



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Simulaciones a Primeros Principios
de Silicio Poroso con Inclusión de Carga

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A :

EDGARDO CRUZ MONFORT



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

TUTORA
DRA. VICENTA SÁNCHEZ MORALES

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno Cruz Monfort Edgardo 56 75 92 58 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 40009425-8
2. Datos del asesor. Dra Vicenta Sánchez Morales
3. Datos del sinodal 1 Dr Chumin Wang Chen
4. Datos del sinodal 2 Dr Jorge Humberto Arce Rincón
5. Datos del sinodal 3 Dra Montserrat Bizarro Sordo
6. Datos del sinodal 4 Dr Carlos Villarreal Luján
7. Datos del trabajo escrito Simulaciones a Primeros Principios de Silicio Poroso con Inclusión de Carga 65 p. 2009

Simulaciones a Primeros Principios de Silicio Poroso con Inclusión de Carga

Edgardo Cruz Monfort

A Alicia, Chucho, Bernardo, Marcela.
A Alba.

Agradecimientos

Agradezco enormemente a mi madre Alicia quien en toda ocasión ha estado cerca en el largo curso de este trabajo. A mi padre mi primer maestro asesor y consejero. A Bernardo cuyos pasos no en pocas ocasiones me han guiado. A Marcela mi hermana mayor. A Alba por su gran corazón que tanto me ha compartido y enseñado. La neta, gran parte de este trabajo ha sido gracias a ustedes.

A la Doctora Vicenta Sánchez Morales por haber dirigido este trabajo de tesis y por el apoyo que me ha brindado para desarrollarlo.

A los profesores que integran el jurado: Dr Chumin Wang Chen Dr. Jorge Humberto Arce Rincón, Dra. Monserrat Bizarro Sordo y Dr. Carlos Villarreal Luján por la revisión de este trabajo.

A la DGAPA por el apoyo recibido a través del proyecto UNAM-IN111507. A la DGSCA de la UNAM, por permitir realizar cálculos en Bakliz y Kam-Balam.

Y la gran lista de amigos y compas-ñeros que han andado por ahí.

Las siguientes páginas no tienen que ver directamente con el presente trabajo de tesis. Sin embargo los incluyo porque considero de gran importancia aprovechar este espacio para difundir su invaluable contenido. Ambos son una de tantas versiones que existen de los mismos, y las que incluyo son las que a mi parecer son de las mas elocuentes. El primero conocido como “El mensaje de Cuauhtemoc” es una increíble síntesis elaborada por el consejo de ancianos y dictado por el último Gran Señor de la Ciudad de Mexico Tenochtitlan cuando esta se declaró derrotada por el invasor el 13 de agosto de 1521. Su contenido ha sido la columna vertebral de la resistencia de los honorables pueblos originarios. El segundo es la respuesta que envió el “Jefe” Seattle en 1854 a la oferta del Presidente Frank Pierce para comprar la tierra a las naciones indígenas originarias de la cual fueron desterrados. Ambos textos, a mi parecer, reflejan la visión que tenían las naciones que vivían en libertad en este continente, y que aparece alejada de la escueta y engañosa imagen que nos han inculcado por generaciones.

§

A los Mexicanos de todos los tiempos,
a los hombres del futuro
Nuestro sol se ha perdido de vista
y nos ha dejado sumidos en las sombras.
Pero sabemos que volverá: otra vez saldrá,
y nuevamente vendrá a alumbrarnos.
Mas, mientras permanezca en la Mansión de la Muerte
Reunámonos violentamente, estrechémonos
y ocultemos en el centro del alma
todo lo que ama nuestro corazón
y consideramos como un tesoro.
Destruyamos nuestros templos,
nuestros recintos para pensar,
nuestros escuelas para niños y jóvenes.
Nuestras casas de canto y de danza.
Nuestros campos de pelota.
Queden desiertas las calles
y encérremonos en nuestros hogares,
ahora no sabemos hasta cuando.
A partir de ahora y hasta que salga nuestro nuevo sol
nuestros hogares serán nuestros templos,

nuestros recintos para pensar,
nuestros escuelas para niños y jóvenes.
Nuestras casas de canto y de danza.
Nuestros campos de pelota.
Padres y madres se encargarán de la enseñanza.
Las mujeres con sus hijas
y los hombres con sus hijos.
Y para sus hijos y para los hijos
de los hijos de sus hijos.
Ellos mismos le guiarán, les dirán
lo que ha sido hasta hoy
éste nuestro querido Anahuac.
Al amparo y protección de nuestro destino,
y también por el gran respeto y comportamiento
que recibimos de nuestros antepasados,
ahora nosotros les decimos a nuestros hijos
que deben enseñarle a sus hijos,
para que ellos enseñen a los hijos de los hijos de sus hijos.
Y que no olviden decirles:
¡Como será!,
¡como se reunirá!,
¡como se levantará!,
¡como tomará fuerza!
y ¡como cumplirá nuestro pueblo su grandioso destino!
“Mexico, Tenochtitlan. 13 de agosto de 1521”.

§

El Gran Jefe de Washington nos envía un mensaje para hacernos saber que desea comprar nuestra tierra. También nos manda palabras de hermandad y de buena voluntad. Agradecemos el detalle, pues sabemos que no necesita de nuestra amistad. Pero vamos a considerar su oferta, porque también sabemos de sobra que, de no hacerlo así, quizá el hombre blanco nos arrebate la tierra con sus armas de fuego.

Pero... ¿Quién puede comprar o vender el cielo o el calor de la tierra?. Esa idea es para nosotros extraña. Ni el frescor del aire, ni el brillo del agua son nuestros. ¿Cómo podría alguien comprarlos?. Aún así, trataremos de tomar una decisión.

Mis palabras son como las estrellas: eternas, nunca se extinguen. Tenéis

que saber que cada trozo de esta tierra es sagrada para mi pueblo. Cada aguja de un abeto, cada playa de arena, cada niebla en la profundidad de los bosques, cada claro entre los árboles, cada insecto que zumba es sagrado para el pensar y sentir de mi pueblo. La savia que sube por los árboles es sagrada experiencia y memoria de mi gente. Los muertos de los blancos olvidan la tierra en que nacieron cuando desaparecen para vagar por las estrellas. Los nuestros, en cambio, nunca se olvidan de la tierra, pues es la madre de todos nosotros. Somos una parte de ella, y la flor perfumada, el ciervo, el caballo, el águila majestuosa, son nuestros hermanos. Las escarpadas montañas, los prados húmedos, el cuerpo sudoroso del potro y el hombre..., todos pertenecen a la misma familia.

Por eso, cuando el Gran Jefe de Washington nos envió el recado de que quería comprar nuestra tierra, exigía demasiado de nosotros. El Gran Jefe nos quiere hacer saber que pretende darnos un lugar donde vivir tranquilos. Él sería nuestro padre, y nosotros seríamos sus hijos. ¿Pero eso será posible alguna día? Dios debe amar a vuestro pueblo y abandonado a sus hijos rojos.

Él ha enviado máquinas para ayudar al hombre blanco en su trabajo, y con ellas se construyen grandes poblados. Él hace que vuestra gente sea, día a día, más numerosa. Pronto invadiréis la tierra, como ríos que se desbordan desde las gargantas montañosas, como una inesperada lluvia. Mi pueblo, sin embargo, es como una corriente desbordada, pero sin retorno. No, nosotros somos razas diferentes. Nuestros hijos y los vuestros no juegan juntos, y vuestros ancianos y los míos no cuentan las mismas historias. Dios os es favorable, y nosotros nos sentimos huérfanos. Aun así, meditaremos sobre vuestra oferta de comprarnos la tierra. No será fácil, porque esta tierra es sagrada para nosotros.

Nos sentimos alegres en estos bosques. Ignoro el por qué, pero nuestra forma de vivir es diferente a la vuestra. El agua cristalina, que corre por los arroyos y los ríos no es sólo agua, es también la sangre de nuestros antepasados. Si os la vendiéramos tendríais que recordar que es sagrada, y enseñarlo así a vuestros hijos. De hecho, los ríos son nuestros hermanos. Nos libran de la sed, arrastran nuestras canoas y nos procuran alimento. Cada imagen que reflejan las claras aguas de los lagos son el recuerdo de los hechos que ocurrieron y la memoria de mis gentes. El murmullo del agua es la voz del padre de mi padre.

Así es, Padre Blanco de Washington: los ríos son nuestros hermanos. Si os vendemos nuestra tierra, tendréis que recordar y enseñar a vuestros hijos que los ríos son nuestros hermanos -y en adelante, los vuestros- y tratarlos

con el mismo cariño que se trata a un hermano.

Es evidente que el hombre blanco no entiende nuestra manera de ser. Os es indiferente una tierra que otra porque no la ve como a una hermana, sino como a una enemiga. Cuando ya la ha hecho suya, la desprecia y la abandona. Deja atrás la tumba de sus padres sin importarle. Saquea la tierra de sus hijos y le es indiferente. Trata a su madre -la Tierra- y a su hermano -el firmamento- como a objetos que se compran, se usan y se venden como ovejas o cuentas de colores. Hambriento, el hombre blanco acabará tragándose la tierra, no dejando tras de sí más que un desierto. Mi gente siempre se ha apartado del ambicioso hombre blanco, igual que la niebla matinal en los montes cede ante el sol naciente. Pero las cenizas de nuestros antepasados, sus tumbas, son tierra santa, y por eso estas colinas, estos árboles, esta parte del mundo, nos es sagrado.

No sé, pero nuestra forma de ser es muy diferente de la vuestra. Quizás sea porque soy lo que vosotros llamáis “un salvaje” y, por eso, no entiendo nada.

La vista de vuestras ciudades hiere los ojos de mi gente. Quizá porque el “Piel Roja”^{es} un salvaje y no lo comprende. No hay silencio alguno en las ciudades de los blancos, no hay ningún lugar donde se pueda oír crecer las hojas en primavera y el zumbido de los insectos. No hay un solo sitio tranquilo en las ciudades del hombre blanco. Ningún lugar desde el que poder escuchar en primavera el brote de las hojas o el revolotear de un insecto. Tal vez sea porque soy lo que llamáis “un salvaje” y no comprenda algunas cosas... El ruido de vuestras ciudades es un insulto para el oído de mi gente y yo me pregunto ¿Qué clase de vida tiene el hombre que no es capaz de escuchar el grito solitario de la garza o el diálogo nocturno de las ranas en un estanque?. Mi pueblo puede sentir el suave susurro del viento sobre la superficie del lago, el olor del aire limpio por el rocío de la mañana y perfumado al mediodía por el aroma de los pinos. El aire es de gran valor para nosotros, pues todas las cosas participan del mismo aliento: el animal, el árbol, el hombre, todos. El hombre blanco parece no dar importancia al aire que respira, a semejanza de un hombre muerto desde hace varios días, embotado por su propio hedor. Pero, si os vendemos nuestra tierra, no olvidéis que tenemos el aire en gran estima, que el aire comparte su espíritu con la vida entera. El viento dio a nuestros padres el primer aliento, y recibirá el último. Y el viento también insuflará la vida a nuestros hijos. Y si os vendiéramos nuestra tierra, tendríamos que cuidar el aire como un tesoro y cuidar la tierra como un lugar donde también el hombre blanco sepa que el viento sopla suavemente sobre la hierba

en la pradera.

Cuando el último de entre mi gente haya desaparecido, cuando su sombra no sea más que un recuerdo en esta tierra -aun entonces- estas riberas y estos bosques estarán poblados por el espíritu de mi pueblo, porque nosotros amamos este paisaje del mismo modo que el niño ama los latidos del corazón de su madre.

Si decidiese aceptar vuestra oferta, tendría que poner una condición: que el hombre blanco considere a los animales de estas tierras como hermanos. Soy lo que llamáis “un salvaje” y no comprendo vuestro modo de vida, pero he visto miles de búfalos muertos, pudriéndose al sol en la pradera. Muertos a tiros, sin sentido, desde las caravanas. Yo soy un salvaje y no puedo comprender cómo una máquina humeante -el caballo de hierro- puede importar más que el búfalo, al que sólo matamos para sobrevivir. ¿Qué es el hombre sin animales? Si todos los animales desaparecieran el hombre también moriría en la soledad de su espíritu. Lo que le suceda a los animales tarde o temprano le sucederá también al hombre. Todas las cosas están estrechamente unidas.

Debéis enseñar a vuestros hijos lo que nosotros hemos enseñado a los nuestros: que la Tierra es su madre. Lo que le ocurre a la Tierra también le ocurre a los hijos de la Tierra. Si los hombres escupen en el suelo, se escupen a sí mismos.

Nosotros sabemos que la tierra no pertenece al hombre, que es el hombre el que pertenece a la Tierra. Lo sabemos muy bien, Todo está unido entre sí, como la sangre que une a una misma familia. El hombre no creó la trama de la vida, es sólo una fibra de la misma. Lo que haga con ese ese tejido, se lo hace a sí mismo. No, el día y la noche no pueden vivir juntos.

Tenéis que enseñar a vuestros hijos que el suelo que está bajo sus pies contiene las cenizas de los nuestros. Para que respeten la tierra, contadles que la tierra contiene las almas de nuestros antepasados. Nuestros muertos siguen viviendo entre las dulces aguas de los ríos, y regresan, de nuevo, con cada suave paso de la Primavera, y sus almas van con el viento que sopla, rizando la superficie del lago.

Consideramos la posibilidad de que el hombre blanco nos compre nuestra tierra. Pero mi pueblo pregunta: ¿Qué es lo que quiere el hombre blanco? ¿Cómo se puede comprar el Cielo, o el calor de la tierra, o la velocidad del antílope? ¿Cómo vamos a vender todo esto y cómo vais a poder comprarlo? Acaso podréis hacer con la tierra lo que queráis, sólo porque firmemos un pedazo de papel y se lo entreguemos al hombre blanco? Si nosotros no poseemos el frescor del aire, ni el resplandor del agua, cómo vais a poder comprarlo?

¿Es que, acaso, podéis comprar los búfalos cuando ya hayais matado al último? Consideraremos la oferta. Sabemos que si no os la vendemos vendrá el hombre blanco y se apoderará de nuestra tierra.

Sabemos una cosa que, tal vez, el hombre blanco descubra algún día: nuestro Dios es vuestro Dios. Podéis pensar que ahora Él os pertenece, de igual manera que hoy deseais que nuestras tierras sean vuestras.. Pero no es así. Él es el Dios de todos los hombres y su amparo alcanza por igual a mi gente y a la vuestra.

Consideraremos vuestra oferta de que vayamos a una reserva. Queremos vivir aparte y en paz. No importa dónde pasemos el resto de nuestros días. Nuestros hijos verán a sus padres sumisos y vencidos. Nuestros guerreros estarán avergonzados. Después de la derrota pasarán sus días en la holganza, y envenenarán sus cuerpos entre comida y alcohol. No importa dónde pasemos el resto de nuestros días. No quedan ya muchos. Sólo algunas horas -un par de inviernos- y no quedará ningún hijo de la gran estirpe que en otros tiempos vivió en esta tierra, y que ahora en pequeños grupos viven dispersos por el bosque, para gemir sobre las tumbas de su pueblo. Un pueblo que en otros tiempos fue tan poderoso y tan lleno de esperanza como el vuestro.

¿Pero, por qué entristecerse por la desaparición de una nación? Las naciones están hechas por hombres. Es así. Los hombres aparecen y desaparecen como las olas del mar. Ni siquiera el hombre blanco, cuyo Dios pasea y habla con él de amigo a amigo, queda exento del destino común de las cosas. Después de todo, quizás seamos hermanos. Ya veremos...

También los blancos desaparecerán, y quizá antes que otras estirpes. Continúad contaminando y corrompiendo vuestro lecho y cualquier noche moriréis ahogados en vuestra propia suciedad. Eso sí..., caminaréis hacia la extinción rodeados de gloria y espoleados por la creencia en un Dios que os da poder sobre la Tierra y sobre los demás hombres. Cuando todos los búfalos se hayan ido, los caballos salvajes hayan sido domados, el rincón más secreto del bosque invadido por el ruido de la multitud, y la visión de las colinas esté manchada por los alambres parlantes, cuando desaparezca la espesura y el águila se extinga, habrá que decir adiós al caballo veloz y a la caza.

Será el final de la vida y el comienzo de otra. Por algún motivo que se me escapa, Dios os concedió el dominio sobre los animales, los bosques y los Pielas Rojas. Quizá podríamos comprenderlo si supiésemos qué es lo que sueña el hombre blanco, qué ideales ofrece a los hijos en las largas noches de invierno, y qué visiones bullen en su imaginación, hacia las que tienden el día de mañana.

Pero nosotros somos “salvajes”. Los sueños del hombre blanco nos están vedados. Y porque nos están ocultos, nosotros vamos a seguir nuestro propio camino. Pues, ante todo, estimamos el derecho que tiene cada ser humano a vivir tal como desea, aunque sea de modo muy diverso al de sus hermanos. No es mucho lo que nos une.

Consideraremos vuestra oferta...

Si aceptamos es sólo por asegurarnos la reserva que habéis prometido. Quizá, allí podamos acabar los pocos días que nos quedan, viviendo a vuestra manera. Cuando el último Piel Roja de esta tierra desaparezca y su recuerdo sea solamente la sombra de una nube sobre la pradera, todavía estará vivo el espíritu de mis antepasados en estas orillas y estos bosques. Pues ellos amaban esta tierra, como ama el recién nacido el latido del corazón de su madre. Si os llegáramos a vender nuestra tierra, amadla -como nosotros la hemos amado-. Cuidad de ella -como nosotros la cuidamos- y conservad el recuerdo de esta tierra tal como os la entregamos.

¿Dónde está el bosque espeso?: Desapareció.

¿Qué ha sido del águila?: Desapareció.

Así se acaba la vida y sólo nos queda el recurso de intentar sobrevivir.

Jefe Seattle (Nación Suwamish, 1,854).

§

Índice general

1. Introducción	1
2. Silicio	4
2.1. Estructura de Bandas	6
2.2. Silicio Poroso	9
2.2.1. Síntesis de Silicio Poroso	10
2.2.2. Propiedades Estructurales, Electrónicas y Ópticas . . .	13
2.2.3. Confinamiento Cuántico	15
3. Marco Teórico	19
3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	20
3.2. El Método de Hartree-Fock	21
3.3. Principio Variacional	25
3.4. Teoría del Funcional de la Densidad	27
3.5. Ecuaciones de Kohn-Sham	28
3.6. El Funcional de Intercambio-Correlación	30
3.7. Pseudopotenciales	31
3.8. Modelo de Superceldas	33
4. CASTEP	36
4.1. Cálculos en CASTEP	37
4.2. Parámetros Utilizados	39
4.3. Propiedades del Estado Base	42
5. Inclusión de Carga en Silicio Cristalino y Silicio Poroso	45
5.1. Resultados	47
6. Conclusiones	59

Resumen

El Silicio (Si) es un material fundamental en la ciencia y tecnología del presente. Sin embargo, debido a la brecha indirecta, la emisión de luz sólo es posible con la asistencia de fonones lo cual le confiere una eficiencia prácticamente nula, inapropiada para fabricar dispositivos optoelectrónicos. Desde que se observó luminiscencia intensa en muestras de Silicio Poroso (PSi) en conjunto con la hipótesis sobre el origen de la misma basada en el confinamiento cuántico, el estudio de estructuras de silicio en la escala nanométrica ha sido objeto de un intenso estudio. De hecho en la actualidad se cree que el uso del silicio nanoestructurado como un material para la optoelectrónica abrirá las puertas para una transferencia de información más rápida y con más altas densidades de integración. El entendimiento profundo de las propiedades de los distintos materiales ayudará al mejoramiento y desarrollo de dispositivos en los que los procesos físicos involucrados puedan ser controlados y modulados con gran precisión para promover su aplicación en ámbitos tecnológicos que permanecían prohibidos para el Silicio cristalino (c-Si).

Uno de los métodos cuánticos a *primeros principios* más exitosos para estudiar semiconductores es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). La DFT ha resultado ser una herramienta fundamental en el entendimiento de las propiedades del estado base de metales, semiconductores, y aislantes. La idea principal de la DFT es describir las interacciones en un sistema de fermiones a través de su densidad y no a través de sus funciones de onda de muchos cuerpos. En el formalismo de la DFT las energías de intercambio y de correlación se calculan a partir de modelos específicos, entre ellos el más utilizado es la aproximación de densidad local (LDA), en la cual se estima dicha energía a partir de un gas electrónico con densidad localmente constante.

En este estudio hemos realizado cálculos a *primeros principios* empleando la DFT dentro de la LDA, con la ayuda de pseudopotenciales y una expansión de ondas planas para la base del sistema electrónico dentro del código CASTEP. En primera instancia reproducimos los resultados más destacados de las propiedades del estado base para el c-Si. Seguimos con un modelo simple de PSi donde observamos concordancia de nuestros resultados con la

hipótesis de confinamiento cuántico de portadores. La tercera parte, y el objetivo principal de esta tesis, consiste en la inclusión de carga en los modelos de c-Si y PSi para observar los efectos que ésta tiene sobre las propiedades físicas del estado base, tales como estructura de bandas, densidad de estados, parte imaginaria de la función dieléctrica y espectro de absorción. Observamos que la naturaleza de la brecha en ambos materiales no se ve modificada por la carga adicionada. Además observamos la localización de los estados en los límites de las bandas de valencia y de conducción en los dos sistemas. Sin embargo, los efectos provocados por la carga aparecen significativamente más acentuados en el material poroso. Concluimos que la inclusión de carga en PSi puede traducirse en la promoción de los procesos de recombinación radiativa de pares e-h obteniendo una emisión luminiscente con mayor eficiencia. Más aún que la inyección de portadores en densidades distintas puede modular las emisiones luminiscentes.

Capítulo 1

Introducción

En el presente, la ciencia de los materiales ha asumido una posición clave para los nuevos desarrollos tecnológicos. Ésta representa el enlace entre la física, la química y la ingeniería y se extiende desde la ciencia básica en física y química en la escala atómica hasta aplicaciones de gran escala en la industria. Desde finales del siglo XX las dimensiones de los dispositivos semiconductores han ido disminuyendo drásticamente. Si las dimensiones de las estructuras se vuelven comparables a la longitud de onda de De Broglie de los electrones, aparecen nuevos efectos como el confinamiento cuántico. Un ejemplo de estos sistemas lo constituyen: los pozos cuánticos, alambres cuánticos y puntos cuánticos. Todos éstos sistemas se encuentran dentro de la escala de dimensiones nanométricas (o muy aproximadamente). El entendimiento y control de los procesos relacionados con las propiedades ópticas y electrónicas de estos sistemas nanoestructurados y de baja-dimensionalidad, son imprescindibles en el desarrollo y mejoramiento de la tecnología de la información en la que esta basada la vida moderna. Por esta razón, resulta crítica la capacidad de describir con precisión las propiedades de los materiales nanoestructurados, haciendo uso de acercamientos teóricos eficientes y fidedignos.

Para la fabricación de estas estructuras de escala nanométrica existen clásicamente dos grandes acercamientos. Por un lado está la disminución en la talla de los objetos existentes (e.g. dislocaciones) mejorando los procedimientos tecnológicos, este es el proceso descendente o *top-down* bien conocido en los dominios de la microelectrónica y de los microsistemas. El acercamiento *top-down* necesita de tecnologías de precisión como la nanolitografía. De manera alternativa se puede realizar el paso inverso al remover moléculas

de un material para que den forma a sistemas cada vez mas complejos, este es el acercamiento de montaje o *bottom-up*. Para el proceso de montaje, se puede partir de complejos controlados a escala nanométrica formados por sólo algunos átomos. Entre los métodos tecnológicos que permiten obtener este tipo de nanoestructuración se pueden citar: la compactación de polvos, la síntesis química y todos los tipos de depósito. La aplicabilidad de los materiales nanoestructurados abarca diferentes dominios científicos, como por ejemplo: los micro- nano-sistemas, la nanoelectrónica, la optoelectrónica, la nanoquímica y la nanobiología.

Hoy en día, el estudio de los diferentes materiales nanoestructurados se realiza utilizando la poderosa combinación de la teoría mecánico-cuántica y la simulación computacional. Ha habido mucho progreso en los acercamientos computacionales en el campo de la ciencia de los materiales durante las ultimas dos décadas. En particular la simulación computacional se ha vuelto una herramienta no solo importante, sino indispensable en el campo puesto que es un puente entre la teoría, que esta limitada a menudo por los modelos sobre-simplificados y los experimentos, que son limitados por los parámetros físicos.

Este trabajo esta basado en la Teoría del Funcional de la Densidad y el desarrollo computacional con su aplicación esencial a sistemas semiconductores nanoestructurados. La teoría juega un papel crucial no solo desde el punto de vista de la investigación fundamental, sino también, porque un conocimiento preciso de las propiedades electrónicas y ópticas derivadas de la estructura de bandas electrónicas en el estado base, representa un paso esencial para posteriores investigaciones en el terreno de las excitaciones electrónicas.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es uno de los acercamientos a primeros principios (*ab-initio*) mas usados en la ciencia computacional de los materiales. La DFT es, en principio, una formulación exacta para los sistemas de muchos electrones en el estado base -tales como posiciones de equilibrio, energía total, y momentos magnéticos como funcionales de la densidad.

En conjunto estos dos acercamientos son de gran importancia para la innovación, diseño y fabricación de materiales y dispositivos basados en la nano-tecnología con aplicaciones reales en la industria. Por ejemplo, los grandes avances en la microelectrónica se deben en mayor parte a las propiedades ópticas y electrónicas del silicio, permitiendo que todo un sistema electrónico

sea incluido en un solo chip. Por lo que los semiconductores juegan un papel importante en el desarrollo de esta industria. En esta tesis se hace un estudio detallado de las propiedades ópticas y electrónicas del silicio cristalino y silicio poroso con y sin inclusión de carga.

El trabajo esta formado por cinco capítulos. En el capítulo 2 se hace una descripción de las propiedades físicas del silicio cristalino y el silicio poroso. Por ser de carácter teórico, en el capítulo 3 desarrollamos en detalle el marco de la DFT. El capítulo 4 incluye una descripción del software utilizado para el cálculo numérico de las propiedades físicas para diferentes sistemas de silicio. En el capítulo 5 se muestran los resultados de estructura de bandas, densidad de estados, parte imaginaria de la función dieléctrica y espectro de absorción para sistemas de silicio cristalino y silicio poroso con y sin inyección de carga. Finalmente se presentan las conclusiones.

Capítulo 2

Silicio

Los semiconductores son la piedra angular en la era de la electrónica la cual dio inicio con la invención del primer transistor en 1947. Tanto los transistores como los diodos constituyen la base de la microelectrónica y de la optoelectrónica actuales, las cuales han dado lugar a un gran número de desarrollos tecnológicos cuyas aplicaciones van desde el diseño y optimización de procesos científicos e industriales hasta aspectos que facilitan la vida diaria. Por ejemplo: aceleradores de partículas, instrumentos de resonancia magnética, robótica, telecomunicaciones, etc. Hoy en día, son sin duda indispensables en el desarrollo de la nanoelectrónica. La realización de todos estos dispositivos ha sido posible, principalmente, gracias a una de las características más importantes de los semiconductores, en los cuales se puede almacenar o transportar el número de portadores de carga que se desee. Este número de portadores puede ser controlado por diferentes efectos tales como la temperatura, mediante técnicas de dopaje o por efectos de campo, contrariamente a los metales donde la densidad de portadores en la banda de conducción es elevada a temperatura ambiente (alrededor de $10^{22}cm^{-3}$).

El semiconductor más conocido es sin duda el silicio (Si), junto a el germanio (Ge), son el prototipo de una larga clase de semiconductores con estructuras cristalinas similares. El más utilizado en la microelectrónica es el silicio descubierto en 1824 por J. J. Berzelius.

El Si constituye uno de los principales elementos en el barro, los suelos y las rocas, en forma de feldespato, de anfíbol, de piroxenos y de piedras semipreciosas. El 28.2% (aprox.) de la corteza de nuestro planeta esta compuesta de este mineral. La Fig.2.1 nos muestra un ejemplo del mineral de Si de alta pureza. De hecho el Si es casi tan abundante como el oxígeno y hoy en día,

se encuentra en la mayoría de las cosas que utiliza el hombre.



Figura 2.1: Silicato en bruto.

La estructura cristalina del Si es la misma que la del diamante, como se muestra en la Fig.2.2. En esta estructura cada átomo está rodeado por cuatro primeros vecinos formando un tetraedro. La red de tipo diamante consiste en dos redes de Bravais cúbicas centradas en la cara (fcc), interpenetradas. Asociados con cada sitio de la red hay dos átomos que están desplazados entre sí, por un cuarto de la diagonal del cuerpo de la red a lo largo de la dirección [111]. El volumen generado por los vectores primitivos (abajo a la izquierda en la Fig.2.4) donde están contenidos los dos átomos definen la unidad, conocida como la celda primitiva, que se repite en cada sitio de la red. El grupo de simetría es O_h^7 ($Fd\bar{3}m$ en notación internacional)[1, 2]. La constante de red es 0.5431 nm.

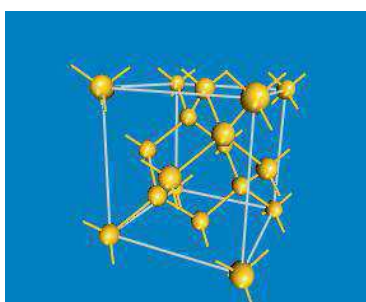


Figura 2.2: Enlace tetraédrico de la red de diamante

2.1. Estructura de Bandas

La estructura de bandas de los sólidos depende no solo de la estructura cristalina sino también de la especie atómica, el enlace entre los átomos que la componen y la longitud de estos enlaces. Estas características afectan significativamente la estructura de bandas entre los distintos materiales, aún siendo miembros de un mismo grupo con la misma estructura cristalina, por ejemplo el Si y el Ge. El Cuadro 2.1 muestra las diferencias entre algunas de las propiedades físicas de estos dos elementos.

Nombre	Propiedad	Si	Ge	Unidades
Constante de red	a	0.5431	0.5658	nm
Densidad	ρ	2.239	5.323	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Brecha de energía a 300 K	E_g	1.12	0.66	eV
Brecha de energía a 0 K	E_g	1.17	0.74	eV
Mín. de la banda de conducción	E_c^{min}	X	L	
Masa longitudinal del electrón	m_L	0.916	1.64	
Masa transversal del electrón	m_T	0.19	0.092	

Cuadro 2.1: Propiedades físicas del Si comparadas con las del Ge [45].

La propiedad que distingue a los semiconductores de otros materiales se basa, principalmente, en el comportamiento de sus electrones. En particular se distingue la existencia de una brecha (la diferencia de energía entre el mínimo de la banda de conducción (BC) y el máximo de la banda de valencia (BV)) en su espectro de excitación electrónica. El Si presenta una brecha de energía de tipo indirecta debido a que es necesario un cambio de vector de onda para que ocurra una transición electrónica entre los dos extremos. La BV exhibe un máximo en el punto Γ de la zona de Brillouin, sin embargo el mínimo absoluto de la BC se ubica lejos de los puntos de alta simetría cerca del punto X en las direcciones $\langle 001 \rangle$, como se aprecia en la Fig.2.3. El valor mínimo de la brecha de energía se encuentra cerca del infrarrojo para el Si (1.13 eV de resultados experimentales [3]).

En un semiconductor de brecha de energía indirecta, un fotón no puede excitar a un electrón (e) desde la BV a la BC (proceso de absorción) por sí solo, la transición electrónica necesita la intervención de vibraciones térmicas de la red cristalina (fonones) para que el principio de conservación

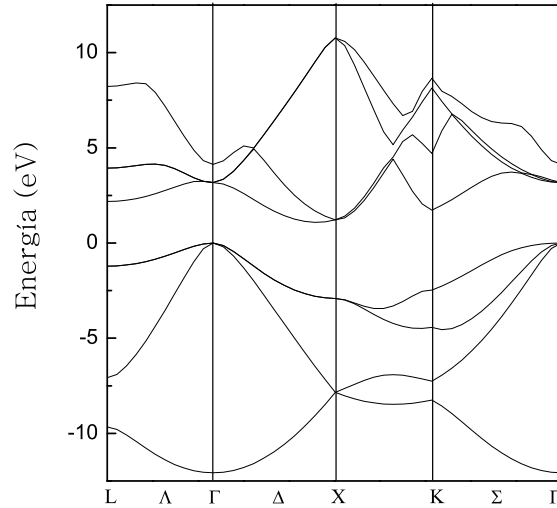


Figura 2.3: Estructura de Bandas de c-Si calculada por pseudopotenciales ab-initio dentro de la DFT-LDA.

de la cantidad de movimiento sea respetado. Lo mismo sucede en el proceso inverso (emisión) donde un electrón en la BC se recombina con un hueco (h) en la BV (se dice que el par sufre una recombinación radiativa). En el Si una par e-h puede recombinarse radiativamente solo por transiciones asistidas por fonones. Puesto que la probabilidad de estas transiciones es menor que la de los procesos no-radiativos en competencia, estos materiales no son emisores eficientes. Para el Si a temperatura ambiente, el tiempo de vida de recombinación radiativa es del orden de milisegundos, comparado con el corto tiempo de recombinación radiativa, que es típicamente del orden de nanosegundos.

La zona de Brillouin (zB) en una red fcc (ver Fig.2.4) es altamente simétrica bajo operaciones de rotación y reflexión (las *operaciones de simetría de la zona de Brillouin*). La simetría en la zB resulta de la simetría de la red directa y por ende está relacionada con la simetría del cristal.

En particular, uno de los efectos en la estructura de bandas electrónica debido a estas simetrías se puede visualizar de la siguiente forma. Si dos vectores de onda k y k' en la zB pueden ser transformados entre si bajo una operación de simetría de esta zona, entonces las energías electrónica en estos

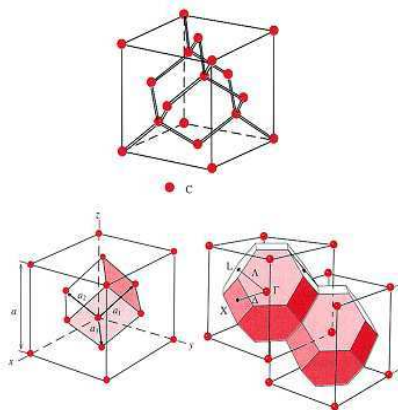


Figura 2.4: zona de Brillouin de una red fcc, de [1]

vectores de onda deben ser idénticas. Los puntos y ejes en el espacio recíproco que se transforman entre si mediante operaciones de simetría se dice que son *equivalentes*. En la BC el Si tiene seis mínimos relacionados por simetría en las direcciones $\langle 100 \rangle$, cada uno de estos mínimos da lugar a un valle en la BC. Las superficies de energía constante cerca de los mínimos de la BC son elipsoides extendidos en las direcciones $\langle 100 \rangle$ (ver Fig.2.5). Para cada valle se puede usar una aproximación parabólica. Estas consideraciones de simetría conllevan a masas efectivas muy distintas para el electrón, una para la dirección longitudinal (x) y la otra para las direcciones transversales (y y z), ver Cuadro 2.1.

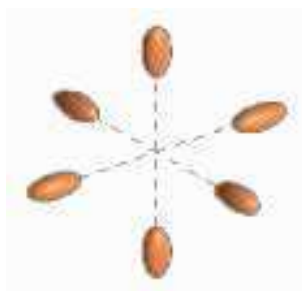


Figura 2.5: Equicinéticas para el Si en los seis valles equivalentes X en la BC. La masa efectiva depende de la dirección.

La descripción anterior incluye propiedades electrónicas y ópticas del Si en bulto. Las propiedades electrónicas son las que han hecho del Si el material líder en la industria electrónica pues le confieren una alta funcionalidad. Su brecha energética es ideal para operar a temperatura ambiente, y su óxido (SiO_2) permite una flexibilidad de procesamiento tal que se pueden colocar más de 10^8 transistores en un solo chip. Aunado a esto, se encuentran las técnicas de crecimiento altamente sofisticadas con las que pueden crearse cristales de Si casi perfectos en forma de lingotes de 30 cm de diámetro. Los niveles de integración alcanzados por la industria microelectrónica del Si en la escala nanométrica han permitido que todo un sistema electrónico sea incluido en un solo chip. Esto deja increíbles capacidades de procesamiento y una ejecución de alta velocidad en los dispositivos. Sin embargo, todos los dispositivos transistores y electrónicos tienen que transmitir información en escalas de longitud que son muy largas comparadas con la escala nanométrica. Por ejemplo, longitudes de 15 km en un solo chip son comunes hoy en día. Este grado de interconexión es suficiente para causar retardos significativos en la propagación, sobrecalentamientos y latencia de información. Superar este cuello de botella de interconexión es una de las principales motivaciones para la microfotónica del presente basada en Si. La microfotónica intenta combinar componentes electrónicos y fotónicos en un solo chip de Si. El reemplazo de interconectores eléctricos por ópticos tiene potencialidades de sumo interés, tales como ejecución de mayor velocidad e inmunidad a la interferencia de señales.

2.2. Silicio Poroso

Desde su descubrimiento en 1956, hecho por Uhlir [4] mientras realizaba experimentos de electropulido en obleas de silicio usando un electrolito que contenía ácido fluorhídrico (HF), el silicio poroso (PSi) ha sido objeto de un gran interés tecnológico. En particular, su gran superficie específica le confiere al PSi una fuerte reactividad química en un ambiente donde se facilita su oxidación. Debido a esto, en 1981 fue posible realizar el proceso FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon). Esta técnica permite obtener capas aislantes dieléctricas por oxidación completa de la capa porosa.

En 1990, Canham [5] descubrió la fotoluminiscencia a temperatura ambiente del PSi (ver Fig.2.6). Es esta propiedad la que ha provocado el mayor interés dentro de la comunidad científica dando lugar a diferentes proyectos

de investigación, a partir de los cuales se han publicado un sinnúmero de artículos, con la finalidad de caracterizar la estructura del PSi [6], así como la estabilidad y el origen de la luminiscencia [7] [8]. Sin embargo, pronto se observó que el PSi es un material muy frágil y altamente reactivo de modo que muchas de sus propiedades son dependientes de la edad e inestables. En los últimos años, ha habido un gran progreso en términos del mejoramiento de la estabilidad y la eficiencia del sustrato.

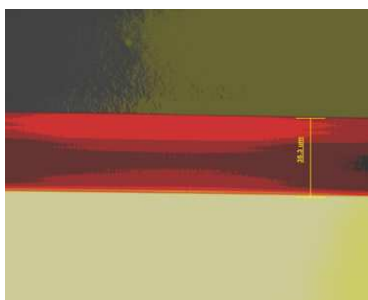


Figura 2.6: Luminiscencia de una capa de PSi (en rojo) al ser iluminada por una lámpara de halógeno de un microscopio óptico, a temperatura ambiente.

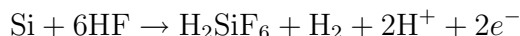
El PSi es un material nanoestructurado. Los principales métodos para obtener nanoestructuras de Si son [1], [9]: implantación de matrices huéspedes por iones de Si, depósito químico en fase de vapor de capas de óxido no-estequiométrico SiO_x ($1 < x < 2$) alzado por plasma (PECVD), pulverización reactiva (*sputtering*) de un sustrato de Si bajo una atmósfera oxidante para formar una capa de sub-óxido, ablación láser de un sustrato de Si, ataque de un sustrato de Si por impulsos eléctricos (proceso *Sparc*), epitaxia por haces moleculares (MBE), técnicas de anodización electroquímica, etc.

2.2.1. Síntesis de Silicio Poroso

El silicio poroso puede obtenerse mediante la técnica de anodización electroquímica que es la que comúnmente se usa en los laboratorios de investigación avanzada debido que permite la obtención de altas porosidades, adecuadas para la emisión luminiscente, a un bajo costo. Además de ser un método simple y eficaz para obtener Si nanoestructurado.

Hasta ahora el mecanismo de disolución de silicio en solución de HF sigue siendo sujeto de discusión. El modelo más aceptado es el propuesto por Lehman y Gösele [10]. A continuación se describe este modelo.

Polarización anódica.



La superficie del Si inmersa en la solución de ácido fluorhídrico es saturada inicialmente con hidrógeno donde los enlaces Si-H son polarizados ligeramente. La superficie permanece inerte al ataque de iones de fluor F^- en ausencia de corriente. Se inyecta un hueco desde el ánodo, éste polariza aún más el enlace Si-H y hace posible la sustitución del enlace frágil por uno de Si-F. Esto polariza al enlace Si-H adyacente y permite que tome lugar un segundo ataque por un ion de fluor liberando una molécula de hidrógeno H_2 con la inyección de un electrón al sustrato. Como los enlaces Si-F están mas fuertemente polarizados que los enlaces Si-Si una molécula SiF_4 es liberada después de un ataque a los enlaces Si-Si dejando una nueva superficie saturada con átomos de H. Este proceso se muestra esquemáticamente en la siguiente figura.

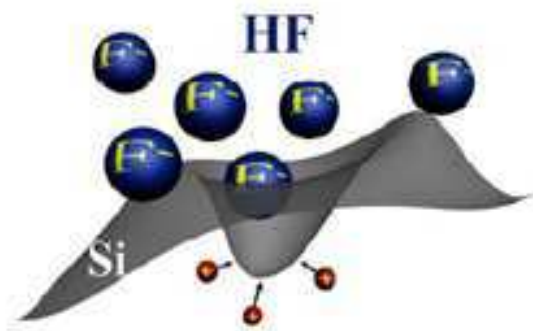


Figura 2.7: Formación de un poro por el proceso de anodización electroquímica

La incorporación del hidrógeno en el Si durante la anodización electroquímica ha sido considerado como uno de los más significativos entre los factores que tienen una influencia sobre la nucleación y la propagación de poros como son la composición del electrolito, el potencial o corriente anódica, la celda de anodización, etc. El producto final y estable para el Si en HF es H_2SiF_6 o alguna de sus formas ionizadas. Esto significa que durante la formación de poros sólo dos de los cuatro electrones disponibles del Si participan en la transferencia de carga interfacial mientras que los dos restantes experimentan la liberación corrosiva de hidrógeno. Para que ocurra la forma-

ción electroquímica de poros hay algunos requerimientos básicos que tienen que satisfacerse [11].

- Los huecos deben ser suministrados por el Si, y estar disponibles en la superficie.
- Puesto que las paredes de los poros tienen que estar pasivadas, las puntas de los poros deben estar activas para la reacción de disolución.
- La densidad de corriente debe ser menor que el valor crítico para electropulido.

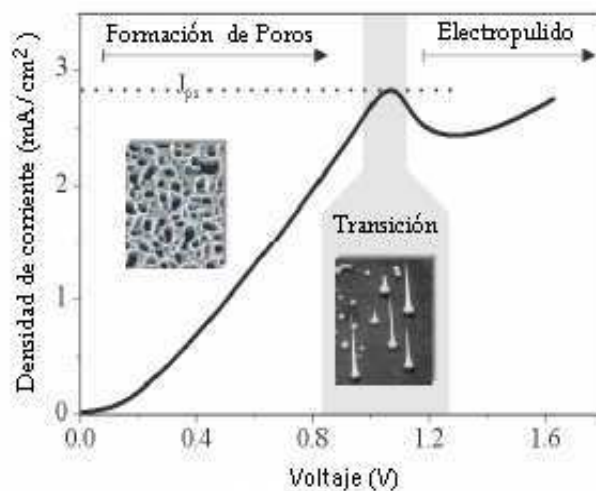


Figura 2.8: Curva i - V característica de la anodización electroquímica de c-Si.

Del último punto cabe mencionar los tres regímenes de la anodización electroquímica. Primero es necesario dar las características I-V de la unión semiconductor-electrolito. Estas características dependen de la naturaleza del sustrato semiconductor al igual que de las especies iónica y molecular presentes dentro del electrolito. La densidad de corriente de un electrodo semiconductor está limitada por la reacción cinética en la interfase semiconductor-electrolito o por la difusión de los portadores de carga provenientes del electrodo o del electrolito.

Las características I-V típicas del PSi se presentan en la Fig.(2.8). Existen tres zonas para el proceso de anodización: la zona de formación de poros,

la zona de electropulido y la zona de transición. El proceso de formación de poros tiene lugar para los voltajes $0 < V < V_{ps}$, V_{ps} es el voltaje que corresponde a un pico de densidad de corriente J_{ps} , comúnmente llamado pico de electropulido. La densidad de corriente depende principalmente de la composición del electrolito y débilmente del sustrato.

La técnica de anodización electroquímica permite así obtener capas de PSi donde las nanoestructuras sólidas tipo esponja y los nano-poros están fuertemente interconectados Fig.2.9. Esta nueva estructura se conserva (en la mayoría de los casos) la cristalinidad del sustrato inicial la cual contiene cristalitos donde las dimensiones pueden variar de 1 a 100 nm.

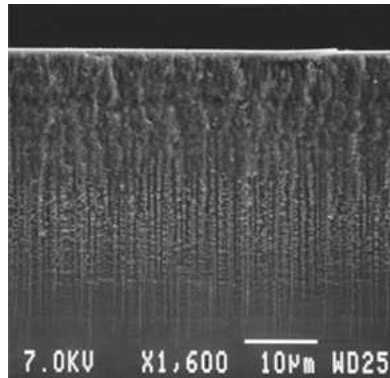


Figura 2.9: Imagen SEM de estructura de PSi después del ataque de silicio tipo-n con una pequeña capa de silicio tipo-p en la parte superior [12].

2.2.2. Propiedades Estructurales, Electrónicas y Ópticas

Uno de los esquemas que actualmente se ha aceptado es que la microestructura de silicio altamente poroso ($> 60\%$) puede ser caracterizada por diminutos alambres de Si (alambres cuánticos) en los que se preserva el orden cristalino [13]. La superficie de estos alambres aparece hidrogenada como consecuencia del proceso de ataque electroquímico en la solución de HF.

Se han propuesto numerosos modelos para explicar el origen de la fotoluminiscencia del PSi, incluyendo el confinamiento cuántico, ([5, 10, 14, 15, 16, 17]) estados superficiales, defectos en el óxido, y aún especies químicas específicas

(e.g. siloxenos, polisilano e hídridos). Sin embargo, muchos resultados experimentales ([7, 8, 18]) sugieren fuertemente que el origen de la luminiscencia debe remontarse a la existencia de alambres cuánticos en la estructura cristalina del PSi, lo cual refuerza la hipótesis que plantea que el ensanchamiento de la brecha de energía es debido al confinamiento cuántico, que mueve a la fotoluminiscencia al visible para tamaños de cristales por debajo de los 5 nm [19].

Una capa de PSi puede ser caracterizada por cuatro parámetros estructurales: espesor, porosidad, distribución de la talla de los nanocristales y la superficie específica. Parámetros que dependen de las condiciones de anodización (ver Cuadro (2.2)) y que pueden ser controlados y determinados experimentalmente con gran precisión.

Un incremento en... propicia que la	porosidad	razón de ataque	corriente crítica
concentración de HF	decrece	decrece	incrementa
densidad de corriente	incrementa	incrementa	-
tiempo de anodización	incrementa	casi constante	-
temperatura	-	-	incrementa
dopaje de la oblea (tipo- <i>p</i>)	decrece	incrementa	incrementa
dopaje de la oblea (tipo- <i>n</i>)	incrementa	incrementa	-

Cuadro 2.2: Efecto de los parametros de anodización en la formación de PSi [45].

Las propiedades ópticas del PSi han sido precisamente el punto clave en la promoción de este material para su aplicación en la fotónica. El proceso de tres partículas (electrón, hueco y fonón) descrito en la sección anterior, tiene para el Si una razón muy baja, alrededor de 10^2s^{-1} , y el tiempo de vida radiativo es del orden de milisegundos. La eficiencia de luminiscencia, definida como la razón del número de fotones emitidos al número de pares e-h excitados, es típicamente del orden de $10^{-4} - 10^{-5}$ en Si en bulto; para un semiconductor directo puede ser del orden de 10^{-1} . Actualmente se han hecho muchos esfuerzos para hacer del Si un emisor mas eficiente al fabricar Si en forma de cristalitas de tamaño nanométrico conocidos como nanocristales [20].

La luminiscencia del PSi ofrece un gran número de posibles aplicaciones dentro del dominio de la optoelectrónica que permanecían imposibilitadas para el Si en bulto a causa de la brecha de energía indirecta. Por ejemplo, la electroluminiscencia, puesta en evidencia por Halimaoui [21], donde la

oxidación anódica de silicio poroso ha abierto la posibilidad de realizar los LEDs (Light Emitting Diode) integrados sobre Si. Desafortunadamente los diodos electroluminiscentes realizados a partir de PSi no presentan una buena estabilidad temporal, lo que limita fuertemente su utilización.

El cambio del índice óptico en función de la porosidad ha hecho posible la realización de guías de onda y de espejos de Bragg integrados. Además es legítimamente posible la realización de cristales fotónicos de una morfología macroporosa.

Más aún, el PSi ha encontrado aplicaciones en el dominio de la fotovoltaica. La conservación de la dirección cristalográfica del substrato inicial en la nanoestructura del PSi permite la utilización de éste material como semilla para el desarrollo epitaxial del silicio en la industria fotovoltaica. Por otro lado, el PSi ofrece propiedades interesantes como capa anti-reflejante, mejorando así la eficacia de la conversión energética fotovoltaica.

2.2.3. Confinamiento Cuántico

Una de las teorías más aceptadas por la comunidad científica para la interpretación de la luminiscencia del PSi es la del confinamiento cuántico. Diferentes resultados experimentales tales como la caracterización estructural y la reducción progresiva en el tamaño de la nanoestructura, entre otros, dan soporte a esta hipótesis. A éstos deben sumarse los resultados fenomenológicos como el ensanchamiento de la brecha energética observado en el espectro de absorción, la dependencia de la energía de fotoluminiscencia en el tamaño de la estructura, o el corrimiento al azul en la luminiscencia de muestras de PSi después de un nuevo ataque en solución de HF, etc. Por esta razón introducimos una esquematización del confinamiento cuántico sobre portadores.

Los efectos cuánticos aparecen en las estructuras donde las tallas geométricas son comparables con la longitud de onda de de Broglie del electrón. Si el movimiento de los portadores no se limita más que en una sola dirección (en z por ejemplo) dejando movimiento libre en las otras dos direcciones (x y y), se habla entonces de un *gas electrónico bidimensional* (GE2D). El confinamiento en dos direcciones (digamos y y z) con movimiento libre en la dirección x nos deja ante un *gas electrónico unidimensional* (GE1D). Por último, si los portadores son confinados en las tres direcciones al mismo tiempo (x , y , z), se trata de un *gas electrónico cero-dimensional* (GE0D).

En nanoelectrónica existe una jerarquía de las estructuras cuánticas en las cuales los portadores son confinados en una o mas dimensiones: los pozos cuánticos, los alambres cuánticos y los puntos cuánticos, en orden descendente de 2 a 0 dimensiones respectivamente.

Pozo cuántico. El acercamiento más simple para modelar un pozo cuántico es el de considerar una barrera de potencial de altura infinita.

Para una partícula libre con masa efectiva m^* confinada espacialmente en un cristal por barreras impenetrables en la dirección z , los vectores de onda k_z de las ondas de Bloch están dadas por

$$k_{zn} = 2\pi/\lambda_n = n\pi/d_z, \quad n = 1, 2, 3... \quad (2.1)$$

Esto permite determinar los niveles de energía que un electrón puede ocupar a lo largo de la dirección z . El resultado es un conjunto discreto de niveles de energía E_n dados por

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{d_z} \right)^2, \quad n \in N \quad (2.2)$$

y la energía de su estado base es incrementada por un monto ΔE relativo al caso no-confinado:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_{z1}}{2m^*} = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left(\frac{\pi^2}{d_z^2} \right) \quad (2.3)$$

Este incremento en la energía es referido como la energía de confinamiento de la partícula, es una consecuencia del principio de incertidumbre. Cuando la partícula es confinada en un distancia d_z la incertidumbre en la componente z de su momento se incrementa por un monto del orden de \hbar/d_z . El correspondiente incremento en la energía cinética de la partícula está dado por la Ec.(2.3). Debido a esto este efecto es conocido también como *confinamiento cuántico*.

Suponiendo que la masa efectiva es la misma en cualquiera de las direcciones cristalográficas, en este caso, la energía total del electrón es la suma de la energía cuantificada y de la energía cinética de los electrones en el plano (x, y) :

$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) \quad (2.4)$$

Alambre cuántico. El alambre cuántico se puede construir a partir de juntar pozos cuánticos añadiendo el confinamiento suplementario en la dirección perpendicular a la del confinamiento inicial. En este caso, el movimiento de los electrones es limitado en dos direcciones y libre en la tercera. La descripción del alambre cuántico se basa en el confinamiento de un GE2D que se encuentra en un alambre cuadrado hueco infinito (un pozo cuadrado sin fondo). El resultado para la energía total de un electrón en el alambre cuántico queda descrito por la suma de la energía cuantificada y de la energía cinética debida al movimiento libre en la dirección x .

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left[\left(\frac{n_y}{d_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{d_z} \right)^2 \right] + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} \quad (2.5)$$

donde n_i y d_i son respectivamente el número cuántico y el largo de la barrera de potencial para las direcciones correspondientes.

Puntos cuánticos. En un punto cuántico (también referidos como nanocristales) el movimiento de los electrones es confinado en las tres direcciones x , y , y z . En el caso más simple el punto cuántico se puede obtener a partir del confinamiento de un GE1D ideal que se encuentra en un alambre cuadrado infinito. Después de la solución por separación de variables de la ecuación de Schrödinger en las tres direcciones del espacio, se suman las tres energías encontradas. La energía total es de la siguiente forma:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left[\left(\frac{n_x}{d_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{d_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{d_z} \right)^2 \right] \quad (2.6)$$

El gran interés en confinar los electrones en dispositivos ópticos basados en pozos, alambres o puntos cuánticos radica esencialmente en dos efectos. Por un lado, el confinamiento de electrones y huecos incrementa la energía de la transición óptica de menor energía de la BV a la BC, respecto a la del material en bulto. Esto permite variar la brecha de energía de forma efectiva, y por lo tanto sintonizar el color de la luz emitida. Por otro lado, al limitar espacialmente el movimiento de los electrones a 2, 1 ó 0 dimensiones, se favorecen fuertemente los procesos de recombinación radiativos.

Este trabajo esta dirigido al entendimiento de las propiedades ópticas y electrónicas de un nanosistema formado por P_{Si} con diferentes grados de porosidad, saturado con hidrógeno apoyándonos en los reportes existentes

([13],[22],[23],[24]), para después plantear el problema del sistema bajo la influencia de inyección de portadores de carga y las consecuencias que esto trae en las propiedades antes mencionadas. Entre la comunidad existe concordancia en lo que se refiere a la amplia aplicabilidad de los diferentes acercamientos teóricos a primeros principios (Amarre Fuerte, Dinámica Molecular, GW, entre otros), para resolver problemas que involucran sistemas cada vez mas apegados a los reales. De entre estos métodos los de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) son los más ampliamente usados en la ciencia computacional de materia condensada del presente, y es la que adoptamos en el presente trabajo. Esta teoría se desarrollara en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

Marco Teórico

El objeto de estudio del presente trabajo es un sólido, así que estaremos tratando con el problema de muchos cuerpos. Al escribir la energía potencial del sistema, tendremos entonces, que tomar en cuenta las interacciones existentes entre los electrones, los iones, y la de los electrones con los iones. Sabemos que la energía potencial de algún i -ésimo electrón en el campo del algún α -ésimo núcleo es $-Z/|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$, la energía potencial mutua del i -ésimo y j -ésimo electrones, debido a su interacción Coulombica electrostática, es $1/r_{ij}$ y la análoga entre el α -ésimo y β -ésimo iones es $ZZ/|R_{\alpha\beta}|$. Al sumar el primero sobre todos los electrones e iones; el segundo sobre todos los pares de electrones, y al último sobre todos los pares de iones, vemos que la energía potencial total del sistema es

$$v(r, \mathbf{R}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^I \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum'_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum'_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.1)$$

Donde \sum' indica sumas dobles sobre i, j y α, β en cada caso. Al escribir lo anterior, y en todo lo subsecuente se utilizan unidades atómicas donde \hbar ($\hbar=h/2\pi$), h la constante de Planck, e, m la carga y masa del electrón, respectivamente y $4\pi\epsilon_0$, ϵ_0 la permitividad del vacío, todos estos valores se toman como unitarios. La unidad de longitud es 0.529\AA y la unidad de energía es 27.211 eV .

La ecuación que describe este sistema cuántico es la ecuación de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

donde E es la energía del sistema. La función de onda Ψ que describe el problema de muchos cuerpos para el estado sólido es una función de las

coordenadas de los núcleos α y los electrones i , \mathbf{R}_α y r_i respectivamente; r_i denota la posición y el espín del i -ésimo electrón. El operador hamiltoniano es, entonces

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^I \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + v(r, \mathbf{R}) \quad (3.3)$$

que puede escribirse en términos de operadores como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{\mathcal{T}}_n + \hat{\mathcal{V}}_{e-e} + \hat{\mathcal{V}}_{e-n} + \hat{\mathcal{V}}_{n-n} \quad (3.4)$$

La principal dificultad con la solución de la Ec.(3.2) es la presencia de los términos de interacción iónica $\hat{\mathcal{V}}_{n-n}$ y electrónica $\hat{\mathcal{V}}_{e-e}$ en $\hat{\mathcal{H}}$. Si estos términos estuviesen ausentes la ecuación se reduciría para obtener N ecuaciones separadas de tipo hidrogénico que pueden resolverse de forma analítica. Sin embargo, cuando se trata de un sólido, cualquier solución analítica a la Ec.(3.2) está fuera de cuestión. Consecuentemente debe resolverse mediante métodos numéricos. De tal forma que, cuando se trata con sistemas de átomos, aún si adoptáramos la conocida aproximación de un-electrón sería insuficiente puesto que no solo tenemos un número grande de electrones sino que también tenemos un gran número de centros de fuerza (iones) cuyas interacciones relativas entre ellos dan origen a importantes efectos que no pueden ser despreciados, de manera que estamos virtualmente obligados a realizar otras aproximaciones.

3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer (1925) toma en cuenta no solo la diferencia de masa entre los iones y los electrones donde se considera a los electrones de valencia moviéndose en una red de núcleos iónicos, sino que también, aún cuando los iones mantienen una vibración constante, toma en cuenta que la velocidad de estos es muy pequeña en comparación a la velocidad de los electrones en el sólido. Utilizando este hecho se puede suponer que los electrones responden instantáneamente al movimiento de los núcleos y considerar que la función de onda de los electrones $\Psi(r, \mathbf{R})$ es modulada por una función $\chi(\mathbf{R})$ cuya amplitud depende solo de los núcleos. Esto da una función de onda total,

$$\Psi_T(r, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\Psi(r, \mathbf{R}) \quad (3.5)$$

Usando el Hamiltoniano de la Ec.(3.3) se puede reescribir la ecuación de Schrödinger como,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}\chi(\mathbf{R})\Psi(r, \mathbf{R}) &= E_e\chi(\mathbf{R})\Psi(r, \mathbf{R}) + \Psi(r, \mathbf{R})(\hat{\mathcal{T}}_n + \hat{\mathcal{V}}_{n-n})\chi(\mathbf{R}) \quad (3.6) \\ &- \sum_{\alpha}^I \frac{1}{2M_{\alpha}} [\chi(\mathbf{R})\nabla_{\alpha}^2\Psi(r, \mathbf{R}) + 2\nabla_{\alpha}\Psi(r, \mathbf{R}) \cdot \nabla_{\alpha}\chi(\mathbf{R})] \end{aligned}$$

donde

$$E_e\Psi(r, \mathbf{R}) = [\hat{\mathcal{T}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{e-e} + \hat{\mathcal{V}}_{e-n}]\Psi(r, \mathbf{R}). \quad (3.7)$$

Al multiplicar la Ec.(3.6) por $\Psi^*(r, \mathbf{R})$ e integrando sobre r (lo que quiere decir integrar sobre \mathbf{r} y sumar sobre todos los espines) da,

$$\begin{aligned} E\chi(\mathbf{R}) &= (\hat{\mathcal{T}}_{n-n} + \hat{\mathcal{V}}_{n-n} + E_e)\chi(\mathbf{R}) + W(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (3.8) \\ &- \sum_{\alpha}^I \frac{1}{M_{\alpha}} \int \Psi^*(r, \mathbf{R})\nabla_{\alpha}\Psi(r, \mathbf{R})dr \cdot \nabla_{\alpha}\chi(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

donde

$$W(\mathbf{R}) = - \sum_{\alpha}^I \frac{1}{2M_{\alpha}} \int \Psi^*(r, \mathbf{R})\nabla_{\alpha}^2\Psi(r, \mathbf{R})dr. \quad (3.9)$$

El último término en la Ec.(3.8) se anula cuando $\Psi(r, \mathbf{R})$ es real lo que significa un estado base no-degenerado y de otra manera una perturbación pequeña. El término $W(\mathbf{R})$ es por lo general despreciable y por eso no se toma en cuenta en la Ec.(3.8). De esta manera se obtiene el desacoplamiento de los movimientos de los electrones e iones y permite que la eigen-ecuación (Ec.(3.7)) pueda resolverse por separado. Así que al resolver la Ec.(3.2), la función de onda Ψ será determinada en principio como una función de las coordenadas electrónicas espaciales y de espín, obteniendo la energía que corresponde al estado base, como deseamos hacerlo.

3.2. El Método de Hartree-Fock

Al tratar con el problema de muchos electrones, las ecuaciones de Hartree, de acuerdo con un principio variacional (que utilizaremos en las siguientes

secciones y que dan solidez a las teoría desarrollada por Hohenberg y Kohn en la DFT) dan las mejores funciones de un-electrón para ser usadas como funciones de onda de productos simples para el estado base. Esto no ocurre cuando se utiliza una función de tipo determinante. Al aplicar el principio variacional usando una función de onda determinante resulta en ecuaciones para las funciones de un-electrón que son similares a las de Hartree pero que contienen un término adicional - el término de 'intercambio'. Estas ecuaciones son llamadas ecuaciones de Fock, o Hartree-Fock [25].

Ahora en el problema de muchos cuerpos obtendremos ecuaciones análogas donde surgirán los términos adicionales en la energía al usar la función de onda $\Psi(r)$ como un producto de N funciones de onda de un-electrón u orbitales de espín $\psi_i(r_i)$. Esta función es antisimétrica, como se requiere y una forma conveniente de expresar el producto anti-simétrico de funciones de onda de un-electrón es en la forma de un determinante de Slater (1929),

$$\Psi_{\text{HF}}(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

Esto hace claro que Ψ es antisimétrica en las coordenadas electrónicas pues al intercambiar dos columnas del determinante, i.e. cualquier par de orbitales de espín, esto cambiara a $\Psi(r)$ por un factor de -1. El principio de Pauli se sigue inmediatamente, pues si, dos de las funciones ψ_i son las mismas, entonces dos columnas del determinante serán las mismas y su valor sera idénticamente cero, $\Psi(r) = 0$. El valor de expectación de la energía de la Ec.(3.7) cuando la función de onda es Ψ_{HF} es,

$$E_{\text{HF}} = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.11)$$

donde

$$H_i = \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^I \frac{Z_\alpha}{|r_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right] \psi_i(r) dr \quad (3.12)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \psi_i(r_1) \psi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.13)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(r_1) \psi_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.14)$$

Igual que antes utilizando la notación corta de los operadores y los valores de expectación podemos expresar la integral de un electrón de la siguiente forma

$$H_i = \langle i | \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{e-n} | i \rangle \quad (3.15)$$

De manera similar las integrales J_{ij} y K_{ij} conocidas como integrales de Coulomb e integrales de intercambio son expresadas por

$$J_{ij} = \langle ij | \hat{\mathcal{V}}_{e-e} | ij \rangle \quad (3.16)$$

y

$$K_{ij} = \langle ij | \hat{\mathcal{V}}_{e-e} | ji \rangle \quad (3.17)$$

Las integrales de cuatro centros no-locales para J_{ij} y K_{ij} describen respectivamente la repulsión electrón-electrón y una componente de intercambio que representa los efectos de la correlación de espín. No es necesario excluir el caso $i = j$ en la suma electrónica de la Ec.(3.11), puesto que $J_{ii} = K_{ii}$. La minimización de la Ec.(3.11), sujeta a la condición de ortogonalidad $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, da las ecuaciones de Hartree-Fock,

$$\hat{\mathcal{F}} \psi_i(r) = \sum_{j=i}^N \epsilon_{ij} \psi_j(r) \quad (3.18)$$

donde $\hat{\mathcal{F}}$ es el operador de Fock dado por,

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{h} + \hat{j} - \hat{k} \quad (3.19)$$

con $\langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = H_i$,

$$\hat{j} f(r_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(r_2) \psi_k(r_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dr_2 f(r_1) \quad (3.20)$$

y

$$\hat{k} f(r_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(r_2) f(r_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dr_2 \psi_k(r_1) \quad (3.21)$$

donde $f(r)$ es una función arbitraria. La matriz ϵ en la Ec.(3.18) esta compuesta por multiplicadores de Lagrange del proceso de minimización. Los elementos diagonales están dados por

$$\epsilon_i \equiv \epsilon_{ii} = \langle \psi_i | \hat{\mathcal{F}} | \psi_i \rangle = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.22)$$

que después de sumar y comparar con la Ec.(3.11) da,

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (3.23)$$

El enfoque arriba descrito constituye el *método irrestricto de Hartree-Fock de centro-abierto* (UHF), pues toma en cuenta orbitales moleculares con espines α y β con coordenadas espaciales diferentes aún entre un sólo "par" de electrones. De esta manera el método UHF incluye los efectos de correlación entre las posiciones de los electrones con espines paralelos, debidos al principio de exclusión de Pauli, contenido en el uso de la función de onda de tipo determinante. Sin embargo la principal insuficiencia del método de Hartree-Fock es que predice una densidad de estados nula en el nivel de energía de Fermi cuando se aplica a un gas electrónico homogéneo. Esta insuficiencia es debida al hecho de que los efectos de la correlación-electrónica de origen Coulombico no se incluyen en el método. La energía de correlación puede definirse, sin referencia al espín electrónico, como sigue [25]:

la energía de correlación es la energía total, calculada con una admisión propia para las correlaciones de Coulomb, menos la energía de Hartree-Fock.

La energía de correlación es por mucho, más difícil de calcular que cualquier otro de los términos de energía. Sin embargo para el caso de un gas homogéneo de electrones (y por ende, una buena aproximación, para los electrones de valencia en sólidos de diferentes grupos) se han desarrollado métodos más ó menos exitosos, y existe concordancia suficiente entre varios resultados para confiar en la magnitud de la energía de correlación. Aparte de los métodos desarrollados por Hartree, y Hartree-Fock para determinar la energía de electrones en sólidos, existe una propuesta verdaderamente exitosa, obtenida por W. Kohn e I. J. Sham haciendo uso del formalismo desarrollado por P. Hohenberg y W. Kohn en 1964 [26], como veremos en una sección más

adelante, donde se obtiene un conjunto de ecuaciones auto-consistentes ([27] Ecs. (2.8) (2.22)) que son análogas a las ecuaciones convencionales de Hartree y Hartree-Fock, y, aunque incluyen efectos de intercambio y correlación (de manera aproximada), no son más difíciles de resolver.

3.3. Principio Variacional

El principio variacional establece que el valor de una integral del tipo Ec.(3.11) con una función Ψ de prueba es una cota superior para la energía del estado base E_0 . En otras palabras puesto que cada medida particular de la energía da uno de los eigenvalores de $\hat{\mathcal{H}}$, entonces tenemos que $E[\Psi] \geq E_0$.

Una aproximación de Ψ se construye de una suma de funciones base que forman un subespacio del espacio de Hilbert $\{\phi_1, \dots, \phi_M\}$,

$$\Psi_0 \approx \Psi_{app} = \sum_i^M c_i \phi_i(r). \quad (3.24)$$

El valor de expectación de la energía total se estima como,

$$E \approx E_{app} = \frac{\langle \Psi_{app} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{app} \rangle}{\langle \Psi_{app} | \Psi_{app} \rangle} = \frac{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j S_{ij}} \quad (3.25)$$

donde $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle$ y $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$, son los elementos de matriz Hamiltoniano y de traslape respectivamente. Para el estado base la derivada de E_{app} con c_i debe eliminarse implicando

$$\sum_{j=1}^M (H_{ij} - E_{app} S_{ij}) c_j = 0, \quad \text{para } i = 1, \dots, M. \quad (3.26)$$

Esta condición es equivalente a la eigenecuación

$$\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{c} = E_{app} \mathbf{c} \quad (3.27)$$

donde la matriz \mathbf{H} es el Hamiltoniano y \mathbf{S} es la matriz de traslape. El eigenvalor mas bajo de la Ec.(3.27) será mayor que o igual a la verdadera energía del estado base E_0 . E_{app} converge a E_0 al incrementar el número de funciones

base. Esto se conoce como el principio variacional de Rayleigh-Ritz (Kemble, 1932; MacDonald, 1933).

Así el principio variacional puede establecerse como sigue [28],

La energía E_{app} calculada de una función aproximada Ψ_{app} es una cota superior para la verdadera energía del estado base E_0 . Una minimización total del funcional E_{app} con respecto a todas las funciones base permitidas da las verdaderas Ψ_0 y la energía $E_0 = E_{app}$ del estado base; es decir

$$E_0 = \min_{\Psi} E_{app}(\Psi). \quad (3.28)$$

El principio variacional se aplica en la teoría de Hartree-Fock al expandir primero los orbitales de espín en combinaciones lineales de funciones base donde las funciones base son usualmente orbitales atómicos,

$$\psi_j(r_1) = \sum_i^M c_{ij} \phi_i(r) \quad (3.29)$$

Esto se usa para construir una ecuación de Fock en forma matricial que lleva a la ecuación de eigenvalores generalizada,

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{c} = \epsilon \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} \quad (3.30)$$

conocida como la ecuación de Roothan (Roothan, 1951). \mathbf{S} es de nuevo la matriz de traslape $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. \mathbf{F} es la Matriz de Fock dada por,

$$F_{ij} = H_{ij} + \sum_{\nu\mu} \left(\sum_a c_{\nu a} c_{\mu a} \right) (2\langle \phi_i \phi_j | \hat{\mathcal{V}}_{e-e} | \phi_\nu \phi_\mu \rangle - \langle \phi_i \phi_\nu | \hat{\mathcal{V}}_{e-e} | \phi_\mu \phi_j \rangle) \quad (3.31)$$

donde

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{e-n} | \phi_j \rangle \quad (3.32)$$

Después de una propuesta inicial para Ψ_{app} estas ecuaciones se resuelven de forma auto-consistente hasta que los cambios en los potenciales de Coulomb y Hartree (ver Ecs. 3.16 y 3.17) con cada ciclo autoconsistente se hagan suficientemente pequeños. Entonces el principio variacional permite que las funciones de onda y las energías del estado base sean encontradas como se requiere.

3.4. Teoría del Funcional de la Densidad

Hohenberg y Kohn (HK) desarrollaron un principio variacional formal exacto para la energía del estado base, donde la densidad $n(\mathbf{r})$ es la función variable. En este principio entra un funcional universal $F[n]$, que aplica a todos los sistemas electrónicos en su estado base no importando cual sea el potencial externo. HK demostraron que la densidad de carga del estado base esta definida únicamente por un potencial externo y el número de electrones N . Por definición la densidad de carga es

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(r)|^2 dr \quad (3.33)$$

se sigue entonces que la función del estado base estará por ende definida. Nótese que la densidad de carga es una función de \mathbf{r} solamente, en contraste a la función de onda que depende de r (posición y espín).

El teorema principal de la Teoría de Funcional de la Densidad o el primer teorema de HK establece que todas las propiedades del estado base son funcionales de la densidad de carga.

El potencial externo esta determinado hasta una constante aditiva, por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ [26].

Con base en este teorema HK muestran que la energía del estado base de un gas inhomogéneo de electrones interactuantes en un potencial estático externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ se puede escribir de la forma

$$E[n] = F[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.34)$$

$F[n]$ es el funcional que da cuenta de las energías cinética, intercambio y correlación y correlación electrónica. Esta expresión, además, es un mínimo para la función correcta de la densidad $n(\mathbf{r})$ (segundo teorema de HK)

Para una densidad de prueba $\tilde{n}(\mathbf{r})$ tal que $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$

$$E_0 \leq E[\tilde{n}] \quad [26] \quad (3.35)$$

en analogía con la Ec.(3.28). Entonces la propiedad de que la Ec.(3.34) sea un mínimo, queda establecida de forma relativa a todas las funciones de densidad $\tilde{n}(\mathbf{r})$ asociadas con un potencial externo $\tilde{v}(\mathbf{r}) = v_{ext}$.

3.5. Ecuaciones de Kohn-Sham

Un gas homogéneo de electrones interactuantes representa solo un modelo matemático, pues en todos los sistemas reales (átomos, moléculas, sólidos, etc.) la densidad electrónica es no-uniforme. De esta manera resulta de gran interés el estudio y la comprensión de las propiedades de un gas homogéneo de electrones y como esto puede utilizarse en estudios teóricos de sistemas inhomogéneos. Kohn, Sham, 1965.

Kohn y Sham (KS) proponen una primera aproximación para el funcional $F[n]$ que lleva a un esquema análogo al método de Hartree pero contiene la mayor parte de los efectos de intercambio y correlación. El primer paso es definir al funcional como

$$F[n] \equiv T[n] + E_{xc}[n] \quad (3.36)$$

si $n(\mathbf{r})$ varia lo suficientemente lento

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.37)$$

donde $\epsilon_{xc}(n)$ es la energía de intercambio-correlación del electrón en un gas electrónico con densidad uniforme, la cual se detallará en la siguiente sección. Del carácter estacionario de la Ec.(3.34), sujeto a la condición

$$\int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (3.38)$$

el sistema ion-electrón queda descrito dentro del marco teórico de la DFT por un conjunto de ecuaciones de Schrödinger,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr' - v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (3.39)$$

donde $v_{ext}(\mathbf{r})$ es un potencial externo cualquiera, que en este caso puede ser el de los electrones en el campo de los núcleos de la Ec.(3.1). La densidad de carga n se obtiene al sumar sobre todos los estados orbitales y de espín ocupados

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (3.40)$$

Los primeros tres términos de la Ec.(3.34) describen la energía cinética, la energía de Hartree y el potencial externo debido a los núcleos. El cuarto término abarca todas las contribuciones restantes de muchos-cuerpos al Hamiltoniano en forma de un funcional de intercambio y correlación. El poder de la DFT viene del hecho de que existe un funcional universal de la densidad E_{xc} que depende solamente de la densidad de carga $n(r)$ permitiendo que se obtengan de forma *exacta* una densidad de carga del estado base y la energía total del sistema.

La energía total del sistema de muchos-cuerpos descrito por las ecuaciones anteriores es

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - J[n] + E_{xc}[n] - \int V_{xc}[n]n(r)dr \quad (3.41)$$

donde J y V_{xc} son la energía de Hartree y los potenciales de intercambio-correlación respectivamente. Están dados por,

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} drdr' \quad (3.42)$$

y

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}. \quad (3.43)$$

Las Ecs.(3.39) y (3.41) son conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham. Estas pueden resolverse de forma auto-consistente al emplear el principio variacional descrito en la Ec.(3.35), y dan la densidad de carga electrónica del estado base y por ende la energía del estado base; además con ellas pueden obtenerse otras propiedades físicas del estado base. Si el potencial efectivo es no local el método de KS se describe mediante un esquema que incluye los efectos de 'intercambio' de forma exacta análogo al método de Hartree-Fock. El método de KS reduce el problema de N -electrones a N problemas de un-electrón (un tipo de aproximación de un solo electrón). La mayoría de los cálculos de estructura electrónica modernos están basados en la formulación de KS de la DFT. Sin embargo, la forma precisa del funcional de intercambio-correlación E_{xc} permanece desconocido y es crucial en la exactitud del método de KS, entonces para calcularla es necesario usar una de las aproximaciones estándar disponibles.

3.6. El Funcional de Intercambio-Correlación

El tercer término en la Ec.(3.41), la energía de intercambio-correlación, requiere de aproximaciones para que el método sea computacionalmente tratable. Las aproximaciones más comúnmente usadas para E_{xc} son la *aproximación de densidad local* (LDA) o la *aproximación de densidad y espín locales* (LSD) si incluye polarización de espín (como será el caso en el presente trabajo) y la *aproximación de gradiente generalizado* (GGA).

La LDA se basa en la conocida energía de intercambio-correlación de un gas electrónico uniforme. Esta aproximación asume que la densidad de carga varía lentamente a una escala atómica (i.e. cada región del sistema se ve como un gas electrónico uniforme). En otras palabras la $E_{xc}[n]$ se construye basándose en la suposición de que la energía de intercambio-correlación por electrón $\epsilon_{xc}(n)$ en el punto \mathbf{r} en el gas electrónico es la misma que la de un gas electrónico con densidad uniforme y esta dada por:

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (3.44)$$

el potencial correspondiente

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r})\frac{\delta \epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.45)$$

La $\epsilon_{xc}(n) = \epsilon_{xc}^{hom}(n)$ es asumida entonces como local y usualmente se separa en las contribuciones de intercambio y correlación.

$$\epsilon_{xc}(n \uparrow, n \downarrow) = \epsilon_x(n \uparrow, n \downarrow) + \epsilon_c(n \uparrow, n \downarrow), \quad (3.46)$$

donde $\epsilon_x(n \uparrow, n \downarrow)$ es la parte de intercambio y $\epsilon_c(n \uparrow, n \downarrow)$ es la parte de correlación, utilizando la notación del método LSD. Para un gas homogéneo electrónico, $\epsilon_x(n \uparrow, n \downarrow)$ tiene una forma analítica dada por (Dirac, 1930),

$$\epsilon_x^{LSDA}(n \uparrow, n \downarrow) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} (n_{\uparrow}^{4/3} + n_{\downarrow}^{4/3}), \quad (3.47)$$

donde ϵ_x^{LSDA} es la energía por electrón dentro de la aproximación de densidad y espín locales.

3.7. Pseudopotenciales

Los electrones en un sólido o molécula están divididos en electrones centrales y electrones de valencia. Los electrones centrales ocupan las capas internas llenas (e.g. los electrones $1s^2$, $2s^2$ y $2p^6$ en el caso del Si) y los electrones de valencia las capas más externas (en el caso del Si incluyen los electrones $3s$ y $3p$). Casi todas las propiedades químicas de los sólidos dependen en mayor grado de los electrones de valencia y en menor grado de los electrones centrales. Estos electrones centrales están localizados alrededor del núcleo de manera que se pueden “aglomerar” junto con los núcleos. Lo que los electrones centrales hacen principalmente es apantallar las cargas nucleares de los electrones de valencia. Resulta entonces viable, reemplazarlos por un potencial efectivo que actúa sobre los electrones de valencia.

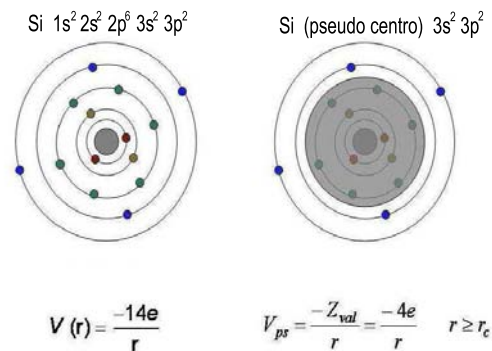


Figura 3.1: En la aproximación de pseudopotencial los electrones fuertemente amarrados en las capas centrales se aglomeran al núcleo, dejando solo cuatro electrones de valencia.

En la Fig.3.2 se muestra de forma cualitativa la variación del pseudopotencial con respecto a la distancia r del núcleo para el caso del Si. Para valores grandes de r el pseudopotencial se aproxima al potencial de Coulomb real del ión Si^{4+} [1].

En la región central las funciones de onda de los electrones de valencia deben ser ortogonales a las de los centrales, como lo requiere el principio de exclusión. Entonces las funciones de onda genuinas tendrán fuertes oscilaciones espaciales cerca del centro, lo que ocasionará que sea difícil resolver la ecuación de onda. El tratamiento de pseudopotenciales (PP) es otro de los acercamientos que aporta aún mayor simplicidad para resolver las ecuaciones

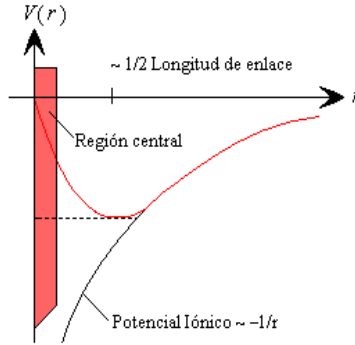


Figura 3.2: Esquemmatización del pseudopotencial de Si en el espacio real [46].

de KS, donde, como hemos dicho, los estados centrales (iónicos y electrónicos) pueden ser tratados como un pseudopotencial que actúa sobre los electrones de valencia y las funciones de onda resultantes en una parte suave (la pseudofunción de onda) y en una parte oscilatoria. Estos PP se construyen, idealmente, de forma tal que las propiedades de dispersión o cambios de fase en las pseudofunciones de onda sean idénticas a las propiedades dispersivas de los iones y electrones centrales para las funciones de onda de valencia, solo que no tengan nodos radiales en la región central.

Dicho de otra manera, las diversas dificultades de los cálculos de todos los electrones pueden reducirse aplicando las siguientes aproximaciones: Primero el enfoque de un-electrón es usado para dividir a los electrones en estados centrales y de valencia. La segunda suposición, es que, los estados centrales son independientes del entorno de los núcleos, conocida como la *aproximación de centro congelado*. Finalmente se asume que los estados centrales y de valencia no se traslapan de manera significativa, la llamada *aproximación de centro pequeño*. En casos en los que el traslape sea significativo será necesario aplicar *correcciones de centro no lineales* al PP.

El “pseudopotencial *ab initio* conservador de norma”[29, 30] permite que el esquema de pseudofunciones de onda se ajuste a la función de onda de todos los electrones por encima de un radio de corte (r_c) que represente la región central. Dentro de la región central la pseudofunción no tiene nodos y esta relacionada con la función de onda electrónica mediante la condición de conservación de norma. Esta condición establece que ambas funciones de onda tendrán la misma densidad de carga, i.e. el valor de la integral (ver

Ec.3.33) del cuadrado absoluto de la función de onda tiene la misma norma que la verdadera función de onda dentro de r_c . La pseudofunción se hace tan suave como se pueda dentro de la esfera de radio r_c y se conecta de forma continua a la verdadera función de onda. Este tipo de potenciales puede ser bastante preciso al incluir un corte de energía alto. Así los cálculos de PP presentan grandes beneficios sobre cálculos de todos los electrones. El mayor beneficio es que el número de funciones base requeridas para ajustar todos los estados es reducido permitiendo que puedan ser considerados sistemas mas grandes. Otro efecto positivo de este acercamiento es la disminución de la energía total con respecto al cálculo donde son incluidos todos los electrones, esto significa que los errores numéricos son menores cuando se comparan con la energía total de sistemas similares.

3.8. Modelo de Superceldas

A pesar de las aproximaciones hasta ahora realizadas aun persiste el problema de tratar con un número infinito de electrones moviéndose en el potencial estático de un número infinito de iones. Dos dificultades deben ser superadas: calcular una función de onda para cada uno de los electrones del sistema, y puesto que la función de onda se extiende por todo el sólido, el conjunto base requerido para expandir cada función de onda también es infinito. Ambos problemas pueden sobreponerse al realizar cálculos en sistemas periódicos y aplicando el teorema de Bloch [25] a las funciones de onda electrónicas.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.48)$$

La parte periódica (con periodo igual al de la celda) se expande usando un conjunto base discreto de ondas planas con vectores de onda de la red recíproca

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_G c_{\mathbf{k},G} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \quad (3.49)$$

dejando

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_G c_{\mathbf{k}+G} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (3.50)$$

El teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónicas en cada punto \mathbf{k} pueden expandirse en términos de un conjunto base discreto

de ondas planas. En principio se requiere de un conjunto base de ondas planas infinito para expandir las funciones de onda electrónicas. Sin embargo, los coeficientes $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ para las ondas planas con energía cinética pequeña $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ son típicamente más importantes que las de energía cinética alta. Entonces se puede truncar el conjunto base hasta una cierta energía de corte produciendo así un conjunto base finito

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{corte} \quad (3.51)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham adquieren una forma particular al usar el conjunto base de ondas planas de la Ec.(3.50) en las Ecs.(3.39) obteniendo

$$\sum_{\mathbf{G}'} [|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}. \quad (3.52)$$

La ecuación anterior se resuelve diagonalizando la matriz Hamiltoniana cuyos elementos $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ están dados por los términos dentro de los corchetes. El tamaño de la matriz esta determinado por la elección del corte de energía $|\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2$, y para sistemas que contengan electrones internos y de valencia será prácticamente intratable. Sin embargo dentro de la aproximación de pseudopotenciales este problema también puede ser tratado por el método descrito en esta sección.

Procedimiento de autoconsistencia (SCF) para resolver las ecuaciones de KS.

Para garantizar la convergencia en el proceso de minimización de la energía deben resolverse las ecuaciones de KS (Ec. (3.39)). Puesto que el funcional E_{xc} depende de $n(\mathbf{r})$ que a su vez depende de $\psi(\mathbf{r})$, la solución puede realizarse mediante el siguiente procedimiento:

1. Escoger una densidad n_{in} de prueba que usualmente es una superposición de densidades de carga pseudoatómicas neutrales, teniendo en mente la configuración del estado base cuya energía queremos determinar.
2. Construir el potencial de KS, $V_{KS} = J[n] + v_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}[n]$ calculando las componentes por separado.

3. Resolver las ecuaciones de un-electrón Ec.(3.39) para obtener los eigenestados $\{\psi_i^{out}(\mathbf{r})\}$ y eigenvalores ϵ_i^{out} .

4. Usar $\{\psi_i^{out}(\mathbf{r})\}$ del paso 3 para construir una nueva densidad n_{out} dada por la Ec.(3.40).

5. Checar el criterio de convergencia: si $|n_{out} - n_{in}| < \epsilon$, donde ϵ es un parámetro de convergencia.

Este proceso se repite una y otra vez hasta que los resultados de dos repeticiones sucesivas cumplan el criterio de convergencia -esto significa que, en la ultima repetición, prácticamente se usará la misma densidad n_{in} que la que la que se obtenga del proceso n_{out} . Se dice entonces que la solución es autoconsistente y el campo asociado es llamado el *campo de autoconsistencia*.

Capítulo 4

CASTEP

*... to find the value of those variables where \mathcal{F} takes on a maximum or a minimum value
...The computational desiderata are the usual ones: do it quickly, cheaply and in small
memory. [31]*

La predicción de la estructura electrónica y geométrica de un sólido requiere del cálculo de la energía-total del sistema y una minimización subsecuente de esa energía con respecto a las coordenadas electrónicas y nucleares. Tanto la aplicación como el desarrollo de técnicas efectivas para la optimización multidimensional y la solución de sistemas de ecuaciones no lineales son sujetos de un gran interés en la actualidad. Como en muchas otras áreas los métodos para mejorar la convergencia, así como la disminución en el requerimiento de recursos computacionales y el tiempo de computo son temas de especial atención en el campo de investigación de muchos autores, un ejemplo claro son los cálculos de estructura electrónica a primeros principios en materia condensada.

Hoy en día existe un gran número de códigos para elaborar el diseño computacional de materiales. El poder de éstos códigos ha sido probado en varias ocasiones [32, 33, 34] y su uso ha sido aceptado y difundido entre la comunidad. El problema establecido en este trabajo se lleva a cabo dentro del programa CASTEP desarrollado entre finales de los 1980s y a principios de los 1990s por Payne y sus colaboradores. Es un código basado en mecánica cuántica a primeros principios (i.e. que no introduce datos experimentales) que utiliza la teoría del funcional de la densidad para realizar cálculos de estructura electrónica. Dentro del programa se pueden simular un número considerable de materiales incluyendo sólidos cristalinos, superficies, moléculas, líquidos y materiales amorfos. Más aún, se ha extendido su aplicación

a estudios de estructuras dentro de la escala nanométrica tales como pozos, alambres, puntos cuánticos, clusters, etc.

4.1. Cálculos en CASTEP

El marco teórico establecido en el Capítulo 3 es el soporte detrás de CASTEP. La implementación de esta teoría se basa en los siguientes conceptos.

- Acercamiento de pseudopotenciales.
- Modelo de Superceldas con condiciones a la frontera periódicas.
- Conjunto base de Ondas Planas (PW).
- Uso extensivo de transformadas de Fourier rápidas (FFT) para la evaluación de los términos del Hamiltoniano.
- Esquemas iterativos para la minimización electrónica auto-consistente.
- Implementación de las expresiones DFT más populares para el funcional de intercambio-correlación (LDA ó GGA).

El procedimiento para realizar un cálculo de la energía total de estructura electrónica utilizada en CASTEP puede desarrollarse de la siguiente manera [35]:

Se resuelve el conjunto de ecuaciones de Kohn-Sham (de tipo Schrödinger) usando pseudopotenciales de ondas planas [36]. Las funciones de onda se expanden hasta un corte de energía establecido (E_{corte}) con condiciones a la frontera periódicas y utilizando el Teorema de Bloch, se construye así una primera densidad de carga electrónica. El potencial electrón-ion es descrito por medio de pseudopotenciales *ab initio* dentro de las formulaciones ultrasuave (ultrasoft) [37] ó de conservación de norma (norm-conserving) [38]. Se construyen las matrices Hamiltonianas para cada uno de los puntos \mathbf{k} incluidos en el cálculo y después se diagonalizan con el fin de obtener los eigenestados de Kohn-Sham. Se utilizan esquemas de minimización de energía para encontrar, de forma autoconsistente, las funciones de onda electrónicas y la densidad electrónica correspondiente. En particular se implementa el esquema de mezcla de densidades [39], esta técnica mejora la forma iterativa

de la densidad de carga o del potencial para obtener la autoconsistencia en cada ciclo.

Por otra parte, se ha encontrado que la metodología de coordenadas internas deslocalizadas BFGS es mejor para cálculos de sólidos cristalinos. BFGS es un algoritmo que preserva la simetría para relajar la forma de la celda unitaria y las coordenadas atómicas simultáneamente haciendo uso de las fuerzas y los esfuerzos calculados [31]. Dentro del enfoque de la DFT en la aproximación LDA, es casi de uso general y puede ser aplicado para relajar estructuras cristalinas.

Para obtener cualquier propiedad física del sistema a partir de primeros principios, la cantidad básica, como hemos dicho, es la energía total de la cual muchas otras cantidades pueden derivarse. Por ejemplo, si la configuración electrónica está cerca de su estado base, en consecuencia con el Teorema de Hellmann-Feynman [36] se obtiene que: la derivada de la energía total con respecto a las posiciones de los átomos resulta en las fuerzas y la derivada con respecto a los parámetros de la celda da los esfuerzos. Estos se usan después para realizar una optimización de los parámetros de la celda y posiblemente también en dinámica molecular a temperatura finita.

La calidad con que se realizan los cálculos puede ajustarse y ésta afecta a el conjunto base, los puntos- \mathbf{k} , y el criterio de convergencia del SCF, además de la convergencia de la optimización de la geometría. El aumento en la calidad ofrece una mayor precisión con un aumento en el tiempo de cómputo. Uno de los principales factores que restringen los cálculos que pueden realizarse son los recursos computacionales disponibles. El tiempo de los cálculos escala con el cubo del número de átomos incluidos, además de otros factores de importancia similar.

Al incluir portadores en el sistema se realizan cálculos con polarización de espín *i.e.* utilizando diferentes funciones de onda para diferentes espines. El valor inicial de electrones disparees para cada átomo puede especificarse tomando como valor inicial el valor formal de espín, ó uno especificado manualmente. Si este no es el caso los cálculos son sin polarización de espín, utilizando la misma función de onda para espines β y α . Cabe mencionar que al realizar cálculos con polarización de espín se produce un aumento considerable en el tiempo de cómputo, puesto que para determinar el estado base en un caso dado el número de electrones con espín α y espín β deben ser variados para minimizar la energía total, bajo la condición

$$N = N^\alpha + N^\beta. \quad (4.1)$$

donde

$$N^\alpha = \int d\mathbf{r} n^\alpha(\mathbf{r}), \quad N^\beta = \int d\mathbf{r} n^\beta(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

Así que para caracterizar al sistema completamente necesitamos más información a parte de la densidad electrónica total. Lo que se necesita en este caso son las densidades de electrones- α $n^\alpha(r)$ y de electrones- β $n^\beta(r)$, o de forma equivalente la densidad de espín $Q(r) = n^\alpha(r) - n^\beta(r)$, mas la densidad electrónica total $n(r)$. Como variables básicas tenemos ahora dos funciones en el espacio 3-dimensional, y la teoría se vuelve una *teoría del funcional de la densidad y densidad de espín* (s-DFT) [28]. Esta generalización es necesaria para sistemas en presencia de un campo magnético externo. Aunque también es extremadamente importante para sistemas en ausencia de un campo magnético, porque nos permite construir más física en la aproximación del funcional de intercambio y correlación a través de su dependencia en el espín.

4.2. Parámetros Utilizados

Todas las aproximaciones hasta ahora realizadas en la teoría hacen posible que el problema sea tratable por métodos computacionales. Sin embargo diferentes aspectos que involucran la configuración iónica, la definición del conjunto base, los grados de libertad del sistema, entre otros, son fundamentales desde el punto de vista de la eficiencia del método computacional. Realizamos cálculos de energía-total dentro del formalismo de la DFT, la aproximación LDA y el uso de pseudopotenciales conservadores de norma. Además se emplean los esquemas BFGS para optimizar las coordenadas de todos los átomos y el de mezcla de densidades para obtener la autoconsistencia.

Aunados a los aspectos teóricos se toman en consideración los siguientes puntos. Experimentalmente se ha observado que las variaciones en las dimensiones de la estructura del Si cristalino durante la anodización, causada por la formación preferencial de los poros y el confinamiento en las direcciones [100] y [010] por el sustrato original, ocurren en la dirección cristalográfica equivalente [001], para todas las condiciones de anodización y concentraciones de dopaje.

E_{corte}	t(s) sC	t(s) cC
300	7847	20652
500	77131	176234

Cuadro 4.1: Comparación de los tiempos de computo para PSi (Si7H4) contra la E_{corte} para dos estructuras con inclusión de carga y con (cC) ó sin (sC) constricciones internas.

Desde el punto de vista computacional el restringir el movimiento de los átomos a la dirección [001] causa que la evolución de la configuración iónica hacia el mínimo local y la relajación del sistema electrónico hacia el estado base correspondiente, se vuelvan extremadamente difíciles de conseguir y que el tiempo de computo incremente considerablemente (3 veces el tiempo de computo) como se puede ver en el cuadro 4.1. Entonces, aunque la inclusión de constricciones se apegue más a la situación experimental en la que nos basamos, para que el método computacional siga siendo eficiente omitimos dichas constricciones en nuestros cálculos. Además observamos que las variaciones en las dimensiones de la supercelda en las direcciones [100], [010] o [001] no resultan en cambios significativos en los resultados obtenidos, y que dichas variaciones son del orden de décimas de Å, en la figura 4.1 se muestra la relajación de una estructura de PSi con siete átomos en comparación con la estructura no relajada.

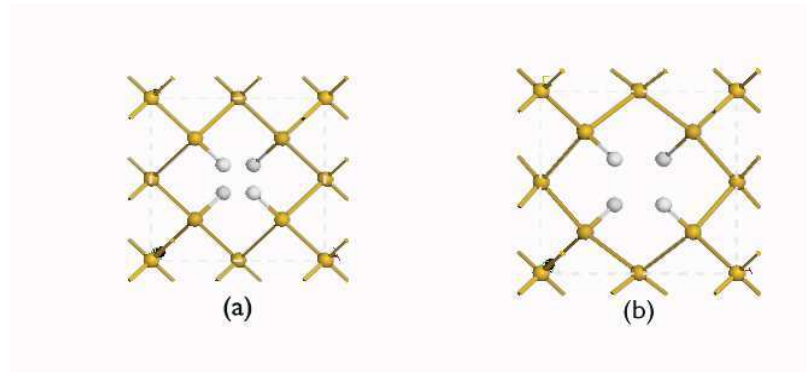


Figura 4.1: Estructura de una celda de PSi antes y después de la relajación de las coordenadas iónicas y electrónicas.

Al permitir que la celda base varíe sus dimensiones en las tres direcciones y ángulos principales debemos tomar en cuenta la ubicación y orientación de los poros formados en la estructura, i.e. debemos cuidar que estos (de prefe-

Parámetro	Valor
E_{corte}	390 eV
Energía	$5,0 e - 6$ eV/átomo
Fuerza Máx.	0,01 eV/Å
Estrés Máx.	0,025 GPa
Desplazamiento Máx.	$5,0 e - 4$ Å
Puntos k	0,04 1/Å

Cuadro 4.2: Valores determinados para los distintos parámetros utilizados en los cálculos de *Optimización de la geometría*

rencia) mantengan las condiciones de simetría del cristal (de la supercelda) de manera que las variaciones en las dimensiones y los ángulos no rompan con la simetría del sistema ocasionando que el uso de ondas planas en la base resulte ineficiente. Para la parte de relajación o búsqueda de una estructura de mínima energía realizamos cálculos de *optimización de la geometría*.

Después conformamos de forma exhaustiva una estimación de los parámetros óptimos para realizar los cálculos en un tiempo y uso de memoria de computo menor sin perder precisión en los resultados. Todo esto se hace incrementando los criterios de convergencia en los distintos parámetros (Energía Total, Desplazamiento Máximo, Fuerza Máxima y Estrés Máximo) para la parte de relajación de las coordenadas atómicas. Especialmente nos concen-

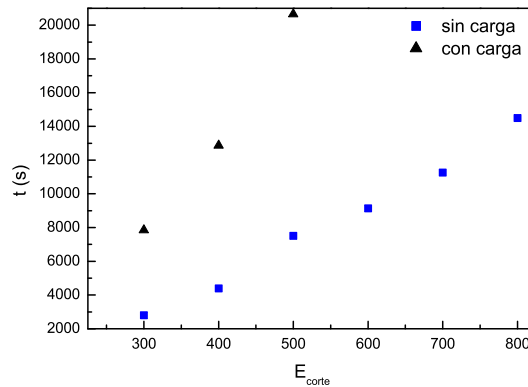


Figura 4.2: Comparación de los tiempos de computo para PSi (Si_7H_4), respecto a la E_{corte} para dos estructuras con/sin inclusión de carga y sin constricciones internas.

tramos en los valores del corte de energía (E_{corte}) que define el conjunto base de ondas planas a ser incluido en los cálculos (ver Fig.4.2). En sistemas con inclusión de portadores donde los cálculos incluyen polarización de espín dentro del formalismo de la s-DFT y la LSDA, se optimiza el número de bandas extra (*empty bands*) a incluirse dentro de la relajación electrónica. Ambos son determinantes en los puntos señalados anteriormente.

4.3. Propiedades del Estado Base

Una vez que se ha alcanzado la configuración de menor energía para los iones y los electrones en el sistema, pueden calcularse las propiedades fundamentales del estado base: la estructura de bandas, la constante dieléctrica, etc.

Estructura de bandas.

La estructura de bandas se obtiene en CASTEP al resolver la Ec.(3.53) de donde se obtienen las eigenenergías de Kohn-Sham. Para cada vector de onda \mathbf{k} , ϵ_i es la energía de la banda correspondiente.

Función Dieléctrica.

El cálculo de la función dieléctrica de un semiconductor puede realizarse siguiendo un acercamiento semi-clásico, puesto que los resultados obtenidos en un tratamiento completamente cuántico son equivalentes. Aquí solo introduciremos los puntos más importantes en el cálculo de la parte imaginaria de la función dieléctrica.

Para describir el movimiento de una carga en un campo electromagnético externo debe añadirse un término perturbativo al Hamiltoniano de partícula libre:

$$H = H_0 + H_{eR} \quad (4.3)$$

donde

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (4.4)$$

representa la interacción entre la radiación y un electrón. Notese que la forma particular de este Hamiltoniano depende de la norma utilizada. Suponiendo que \mathbf{A} es lo suficientemente pequeña, puede usarse la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo (en la forma de la Regla de Oro de Fermi) para calcular la probabilidad de transición por unidad de volumen (Ω) de un

electrón en la BV en estado $|v\rangle$ (con energía E_v y vector de onda \mathbf{k}_v) a la BC en el estado $\langle c|$ (con energía correspondiente E_c y vector de onda \mathbf{k}_c). Para obtener la función dieléctrica compleja de la estructura electrónica necesitamos calcular las transiciones ópticas, las cuales están en términos de los elementos de matriz del Hamiltoniano perturbativo en

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = |\langle c|\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}|v\rangle|^2. \quad (4.5)$$

La amplitud de \mathbf{A} puede escribirse en términos de la amplitud del campo eléctrico incidente $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$ como

$$A = -\frac{E}{2q} \{ \exp[i(q \cdot r) - \omega t] + c.c. \} \quad (4.6)$$

donde c.c. quiere decir el complejo conjugado. El cálculo de los elementos de matriz $\langle c|\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}|v\rangle$ involucran una integral en todo el espacio y una del término temporal que se desprenden de la Ec.(4.6). Tomando solo la parte temporal en las funciones electrónicas de Bloch nos llevan a

$$\int \exp(iE_c t/\hbar) \exp[i(-\omega t)] \exp(-iE_v t/\hbar) \propto \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega) \quad (4.7)$$

i.e. la función delta en la Regla de Oro de Fermi.

Los dos términos en (4.6) describen, respectivamente, absorción y emisión de fotones por electrones en un semiconductor bajo la influencia de un campo electromagnético externo. El elemento de la matriz de momento no tiene una fuerte dependencia en \mathbf{k} por lo que puede reemplazarse por la constante $|P_{cv}|^2$ entonces la Ec.(4.5) puede expresarse mediante

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 |A|^2 |P_{cv}|^2. \quad (4.8)$$

La probabilidad de transición del dipolo eléctrico R para la absorción de un fotón por unidad de tiempo en la Regla de Oro de Fermi es

$$R = \frac{2\pi}{h} \sum_{k_c, k_v} |\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega) \quad (4.9)$$

sustituyendo las Ecs. (4.8) y (4.6) tenemos

$$R = \frac{2\pi}{h} \left(\frac{e}{m\omega}\right)^2 \left|\frac{E(\omega)}{2}\right|^2 \sum_k |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (4.10)$$

Al restringir la suma a las \mathbf{k} 's en la Ec.(4.10) se obtiene la razón de transición de absorción por unidad de volumen del cristal.

Por otro lado, la pérdida de potencia del campo debida a la absorción puede expresarse en términos de α y ϵ_2 del medio. Notando que la razón de disminución de la energía del rayo incidente por unidad de volumen esta dada por $-dI/dt$.

$$-\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right)\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n}\alpha I = \frac{\epsilon_2 \omega I}{n^2} \quad (4.11)$$

donde α es el coeficiente de absorción y ϵ_2 es la parte imaginaria de la función. La densidad de la energía I se relaciona con la amplitud del campo mediante

$$I = \frac{n^2}{8\pi}|E(\omega)|^2 \quad (4.12)$$

por lo que la parte imaginaria de la función dieléctrica es

$$\epsilon_2 = \frac{2\pi e^2}{m\omega} \sum_k |\langle \psi_k^c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E_f), \quad (4.13)$$

donde los superíndices v y c representan las BV y BC respectivamente.

Capítulo 5

Inclusión de Carga en Silicio Cristalino y Silicio Poroso

La promoción del Silicio como un material para la optoelectrónica es desde hace algunos años objeto de mucha atención debido a que se cree que abriría las puertas para una transferencia de información mas rápida y con mas altas densidades de integración. Las recientes observaciones de emisión de luz visible, eficiente de P-Si así como la ganancia óptica en nanocristales de Si, han provocado un gran interés por sus posibles aplicaciones en nanodispositivos ópticos. Un entendimiento profundo de las propiedades de estos novedosos materiales requiere de un mayor aprendizaje acerca de los mecanismos físicos involucrados en el origen de estos fenómenos. Esto ayudará al mejoramiento y desarrollo de dispositivos en los que estos procesos puedan ser controlados y modulados con gran precisión, promoviendo su aplicación en ámbitos tecnológicos tales como diodos de emisión de luz eficientes o incluso un laser de Si.

Por ejemplo, los diodos de emisión de luz (LEDs) tienen una gran importancia comercial y son construidos usualmente de semiconductores (compuestos o no) de los grupos III-V. La realización de los LEDs puede darse a partir de diferentes parámetros: brillantez máxima, eficiencia cuántica, eficiencia de paredes conectadas, etc. Dentro de un semiconductor, cuando el tiempo de vida de un electrón en un pozo se vuelve muy corto (\sim nanoseg.) comparado con el tiempo de vida radiativo (\sim miliseg.) no se emite ninguna radiación; en cambio, si el tiempo de vida es largo entonces la radiación será emitida. La eficiencia cuántica depende de la competencia de los proce-

tos no-radiativos y la ionización térmica. En un semiconductor perfecto los pares e-h se termalizan y se acumulan en los extremos de las BV y las BC, donde estos tienden a recombinarse. Si este semiconductor tiene una brecha directa y las transiciones de dipolo eléctrico son permitidas, los pares e-h se recombinan radiativamente con una alta probabilidad. Como resultado los semiconductores de brecha directa de alta calidad, tales como el GaAs, son fuertes emisores de radiación de brecha y son materiales importantes para la realización de láseres o LEDs.

Como hemos dicho la intensidad y estabilidad de la emisión luminiscente son factores importantes para la aplicabilidad de los materiales semiconductores nanoestructurados en dispositivos optoelectrónicos. En el caso del PSi sigue habiendo progresos en la obtención de una emisión luminiscente eficiente. La inclusión de portadores de carga en láminas de PSi es un proceso (entre otros) a través del cual se obtiene una mejoría en la eficiencia de dichas emisiones. En este capítulo presentamos nuestros resultados de cálculos teóricos a primeros principios en diferentes estructuras de c-Si y PSi, en los que después se incluye carga, y así poder cotejar las diferencias en los resultados obtenidos en estos sistemas.

El primer paso es diseñar la supercelda del material en cuestión. Esta supercelda es la base unitaria para modelar el cristal, y puede ser del tamaño que se requiera. Al hacerlo debemos tomar en cuenta que los cálculos de energía total con pseudopotenciales requieren de un tiempo de cómputo significativo, aún para sistemas que contienen solo unos cuantos átomos en la celda unitaria. Mas aún, el tiempo de computo crece con el cubo del número de átomos en la supercelda. Considerando lo anterior el modelado de la estructura de PSi se realiza partiendo de una supercelda de Si de la cual se remueven tantos átomos de Si como sea necesario, teniendo cuidado de no romper la estructura de modo que pueda construirse un cristal continuo. Los enlaces sueltos se saturan con hidrógeno. La construcción de los diferentes sistemas se realizó usando el tratamiento de superceldas para sólidos con configuraciones que pueden ser no-periódicas [36]. Usamos superceldas con 8, 16 y 32 átomos de Si por celda unitaria.

5.1. Resultados

I. Estructura de Bandas

Una de las mejores formas de caracterizar un material es por medio de su estructura de bandas electrónica. En esta sección presentamos los resultados de nuestra investigación de esta propiedad física para el silicio cristalino y el silicio poroso. En ambos sistemas realizamos los cálculos con inclusión de carga y sin inclusión de carga.

En primer lugar reproducimos el espectro de la estructura de bandas para c-Si siguiendo los resultados teóricos de la referencia [42] y los experimentales de la referencia [3], este espectro se presenta en la Fig.(5.1). En la estructura de bandas electrónica observamos una brecha de naturaleza indirecta del semiconductor con un ancho de 0.52 eV, el valor de esta brecha es significativamente menor que el valor observado en mediciones ópticas. La subestimación de la brecha en cálculos dentro de la DFT-LDA puede ser corregida mediante el uso del un operador de tijera, como la que se observa en la Fig.2.3 del Cap.2; al usar este operador el ancho de la brecha indirecta obtenido es de 1.11 eV. La comparación de estos resultados con los obtenidos en cálculos donde se usa una base de combinación lineal de orbitales gaussianos (LCGO) y los obtenidos experimentalmente se presentan en el Cuadro 5.1. En nuestros cálculos de estructura de bandas no se incluye el uso del operador de tijera, puesto que los resultados no se ven afectados cualitativamente.

Brecha de Si (eV)	Teoría DFT-LDA	Teoría DFT-LDA (tijeras)	Teoría LCGO*	Exper.
E_0	2.54	3.17	2.66	4.18
E_g	0.52	1.11	0.65	1.13

Cuadro 5.1: Datos teóricos y experimentales para la brecha de energía directa (E_0) e indirecta (E_g) del c-Si.

La figura 5.1 muestra la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) para el c-Si sin carga y con carga, donde tomamos una celda base de 8 átomos. Los parámetros utilizados en los cálculos están resumidos en el Cuadro 4.2 Cap.4. La única excepción es que, al introducir una carga al sistema aumentamos el número de bandas vacías que se incluyen en el cálculo cuántico. Como habíamos mencionado en el espectro del c-Si sin carga, puede notarse la naturaleza indirecta de la brecha energética. El máximo de la BV

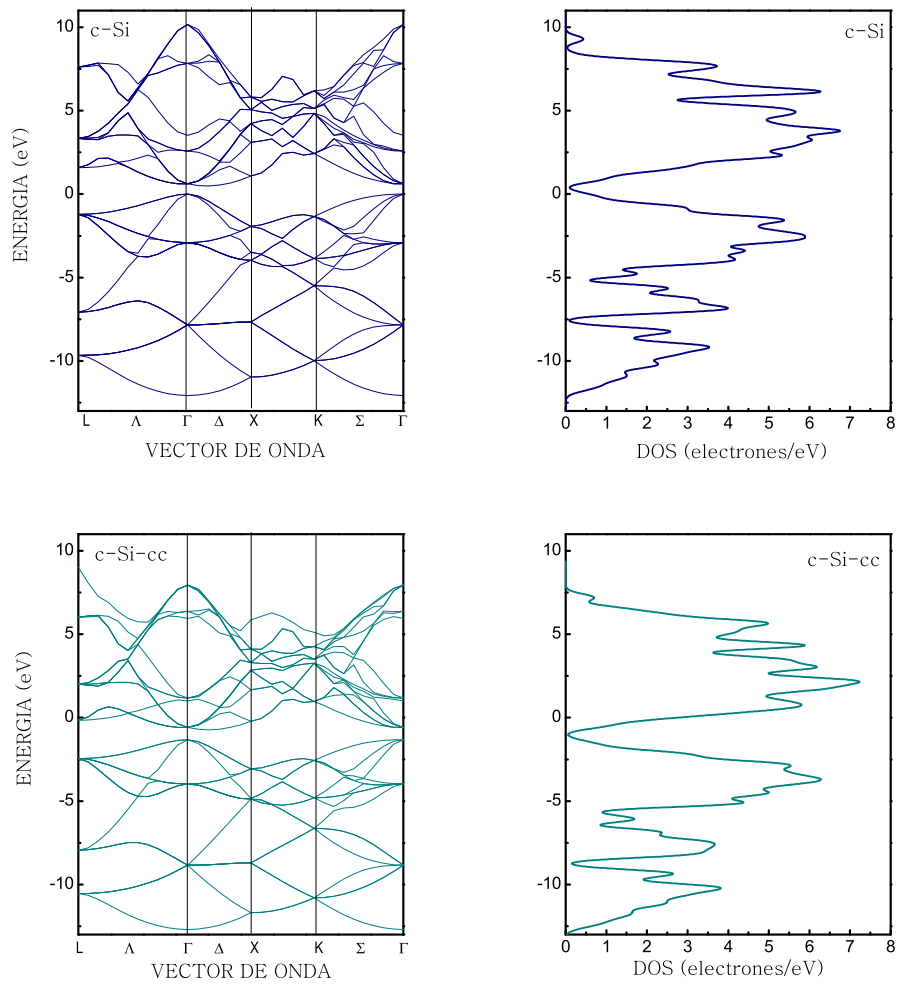


Figura 5.1: Estructura de Bandas y DOS de c-Si sin carga (superior en azul) y con carga (inferior en verde) calculadas por el método de PP *ab-initio* dentro de la DFT-LDA, para un cristal con 8 átomos por celda.

(máx-BV) se localiza en el punto $\Gamma_{25'}^v$ y el mínimo de la banda de conducción (mín-BC) cerca del punto X en la dirección Δ_1^c como se reporta en la literatura. Por otro lado para el espectro del c-Si con carga, obsérvese que el nivel de energía de Fermi ahora se encuentra en los niveles de menor energía de la BC, mismos que son ocupados por la carga incluida. Sin embargo, se preserva la naturaleza indirecta de la brecha de energía, así como la ubicación de los estados máx-BV y mín-BC en el espectro. Además, en la DOS podemos ver como todos los niveles electrónicos en este espectro experimentan un corrimiento a niveles de menor energía en el estado base.

A continuación (Fig.5.2), presentamos una comparación de la estructura de bandas al incluir una carga extra al c-Si tomando diferentes números de átomos por celda base. Para este estudio consideramos superceldas que contienen 8, 16 y 32 átomos. Sabemos que al incluir una carga a la celda su presencia cambia la distribución de carga, por lo que habrá perturbación en las fuerzas que actúan sobre los átomos. Entonces al tomar diferentes tamaños de celdas en las que solo se incluye una carga, se tendrán diferentes densidades de carga en el cristal. Observamos que al aumentar el tamaño de la celda base, los estados que ocupan las cargas que caen por debajo del nivel de Fermi en la BC disminuyen, y que dichos estados se encuentran cerca del punto Γ en las direcciones Δ , Λ y Σ ; por lo que podemos inferir que al aumentar el tamaño de la celda base nuestros resultados podrán apegarse más a sistemas reales.

La Figura 5.3 presenta la estructura de bandas y la DOS para el PSi con y sin carga. Partiendo de una celda de 8 átomos, removemos un átomo de Si de la parte central de la celda, y saturamos los enlaces sueltos con átomos de H. El número de bandas vacías incluidas en el cálculo es igual al del caso anterior; así como todos los parámetros son iguales a los del Cuadro 4.2 Cap.4. En el espectro de bandas de energía del PSi sin carga, los resultados reflejan un ensanchamiento en la brecha energética como los reportados en los datos experimentales de PSi fotoluminiscente, obtenido dentro de las condiciones de anodización más usadas. También se puede observar un pequeño alineamiento de las bandas y la formación de una brecha casi directa como consecuencia de la formación de poros y la saturación de los enlaces sueltos con H a diferencia del material en bulto. Dicho de otra manera, el carácter de los electrones hidrogenicos limpia los limites de las BV y BC.

Los efectos que tienen la formación de poros en c-Si, aunado a los de la inclusión de portadores se presentan en la parte baja de la Figura 5.3. En

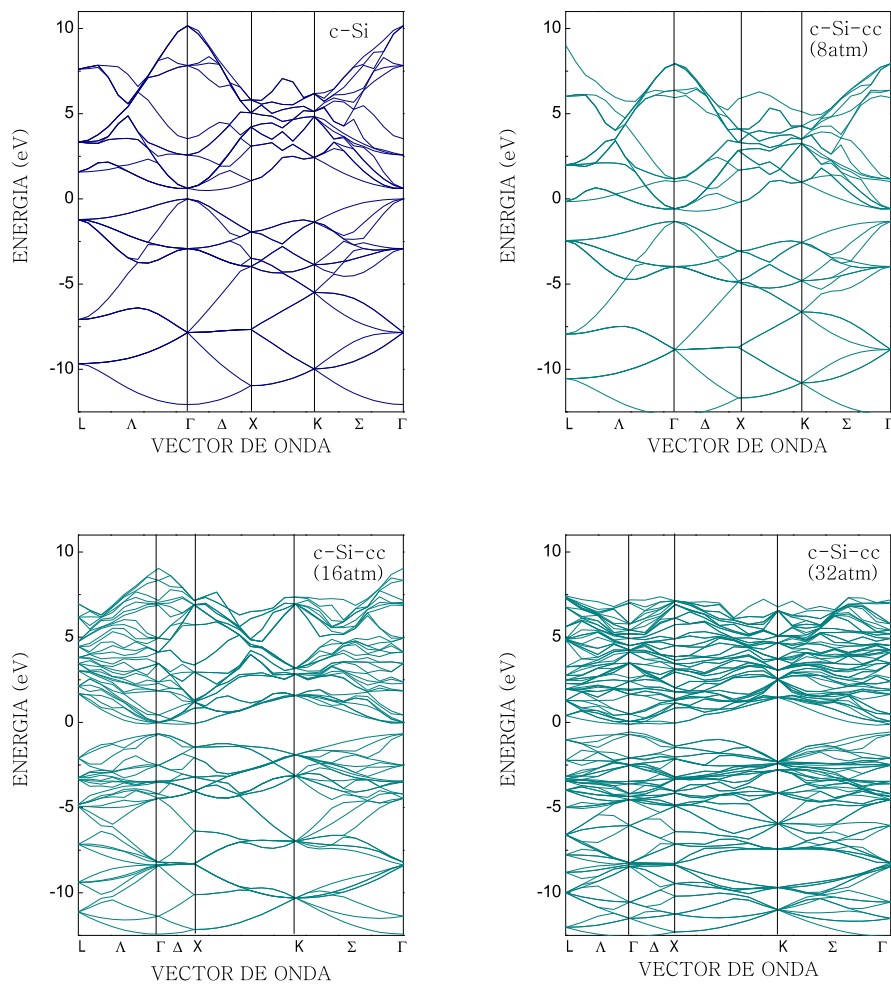


Figura 5.2: Comparación de la Estructura de Bandas de c-Si sin carga (superior en azul) y con carga (en verde) para diferentes números de átomos por celda base.

este caso la presencia del electrón extra por celda base es más evidente que en el material en bulto. Todos los estados energéticos en la zona de Brillouin se concentran en una gama de energías menor a la del material en bulto con carga, por lo que la presencia de carga acentúa el efecto ya iniciado por la formación de poros y la saturación con átomos de H.

En las Figuras 5.4 y 5.5, se muestra la DOS versus energía donde se utilizó un operador de embarradura de 0.03 eV. Mediante el uso de este operador puede observarse la distribución detallada de la densidad en los diferentes niveles de energía accesibles para el c-Si y P*Si*, con y sin carga incluida. También se presentan de forma amplificada los niveles cercanos a los límites de las BV y BC donde además se indica el estado de menor energía de la BC (E_{mBC}). En el caso de los sistemas con inclusión de portadores, dichos estados de menor energía son los que ocupa la carga incluida en cada celda del sistema. De las gráficas de DOS se pueden destacar varios puntos de diferencia entre el c-Si, el P*Si* y los correspondientes con inclusión de carga. La distribución de los estados en el mismo espectro de energía aparece mayormente repartida en el c-Si a diferencia del sistema con carga. El nivel de energía de Fermi se encuentra en el máx-BV para el c-Si y en c-Si-cc se encuentra dentro de los niveles cercanos al min-BC. EL valor de E_{mBC} es mayor en el caso del P*Si* que en el del c-Si. Estos resultados están en concordancia con la hipótesis de confinamiento cuántico donde se espera un incremento del mínimo de Energía de la BC (E_{mBC}) con respecto al Si en bulto [45]. Obtenemos 1,23 eV para el caso del P*Si* y 0,83 eV en c-Si para el E_{mBC} . Además en ambos sistemas con carga se observa el efecto que mencionamos anteriormente, mediante el cual todos los estados disponibles experimentan un corrimiento en el espectro hacia niveles de menor energía. Lo anterior es prueba de que la influencia de la carga incluida, representa una “presión” extra al material.

En la siguiente sección presentamos un estudio detallado de las propiedades ópticas al incluir carga en el material y como se refleja el corrimiento de los estados a menor energía, así como la formación de la brecha prácticamente directa en la estructura de bandas electrónica del material poroso.

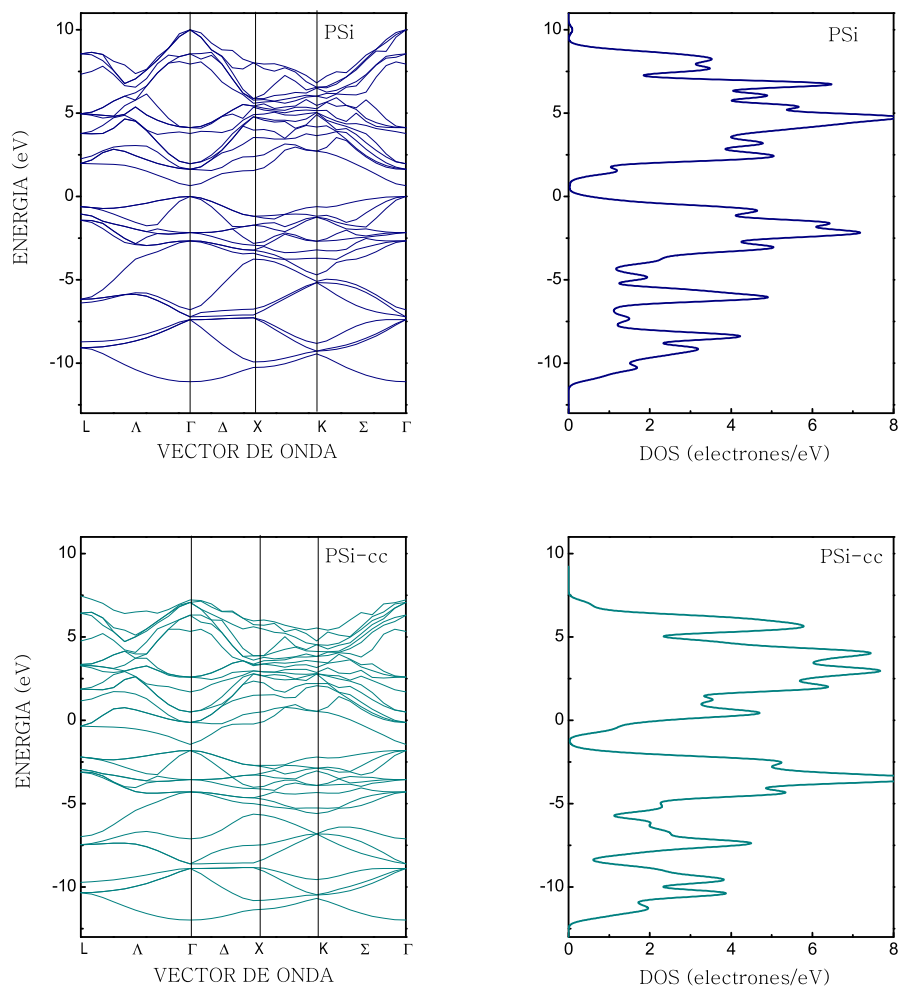


Figura 5.3: Estructura de Bandas y DOS de PSi sin carga (superior en azul) y con carga (inferior en verde) calculada por el método de PP *ab-initio* dentro de la DFT-LDA, para una supercelda con poro centrado en la dirección (001).

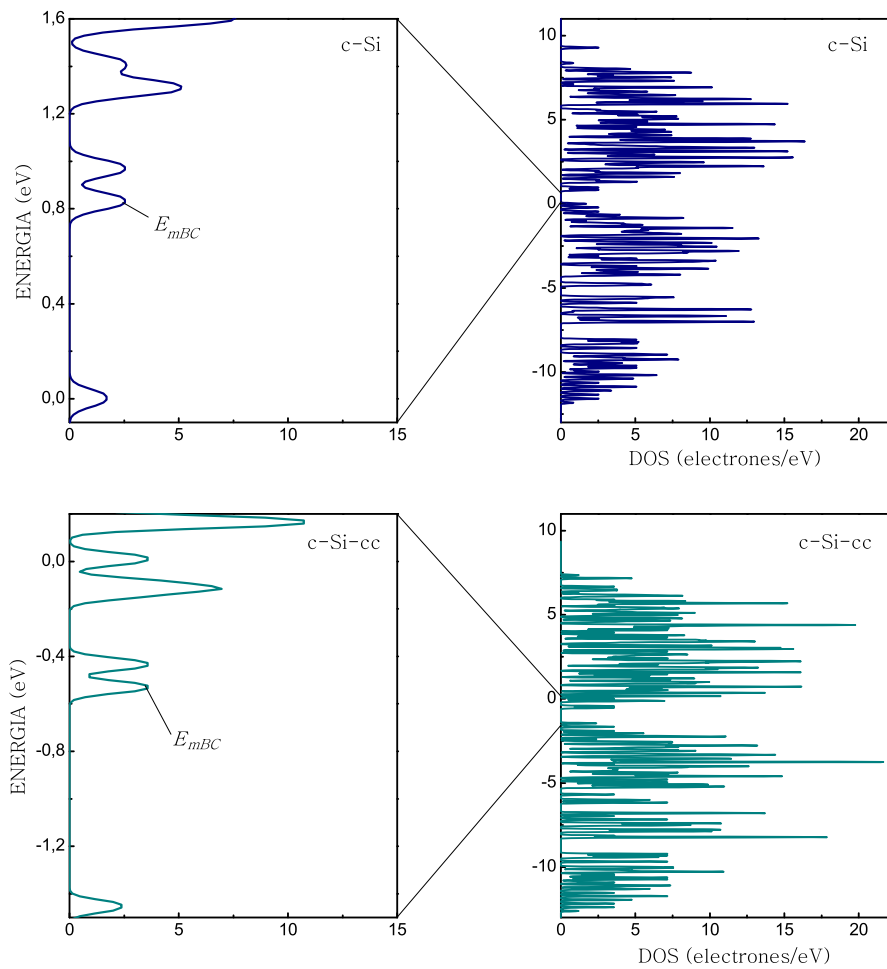


Figura 5.4: Densidad de Estados de c-Si mediante el uso de un operador de embarradura de 0.03 eV. Ambos sin y con (cc) inclusión de carga, en conjunto con el detalle de los estados alrededor de la energía de Fermi.

II. Propiedades Ópticas

La caracterización de un material para aplicaciones en la óptica o la optoelectrónica generalmente se realiza mediante el estudio de la función dieléctrica (ver Apéndice), la cual esta compuesta por una parte real y una imaginaria. La parte real esta relacionada con la reflexión y la parte imaginaria con la absorción. En esta sección presentamos los resultados de la parte imaginaria de la función dieléctrica donde se utilizan las energías y las funciones de onda autoconsistentes.

La Figura (5.6) muestra los resultados de la parte imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_i) para c-Si y PSi, así como los obtenidos de la inclusión de portadores en ambos sistemas, tomando la misma celda y parámetros del Cuadro 4.2 del Cap.4. Debemos mencionar que en los cálculos de propiedades ópticas si se incluye el uso de los operadores de tijeras y de embarradura con valores de 0.6 y 0.2 eV respectivamente, puesto que en este caso el carácter cualitativo de las propiedades ópticas si se ve afectado por el uso de estos operadores.

Como se esperaba para el c-Si, ϵ_i se vuelve apreciable hasta la transición directa de menor energía, como ocurre comúnmente en los semiconductores con estructura tipo diamante. Esta transición (la transición E_0) tiene lugar en el centro de la zona de Brillouin entre el $\Gamma_{25'}^v$ en la BV y el Γ_{15}^c en la BC. El valor de este umbral óptico es de 3.1 eV que coincide con el valor calculado de la estructura de bandas y se acerca en gran medida a los resultados de la referencia [42]. También notamos que el pico correspondiente a la transición E_1 no aparece bien definido y su valor esta subestimado, mientras que el pico E_2 esta sobreestimado. Todos los aspectos anteriores: el corrimiento de la brecha óptica a menores energías, la subestimación ó sobreestimación en los picos, y la poca definición de algunos difieren en comparación con los resultados experimentales [3]. Esta diferencia se debe a que en los cálculos teóricos de la función dieléctrica se utiliza la aproximación de un-electrón (ver secc.4.3). Además, un proceso óptico involucra dos partículas, el hueco y el electrón que son creados simultáneamente. La energía del fotón absorbido puede ser muy distinta de la suma de las energías del hueco y el electrón por separado.

En contraste, el c-Si-cc presenta un umbral óptico de (0.35 eV); el cambio esta relacionado con los estados ocupados por la carga incluida en cada celda del cristal, mas aún es apreciable un pico, a 1.27 eV de frecuencia, de menor altura comparado con el pico principal. Esto indica que las transiciones que

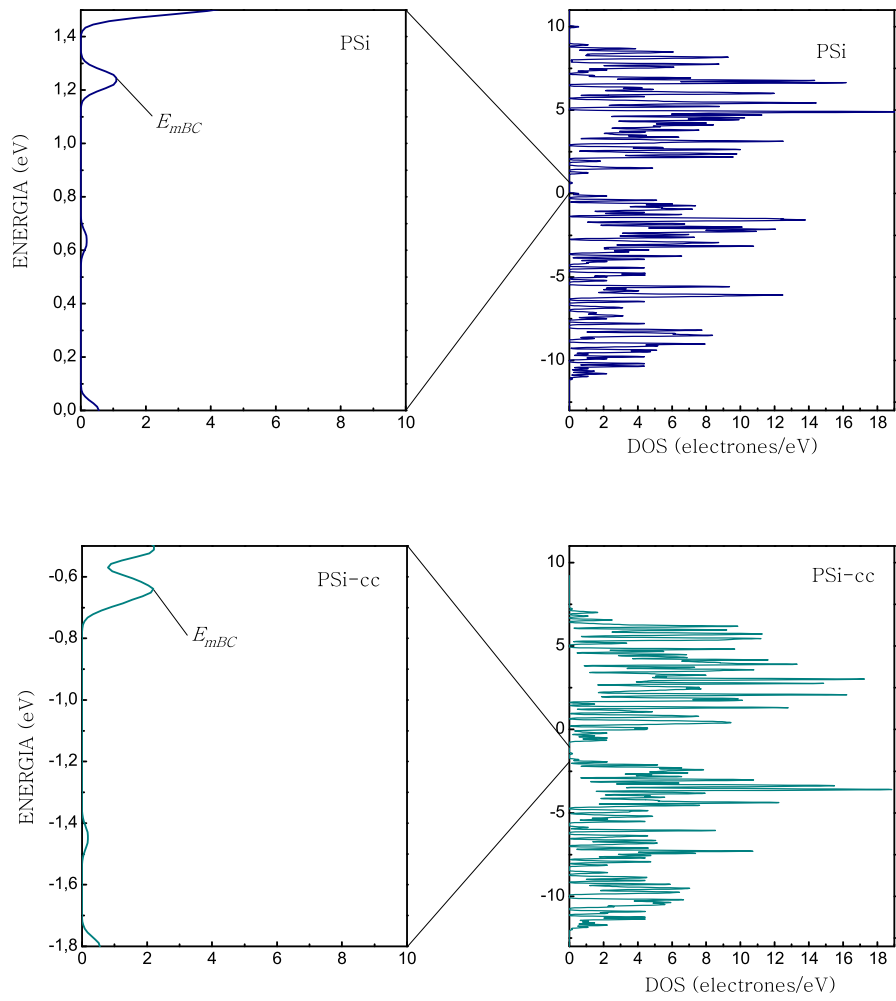


Figura 5.5: Densidad de Estados de c-Si mediante el uso de un operador de embarradura de 0.03 eV. Ambos sin y con (cc) inclusión de carga, en conjunto con el detalle de los estados alrededor de la energía de Fermi.

ocurren con mayor probabilidad siguen siendo las de origen no-radiativo, propias del c-Si. Los otros picos relacionados con el material en bulto E_1 y E_2 no presentan cambios en su ubicación. Sin embargo, hay que destacar que éstos aparecen mejor definidos y se apegan con mayor precisión a los resultados experimentales de c-Si, este efecto se lo atribuimos a la carga agregada, debido a influye principalmente a los estados en el borde la BC.

Una de las principales diferencias de los cálculos del PSi es justamente el valor del umbral óptico. Dicho umbral es menor en el PSi, aún cuando ocurre un ensanchamiento en la banda de energía prohibida de los estados electrónicos. La transición directa de menor energía óptica ocurre en 0.55 eV como consecuencia de la formación de un brecha de naturaleza directa. Otra diferencia notable es que aparecen nuevas estructuras en la gama de frecuencias del visible aunque de poca altura. La reducción en la intensidad del pico E_2 relacionado con el material en bulto puede tomarse como consecuencia del confinamiento cuántico. Sin embargo, el espectro óptico se apega en buena medida a resultados teóricos anteriores [48]. Consideramos que la baja porosidad del material y el tamaño de la supercelda juegan un papel importante en la precisión alcanzada por nuestros resultados.

A la hora de incluir una carga en el sistema, es evidente la influencia que esta representa. Una vez más el umbral óptico es de menor energía. Sin embargo los picos relacionados con los estados ocupados por la carga inyectada aparecen mucho más pronunciados que en el caso del material en bulto con carga, como esperábamos que sucediera. Esto quiere decir que la inclusión de carga en PSi no solo aumentará la probabilidad de posibles transiciones e-h en el espectro visible. Además, puede observarse que la influencia externa disminuye la intensidad del pico E_2 (del c-Si) en comparación con el PSi sin carga. Puede suponerse que la presión que representa la carga afecta en buena medida los estados cercanos a los límites en la banda de conducción, los cuales son responsables de las transiciones correspondientes con los picos antes mencionados.

Los espectros de absorción asociados con cada sistema se muestran en la Figura (5.7). Los resultados reflejan la relación que existe entre ϵ_2 y el coeficiente de absorción α (ver Ec.4.11). Como antes el efecto de la inyección de carga, se observa en la gama de frecuencias cercanas a 1 eV donde se observa un pico, el cual aparece mayormente acentuado en el material poroso.

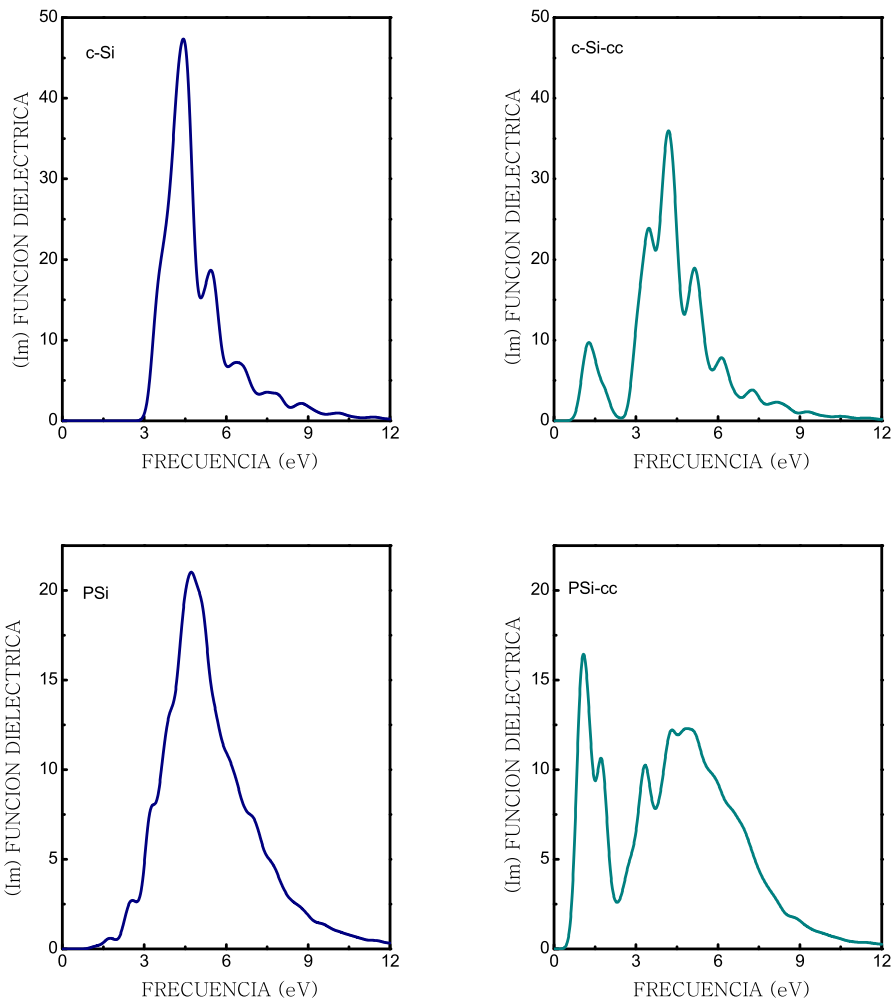


Figura 5.6: Parte imaginaria de la función dieléctrica de c-Si y PSi. Ambos sin y con (cc) inclusión de carga calculados por el método de PP *ab-initio* dentro de la DFT-LDA y sDFT-LSDA respectivamente.

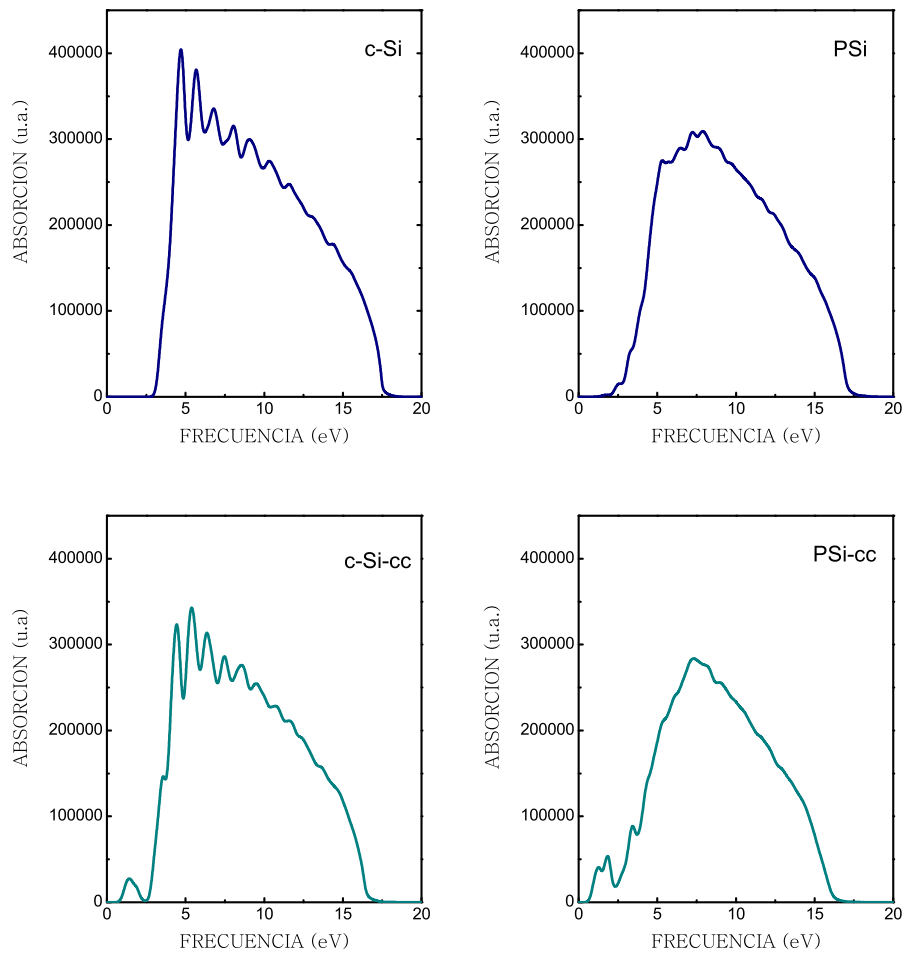


Figura 5.7: Espectro de Absorción de c-Si y PSi. Ambos sin y con (cc) inclusión de carga calculados por el método de PP *ab-initio* dentro de la DFT-LDA y sDFT-LSDA respectivamente.

Capítulo 6

Conclusiones

El extenso estudio del que ha sido objeto el silicio en las últimas dos décadas ha arrojado un increíble número de resultados, los cuales han permitido ahondar en el entendimiento de las propiedades de este material. Mas aún la constante disminución en el tamaño de dispositivos a la escala nanométrica, en los que este material es la base, han abierto las puertas para aplicaciones que permanecían prohibidas para el c-Si. Una de las principales ramas en el campo de investigación es la originada por el P-Si debido a las fuertes emisiones de fotoluminiscencia y electroluminiscencia observadas en este material.

La capacidad de estudiar estructuras de tamaño nanométrico mediante el uso de métodos computacionales en conjunto con las teorías mas representativas en el campo, permiten suponer que los materiales que contienen Si nanoestructurado tendrán aplicaciones en la industria de los LEDs y láseres.

En este estudio hemos empleado la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) dentro de la Aproximación de Densidad Local (LDA), con la ayuda de pseudopotenciales y una expansión de ondas planas para la base del sistema. La DFT-LDA es una de las formulaciones más utilizadas en el estudio de propiedades electrónicas de materiales nanoestructurados. Mediante este formalismo realizamos cálculos de las propiedades ópticas y electrónicas de c-Si, donde reproducimos los rasgos cualitativos de resultados experimentales y teóricos reportados en la literatura. Por ejemplo, la ubicación de los estados de máxima energía en la BV y los de mínima energía en la BC y la de los picos correspondientes a las transiciones E_1 y E_2 en la parte imaginaria de la función dieléctrica. Más aún, determinamos los valores de los diferentes parámetros dentro del código CASTEP que nos dieran la misma precisión en

el menor tiempo de cómputo posible.

Uno de los objetivos de esta tesis es investigar las propiedades físicas del PSi. Para ello utilizamos un modelo simple de PSi basado en superceldas. Observamos que nuestros resultados están en concordancia con los basados en la hipótesis de confinamiento cuántico. Así, proseguimos a realizar la simulación de la inyección de portadores en ambos sistemas c-Si y PSi, y observar las consecuencias que esto produce en las propiedades ópticas y electrónicas, por lo que al finalizar nuestro estudio planteamos las siguientes conclusiones.

1. En primer lugar nuestros resultados en el estado base de PSi están en buena concordancia con los efectos que tiene el confinamiento cuántico sobre las propiedades ópticas y electrónicas de este material.
2. La inclusión de carga en c-Si no afecta la naturaleza indirecta de la brecha de energía. Los estados que ocupa la carga inyectada se localizan en el centro de la zona de Brillouin cerca del punto Γ .
3. La formación de la brecha casi directa en el PSi no se modifica al momento de incluir carga. El único efecto apreciable es la disminución en el ancho de ésta.
4. El umbral óptico decrece a consecuencia de los estados ocupados por la carga en los niveles de E_{mBC} . Dando lugar a la formación de un nuevo pico en energías cercanas a 1 eV. El tamaño de este pico es mucho mayor para el PSi.
5. Al incluir diferentes densidades de carga en el material puede modificarse la intensidad de los picos en espectro de la función dieléctrica lo cual puede traducirse en la modulación de la emisión luminiscente en PSi.

Finalmente, estos resultados se pueden extender a sistemas con mayor número de átomos en la supercelda donde los efectos de la carga se apeguen más a una situación real.

Al escribir esta tesis nos dimos cuenta de como desarrolla el investigador su trabajo. Y cuan importante es ver los diferentes enfoques y acercamientos empleados en el campo para poder establecer similitudes o discrepancias entre estos o mas allá poder establecer alguno nuevo. Como muchos de los estudios que se realizan en la ciencia básica, los sistemas que estudiamos

representan una idealización de uno real. Sin embargo el camino preparado por los cálculos a primeros principios dentro de la DFT-LDA nos permiten estudiar sistemas que se apegan en mayor medida a los reales.

Bibliografía

- [1] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, 3rd ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1996).
- [2] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, *Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1999).
- [3] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, Sn. Francisco, (1980).
- [4] A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J., **35**, 333, (1956).
- [5] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046, (1990).
- [6] A. G. Cullis, L. T. Canham, Nature (London), **353**, 335, (1991).
- [7] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta, Appl. Phys. Lett. **60**, 112, (1992).
- [8] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis, J. C. Tsang, Appl. Phys. Lett. **60**, 639, (1992).
- [9] S.M. Sze, *Modern Semiconductor Device Physics*, John Wiley & Sons, (1998).
- [10] V. Lehmann, U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **58**, 865, (1991).
- [11] U. Gösele, V. Lehmann, 'Porous Silicon quantum sponge structures: formation mechanism, preparation methods and some properties'. In: *Porous Silicon* ed. by Z. C. Feng, R. Tsu, World Sci. Pub. Co., New York, (1995).

- [12] N. Lalic, 'Light emitting devices based on silicon nanostructures, Nenad Lalic, KTH, Royal Institute of Technology, Depart. of Electronics, (2000).
- [13] F. Buda, J. Kohanoff, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **69**, 8, 1272, (1992).
- [14] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, J. Appl. Phys. **82**, 909, (1997).
- [15] P. M. Fauchet, J. Lumin. **70**, 294, (1996).
- [16] J. P. Proot, C. Delerue, G. Allan, Appl. Phys. Lett. **61**, 1948, (1992).
- [17] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, J. Lumin. **57**, 271, (1993).
- [18] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona, Solid State Commun. **81**, 307, (1992).
- [19] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, Phys. Rev. Lett. **82**, 1, 197, (1999).
- [20] C. Delerue, G. Allan, M. Lanoo, Phys. Rev. **B**, **48**, 15, 11024, (1993).
- [21] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, Appl. Phys Lett., **59**, 3, 304 (1991).
- [22] G. Wakefield, P. J. Dobson, J. L. Hutchinson, Y. Y. Foo, Mat. Sci. and Eng., **B 51**, 141-145, (1998).
- [23] Y. Bonder, C. Wang, J. Appl. Phys., **100**, 044319, (2006).
- [24] J. M. Lavine, S. P. Sawan, Y. T. Shieh. A. J. Belleza, Appl. Phys Lett., **62**, 10, 1099, (1993).
- [25] S. Raimes, *The Wave Mechanics of Electrons in Metals*, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, (1961)
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., **136**, 3B, 864 (1964).
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., **140**, 4A, 1133 (1965).
- [28] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, (1989).

- [29] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **26**, 4199, (1982).
- [30] D. R. Hamann, Phys. Rev. **B**, **40**, 2980, (1989).
- [31] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Cambridge Univ. Press, (1986).
- [32] W.-D. Cheng, *et. al.*, Opt. Express **15**, 17, 10947, (2007).
- [33] C.S. Garoufalis, A. D. Zdetsis, S. Grimme, Phys. Rev. Lett. **87**, 27, 276402, (2001).
- [34] E. Luppi, *et. al.*, Opt. Materials, **27**, 1008-1013, (2005).
- [35] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M.I. Probert, K. Refson, M. C. Payne, Z. Kristallogr. **220**, 567, (2005).
- [36] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys., **64**, 4, 1045, (1992).
- [37] D. Vanderbilt, Phys. Rev. **B**, **41**, 7892, (1990).
- [38] L. Kleinman, D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425, (1982).
- [39] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. **B**, Textbf54, 16, (1996).
- [40] J.R. Chelikowsky, M.L.Cohen, Phys. Rev. **B**, **14**, 556, (1976).
- [41] B. G. Pfrommer, M. Côté, S. G. Louie, M. L. Cohen, J. Comp. Phys., **131**, 233, (1997).
- [42] C. S. Wang, B. M. Klein, Phys. Rev. **B**, **24**, 6, (1981).
- [43] E. Rosencher, B. Vinter, P.G. Pisa, *Optoelectronics*, Cambridge University Press, (2002).
- [44] J. Wilson, F. B. Hawkes, *Optoelectronics: An Introduction*, Prentice Hall, (1996).
- [45] S. Ossicini, L. Pavesi, F. Priolo, *Light Emitting Silicon for Microphotonics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2003).

- [46] M. L. Cohen, J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, 2nd ed., Springer Ser. Solid-State Sci., 75, Springer, Berlin, Heidelberg, (1989).
- [47] L. Canham ed., *Properties of Porous Silicon*, TIEE, London (1997).
- [48] N. Koshida, *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2774, (1993).