdam, 1976), p. 71.
- [6] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, (Springer Series in Solid-State Sciences 2, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981) p. 130.
- [7] L. Brillouin: *Ann. Phys.* **17**, 88 (1992).
- [8] A. Smekal: *Naturwiss* **11**, 873 (1923).
- [9] C.V. Raman: *Ind. J. Phys.* **2**, 387 (1928).
- [10] G. Landsberg, L. Mandelstam: *Naturwiss* **16**, 57 (1928).
- [11] M. Cardona, (Editor), *Light Scattering in Solids I*, Topics in Applied Physics, Vol.8 (Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 1975).
- [12] R. Alben, D. Weaire, J.E Smith Jr., y M.H. Brodsky, *Phys. Rev. B* **11**, 2271 (1975).
- [13] C. Wang, *Tesis Doctoral*, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 1988.
- [14] L.D. Landau, E.M. Lifschitz; *Classical Field theory*, (Addison-wesley, Reading, Mass. 1962), p. 199.
- [15] M. Cardona, G. Güntherodt, (Editores), *Light Scattering in Solids II*, Topics in Applied Physics, Vol. 50 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1982).
- [16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition, (John Wiley & Sons Inc., 1996), p. 216.
- [17] E.N. Economou, *Green's Function in Quantum Physics*, (Springer Series in solid-States Sciences, Vol. 7, 2ª edición, 1983) p. 8.
- [18] R. J. Elliott, J.A. Krumhansl, P.L. Leath, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465 (1974).
- [19] R.M. Martin y F.L. Galeener, *Phys. Rev. B* **23**, 3071 (1981).
- [20] H. Ibach, H. Lüth; *Solid State Physics an Introduction to Theory and Experiment*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1990).
- [21] S. Froyen y W.A. Harrison, *Phys. Rev. B* **20**, 2420 (1979).
- [22] D.J. Chadi y M.L. Cohen, *Phys. Stat. Solidi* **68**, 405 (1975).
- [23] P. Vogl, H.P. Hjalmarson y J.H. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 365 (1983).
- [24] W. Greiner; *Quantum Mechanics An Introduction*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989).

- [25] P.Y. Yu; M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1996).
- [26] F. Bassani, y G. Pastori-Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, (Pergamon Press, Oxford, 1974)
- [27] A. Uhler, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [28] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [29] G. Bomchil, A. Halimaoui y R. Hérino, *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 604 (1989).
- [30] S.F. Chuang, S.D. Collins y R.L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 675(1989).
- [31] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson y R. Greef, *J. Phys. C, J. Appl. Phys.* **17**, 6535 (1984).
- [32] V. Parkhutik, *Porous Semiconductors Science and Technology*, Mallorca, España, marzo 16-20, 1998, p. 232.
- [33] V. Lehmann y U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [34] S. Gardelis, U. Bangert, A.J. Harvey y B. Hamilton, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2094 (1995).
- [35] A.G. Cullis y L.T. Canham, *Nature* **353**, 335 (1991).
- [36] R.T. Collins, M.A. Tischler, *IEEE Circuits and Devices* **9**, 22 (1993).
- [37] T. van Buuren, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3013 (1992).
- [38] S.S. Iyers, R.T. Collins, L.T. Canham (editores), *Light Emission from Silicon*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **256**, (1992); P.M. Fauchet *et al.*, *Microcrystalline Semiconductors: Materials Science and Devices*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **283**, (1993); R.W. Collins *et al.*, *Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **358**, (1995).
- [39] H. Föll, *Appl. Phys. A* **53**, 8 (1991).
- [40] R.L. Smith y S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, R1 (1992).
- [41] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski y W. Lang, *IEEE Electron Device Lett.* **691**, 20 (1991).
- [42] N. Koshida y H. Koyama, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **256**, 23 (1992).
- [43] I.H. Campbell y P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [44] A. Tu y P.D. Persans, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 97 (1991).
- [45] A.S. Carriço, R.J. Elliot y R.A. Barrio, *J. Phys. C* **19**, 1113 (1986).
- [46] H.-J. Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 855 (1993).
- [47] Y.H. Seo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1812 (1993).
- [48] J.M. Perez *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 563 (1992).
- [49] S. Hayashi y H. Abe, *Jap. Journ. Appl. Phys.* **23**, L824 (1984).
- [50] F.L. Galeener, R.A. Barrio, E. Martinez y R.J. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2429 (1984).
- [51] Z. Sui, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2086 (1992).
- [52] D.J. Lockwood, *et al.*, *Can. Journ. Phys.* **70**, 1184 (1992).
- [53] X.G. Zhang, S.D. collins y R.L. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1561 (1989).
- [54] S.L. Zhang, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **72**, 4469 (1992).

- [55] A.K. Sood, K. Jayaram y D.V.S. Muthu, *J. Appl. Phys.* **72**, 4963 (1992).
- [56] H. Munder, *et al.*, *Thin solid Films* **221**, 27 (1992).
- [57] R. Tsu, H. Shen y M. Dutta, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 112 (1992).
- [58] K. Inoue, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L997 (1992).
- [59] F. Kozlowski, P. Steiner y W. Lang, *Porous Silicon*, editado por R.C. Feng y R. Tsu, (World Scientific, Singapore, 1994) p.149.
- [60] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [61] A.J. Read, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1232 (1992).
- [62] F. Buda, J. Kohanoff y M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1272 (1992).
- [63] J.B. Xia y Y.Ch. Chang, *Phys. Rev. B* **48**, 5179 (1993).
- [64] G.D. Sanders y Y.-C. Chang, *Phys. Rev. B* **45**, 9202 (1992).
- [65] Y. Suda, K. Obata y N. Koshida, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3559 (1998).
- [66] L.T. Canham, *Phys. Status Solidi B* **190**, 9 (1995).
- [67] J.F. Harvey, *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **256**, 175 (1992).
- [68] P.M. Fauchet, *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **298**, 271 (1193).
- [69] D.T. Jiang, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **74**, 6335 (1993).
- [70] L.T. Canham, *et al.*, *Proc. 21st International Conference on Physics of Semiconductors*, editado por P. Jiang y H.Z. Zang (World Scientific, Singapore, 1993), P.1423.
- [71] V. Lehmann, H. Cerva y U. Gösele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **256**, 3 (1992).
- [72] J. Linnros y N. Lalic, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3048 (1995).
- [73] A. Halimaoui, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 304 (1991).
- [74] L.T. Canham, T.I. Cox, A. Loni y A.J. Simons, *Appl. Surf. Sci.* **102**, 436 (1996).
- [75] K.D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta y P.M. Fauchet, *Nature* **384**, 338 (1996).
- [76] Z.Ch. Feng y R. Tsu (editores), *Porous Silicon*, (World Scientific, Singapore, 1994).
- [77] L. Canham (editor), *Properties of Porous Silicon, EMIS Datareviews Series No. 18*, (INSPEC, London UK, 1997).
- [78] B.G. Bovard, *Appl. Opt.* **32**, 5427 (1993).
- [79] A. Loni *et al.*, *Electronic Letters* **31**, 1288 (1995).
- [80] L. Tsybeskov *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2058 (1996).
- [81] P. Fauchet *et al.*, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **1**, 1126 (1995).
- [82] J.M. Lauerhaas y M.J. Sailor, *Science* **261**, 1567 (1993).
- [83] C. Tsai, K.-H. Li, J.C. Campbell y A. Tash, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2818 (1993).
- [84] S. Shih, K.H. Jung, R.-Z. Qian y D.L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 467 (1993).
- [85] Y. Kanemitsu *et al.*, *Phys. Rev. B* **48**, 2827 (1993).
- [86] L.M. Falicov y F. Yndurain, *J. Phys. C* **8**, 1563 (1975).
- [87] V.J.B. Torres y A.M. Stoneham, *Handbook of Interatomic Potential, vol. III Semiconductors*,

- (King's College, Strand, London, 1985) p. 6.
- [88] P.N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966); P.N. Keating, *Phys. Rev.* **149**, 674 (1966).
- [89] J. de Launay, *Solid State Physics* **2**, 1 (1956).
- [90] M. Cruz y C. Wang, *Physica A* **207**, 168 (1994).
- [91] C. Wang y R.A. Barrio, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1812 (1988).
- [92] X. Wang et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1265 (1993).
- [93] L.T. Canham, en *Progress Towards Understanding and Exploiting The Luminescent Properties in Highly Porous Silicon*, editado por D.C. Bensahel, L.T. Canham y S. Ossicini (Kluwer Academic Pu., Dordrecht, 1993).
- [94] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering y J.M. Keen, *J. Appl. Phys.* **70**, 422 (1991).
- [95] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover, New York, 1989) p. 103.
- [96] S.Y. Ren y J.D. Dow, *Phys. Rev. B* **45**, 6492 (1992).
- [97] F. Huaxiang, Y. Ling y X. Xie, *Phys. Rev. B* **48**, 10978 (1993).
- [98] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent y P.A. Badoz, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1155 (1993).
- [99] J.P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, (Limusa, México, 1980) p. 103.
- [100] M.R. Beltrán, J. Tagüeña-Martínez, M. Cruz y C. Wang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **358**, 31 (1995).
- [101] M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez, *Advanced Luminescent Materials*, editado por D.J. Lockwood, et al., *Electrochemi. Soc. Proc.* **95-25**, 94 (1996); *Thin Solid Films* **297**, 261 (1997).
- [102] S. Ögüt, J.R. Chelikowsky y S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1770 (1997).
- [103] M. Cruz, C. Wang, M.R. Beltrán y J. Tagüeña-Martínez, *Phys. Rev. B* **53**, 3827 (1996).
- [104] M. Lannoo, C. Delerue y G. Allan, *J. Lumin.* **70**, 170 (1996).
- [105] M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez, *Proc. of the Third UNAM-CRAY Supercomputing Conference*, editado por G. Cisneros, et al., 314 (1997).
- [106] N. Koshida, H. Koyama, Y. Suda, Y. Yamamoto, M. Araki, T. Saito y K. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2774 (1993).
- [107] M.R. Beltrán, M. Cruz, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez, *Solar Energy Mat. & Solar Cells* **52**, 261 (1998).
- [108] M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez y Y.G. Rubo, aceptado en *Phys. Rev. B* **59**, (1999).
- [109] L.C. Lew Yan Voon y L.R. Ram-Mohan, *Phys. Rev. B* **47**, 15500 (1993).
- [110] M. Graf y P. Vogl, *Phys. Rev. B* **51**, 4940 (1995).
- [111] L. Brey y C. Tejedor, *Solid State Commun.* **48**, 403 (1983).
- [112] B. Koiller, R. Osorio y L.M. Falicov, *Phys. Rev. B* **43**, 4170 (1991).

- [113] M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez, *Physica A* **241**, 382 (1997).
- [114] A. Selloni, P. Marsella y R. Del Sole, *Phys. Rev. B* **33**, 8885 (1986).
- [115] M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez, *Mat. Res. Soc. Symp.* **491**, 365 (1998).
- [116] J. Tagüeña-Martínez, Y.G. Rubo, M. Cruz, M.R. Beltrán y C. Wang, aceptado en *Applied Surface Science*, (1999).
- [117] C. Wang, M. Cruz, Y.G. Rubo, M.R. Beltrán y J. Tagüeña-Martínez, aceptado en *Journal of Porous Materials* (1999).
- [118] M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang y J. Tagüeña-Martínez, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **452**, 69 (1997); M.R. Beltrán, C. Wang, M. Cruz y J. Tagüeña-Martínez, *Proc. of an Int. Workshop on Current Problems in Condensed Matter*, editado por J.L. Morán-López, 315(1998).
- [119] O.D. Dubon, J.W. Beeman, L.M. Falicov, H.D. Fuchs, E.E. Haller y C. Wang, *Phys. Rev. Lett* **72**, 2231, (1994).
- [120] E. Vázquez *et al.*, en el *Mat. Res. Soc. 1998 Fall Meeting*.