

Yuriria, Gto., a 3 de Noviembre del 2021.

**M. en I. HERIBERTO GUTIÉRREZ MARTIN  
COORDINADOR DE ASUNTOS ESCOLARES  
P R E S E N T E.-**

Por medio de la presente, se otorga autorización para proceder a los trámites de impresión, empastado de tesis y titulación al alumno(a) Ing. Héctor Andrés Gómez Álvarez del **Programa de Maestría en Ingeniería Electrónica Aplicada** y cuyo número de **NUA** es: 388372 del cual soy director. El título de la tesis es: Estudio teórico del silicio poroso para aplicaciones de sensado de ozono, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre.

Hago constar que he revisado dicho trabajo y he tenido comunicación con los sinodales asignados para la revisión de la tesis, por lo que no hay impedimento alguno para fijar la fecha de examen de titulación.

**A T E N T A M E N T E**



GURYEV V. Igor, Dr.  
NOMBRE Y FIRMA  
**DIRECTOR DE TESIS  
SECRETARIO**



GURYEV V. Igor, Dr.  
NOMBRE Y FIRMA  
**DIRECTOR DE TESIS**



VARGAS RODRÍGUEZ Everardo, Dr.  
NOMBRE Y FIRMA  
**PRESIDENTE**



GUZMÁN CHÁVEZ Ana Dinora, Dra.  
NOMBRE Y FIRMA  
**VOCAL**



# UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

---

CAMPUS IRAPUATO - SALAMANCA  
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS  
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS MULTIDISCIPLINARIOS

“Estudio Teórico del Silicio Poroso  
para Aplicaciones de Sensado de  
 $O_3$ ,  $CO$ ,  $NO_2$  y  $SO_2$ ”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA APLICADA

PRESENTA:

ING. HÉCTOR ANDRÉS GÓMEZ ÁLVAREZ

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. IGOR V. GURYEV

CODIRECTOR DE TESIS:  
DR. J. EDUARDO CASTELLANOS ÁGUILA

YURIRIA, GUANAJUATO

NOVIEMBRE 2021



## Resumen

En este trabajo de tesis se presentan cálculos de primeros principios para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas del Silicio Poroso (SiP) interactuando con las moléculas  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  y  $CO$ , por ser de gran interés en su aplicación como sensor de gases. Las configuraciones más favorables de interacción entre el SiP y las moléculas, se obtuvieron mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). De acuerdo con los resultados obtenidos, el SiP pudiera actuar como un material absorbente de gases, el cuál en todos los casos, presenta cambios en su estructura de bandas electrónica, siendo el sistema SiP- $SO_2$  una propuesta interesante, dado que la aparición de estados interbanda pudiera verse reflejada en las propiedades luminiscentes del SiP.

## Abstract

In this work, first-principles calculations are presented to study the structural and electronic properties of the Porous Silicon (pSi) interacting with the molecules  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ , and  $CO$ , as they are of great interest in its application as a gas sensor. The most stable configuration between the pSi and the molecules was obtained from the Density Functional Theory (DFT). According to our results, the pSi could act as a gas absorbing material, and in all cases the electronic band structure presents changes, being the pSi- $SO_2$  system an interesting proposal, since the presence of interband states in the band structure of the pSi, could be reflected in the luminescent properties.

# Agradecimientos

- Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido para este programa de posgrado bajo la beca N° 959224.
- Al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS) por los recursos computacionales proporcionados para la realización de este trabajo.
- A la Universidad de Guanajuato (UG) por ofrecerme la oportunidad de estudiar en uno de sus programas de posgrado, igualmente a la División de Ingenierías del Campus Irapuato-Salamanca (DICIS) y al Departamento de Estudios Multidisciplinarios (DEM).
- Al Dr. Igor V. Guryev y al Dr. Jesús Eduardo Castellanos Águila por guiarme en la elaboración de este trabajo y asesorarme de la mejor manera posible.
- Al Dr. Everardo Vargas Rodríguez y a la Dra. Ana Dinora Guzmán Chávez por sus revisiones y correcciones, cuyo fin ha sido para la mejora del manuscrito, como parte de sus funciones siendo miembros del jurado evaluador.
- A la Ing. Ambiental Kimberley Itzel Lara Tovar, alumna de maestría de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por las discusiones interesantes que me permitieron aclarar algunos conceptos utilizados en este manuscrito.

# Dedicatoria

*A mi familia, a la memoria de mi padre, a la memoria de mis profesores, a la memoria de mis amigos y a la memoria de mi abuelo Don Pablo Álvarez Carmona.*

# Índice general

Agradecimientos	I
Dedicatoria	II
Índice general	1
<b>1 Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2 Marco Teórico</b>	<b>9</b>
2.1 Ecuación de Schrödinger de un sistema multielectrónico . . . . .	9
2.2 Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	12
2.2.1 Función Densidad . . . . .	13
2.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	14
2.2.3 Ecuación Fundamental de la DFT . . . . .	16
2.2.4 Método de Kohn-Sham . . . . .	18
2.2.5 Energía de Intercambio-Correlación . . . . .	22
2.2.5.1 LDA . . . . .	23
2.2.5.2 GGA . . . . .	24
2.2.6 Aproximación de Ondas Planas . . . . .	24
2.2.7 Teoría de Pseudopotenciales . . . . .	25
2.2.7.1 Pseudopotenciales Ultrasuaves . . . . .	27
2.2.8 Interacciones de Van der Waals . . . . .	27
2.2.8.1 Fuerzas de dispersión de London . . . . .	28
2.3 Características de los gases contaminantes . . . . .	28
<b>3 Metodología</b>	<b>31</b>
3.0.1 Método de cálculo . . . . .	31



<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
<b>4 Resultados</b>	<b>35</b>
4.0.1 Selección del tipo del funcional . . . . .	35
4.0.2 Propiedades Estructurales . . . . .	36
4.0.3 Propiedades Electrónicas . . . . .	42
<b>5 Conclusiones</b>	<b>50</b>
<b>Participación en Eventos</b>	<b>52</b>
<b>Anexo</b>	<b>53</b>
<b>A Perspectivas</b>	<b>54</b>
<b>B Paquete de cálculo: Quantum ESPRESSO</b>	<b>55</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>57</b>

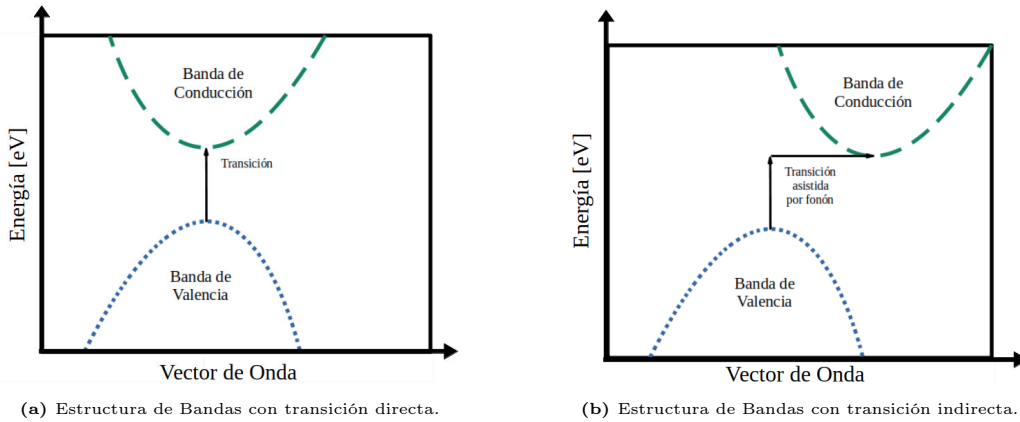
# Capítulo 1

## Introducción

El Silicio es el elemento más abundante en la corteza terrestre, el cual se encuentra principalmente en forma de dióxidos y silicatos. Además, mediante un proceso de crecimiento muy especializado, el silicio se separa de otros elementos para fabricarlo en su forma cristalina [1]. La estructura del Silicio cristalino es la estructura del diamante, una variación de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras, con un parámetro de red de 5.43 Å [2, 3]. Este material es un semiconductor intrínseco de banda indirecta, con valor de la energía de banda prohibida,  $E_{gap}$ , igual a 1.12 eV [4, 5]. Este material también puede ser utilizado en la elaboración de semiconductores extrínsecos, al doparlo con átomos de otros materiales. Por lo anterior este material ha sido ampliamente utilizado en el área de electrónica en la fabricación de varios componentes electrónicos, como los diodos y los transistores.

Un semiconductor es un elemento que tiene una conductividad eléctrica cuyo valor está entre la de un conductor metálico y la de un material aislante. Dentro del estudio de la física del estado sólido, este tipo de materiales se puede catalogar a partir del ancho de la banda prohibida: en un semiconductor, la banda prohibida está en un rango de energía [0.5 - 3 eV] en donde no existen estados electrónicos, y puede ser de naturaleza directa o indirecta [6].

Si el máximo de la banda de valencia, BV, y el mínimo de la banda conducción, BC, se localizan en el mismo sitio de alta simetría, p. ej.  $\Gamma$ , entonces el  $E_g$  es directo (Fig. 1.1a). Por el contrario, si los bordes de las bandas se localizan en diferentes sitios de alta simetría, la banda prohibida es de naturaleza indirecta, tal y como se representa en la Figura 1.1b.



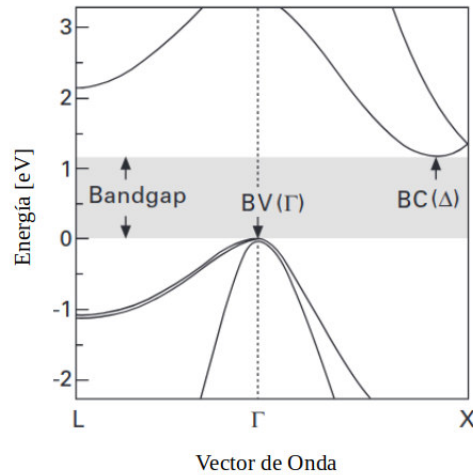
**Figura 1.1:** Esquemas de Bandas de los diferentes tipos de banda prohibida de un material semiconductor. La figura (1.1a) representa la banda prohibida de naturaleza directa, mientras que en la figura (1.1b) representa la banda prohibida de naturaleza indirecta.

En un semiconductor de banda prohibida directa, un electrón emite directamente un fotón al pasar de la banda de conducción a la banda de valencia. Mientras que con un material de banda prohibida indirecta, no se puede emitir un fotón porque el electrón le transfiere el momentum a la red cristalina mediante un fonón [7, 8]. La estructura de bandas del Silicio cristalino (Fig. 1.2), representado por el camino de alta simetría,  $L \left[ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right] \rightarrow \Gamma [0, 0, 0] \rightarrow X [1, 0, 0]$ , muestra que el máximo de la banda de valencia se localiza en el punto  $\Gamma$ , mientras que el mínimo de la banda de conducción se localiza en el punto  $\Delta$ . Ésto último muestra que el Silicio es un semiconductor de banda indirecta.

Sin embargo, este material carece de propiedades importantes para ser utilizado con éxito en la optoelectrónica: La emisión de luz tanto de manera espontánea como estimulada (eléctricamente) es nula y carece completamente de fotoluminiscencia, con lo cuál la interacción de este material con la luz no produce un cambio notable en sus propiedades, tanto electrónicas como ópticas [9]. Este pobre comportamiento del Silicio como material fotónico se debe principalmente a la naturaleza de la banda prohibida del material.

Para modificar las propiedades ópticas del Silicio se han implementado varias ideas, siendo de las primeras, dopar el material con átomos de materiales que presentan una buena emisión de luz, como el Erblio [10]. La principal desventaja de dopar el Silicio con Erblio es la poca intensidad de la luz emiti-

da. Sin embargo, las investigaciones del Silicio dopado con otras tierras raras, establece el punto de partida para el comienzo de la investigación con el confinamiento cuántico [11, 12], lo cual mejora su comportamiento fotónico.



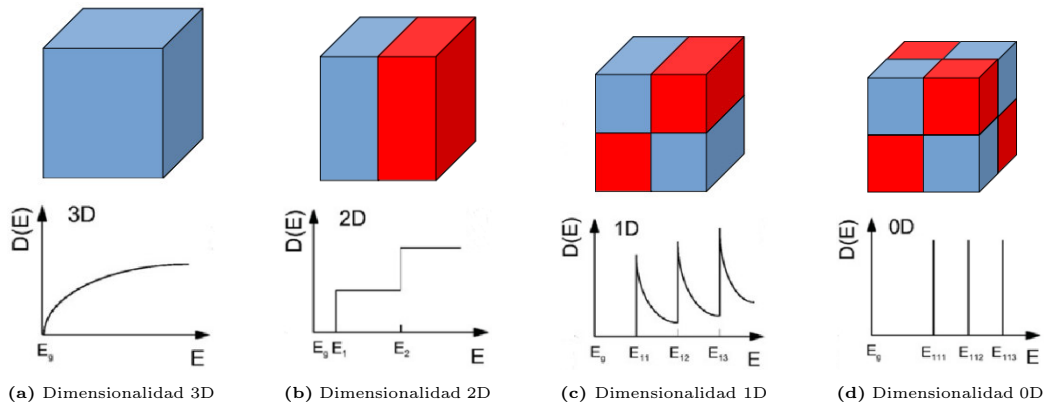
**Figura 1.2:** Estructura de bandas del Silicio cristalino [13], calculada con el método empírico Tight-binding [14]. La diferencia de energía entre la BV y la BC es la energía de la Banda Prohibida (Bandgap, en inglés). El mínimo de la banda de conducción ( $\Delta$ ), está ubicado entre los puntos de alta simetría  $\Gamma$  y X.

El confinamiento cuántico se presentan en materiales nanoestructurados de baja dimensionalidad (0D, 1D, y 2D), limitando de esta manera, el movimiento de los estados de los portadores de carga [15]. La reducción en las dimensiones de los materiales provoca cambios en su estructura electrónica que pueden ser explicados a partir del concepto de densidad de estados. La densidad de estados electrónicos en un sistema físico caracteriza el número existente de estados de energía disponibles por unidad de energía [16], tal y como se ve en la Figura 1.3.

En el caso de los sistemas de baja dimensionalidad, por ejemplo en los sistemas de 2D (Figura 1.3b), las heterouniones semiconductoras producen pozos de potencial cuyos anchos son proporcionales al espesor del material con menor ancho de banda prohibida de energía, y cuya profundidad depende de la diferencia de energía de las bandas prohibidas entre los distintos materiales. En el caso del Silicio, una manera de generar estos sistemas de baja dimensionalidad es mediante la generación de poros, lo cual lleva a la

formación de Silicio Poroso (SiP).

El SiP es un material a base de Silicio al cuál se le generaron poros por medio de un ataque electroquímico. Este material puede ser sintetizado directamente del mismo tipo de obleas de silicio, que son utilizadas en la fabricación de microchips [17]. Los poros generados en este material se asemejan a alambres cuánticos de sólo unos pocos nanómetros (como se ejemplifica en la Figura 1.3c). Este material es capaz de emitir luz visible a temperatura ambiente, tal y como fue descubierto por Canham en los años noventa [18]. Esta luminiscencia del material es debida al confinamiento cuántico en la nanoestructura, el cuál es generado por los hilos cuánticos (con dimensionalidad 1D) presentes en el material [19]. Asimismo, el SiP es un material de fácil fabricación, con alta reproducibilidad, capaz de operar a temperatura ambiente.



**Figura 1.3:** Estructuras de confinamiento cuántico con diferente dimensionalidad y sus respectivas gráficas de Densidades de Estados [20].

El tamaño de los poros afecta la forma en que tanto los fotones como los electrones viajan a través del material, por lo que se pueden obtener propiedades electrónicas y ópticas singulares para cada diferente tamaño de poro. Por lo anterior, la emisión de luz tanto de manera espontánea como estimulada incrementa significativamente, haciendo que el SiP presente la propiedad de fotoluminiscencia tal como se muestra en la Figura 1.4.

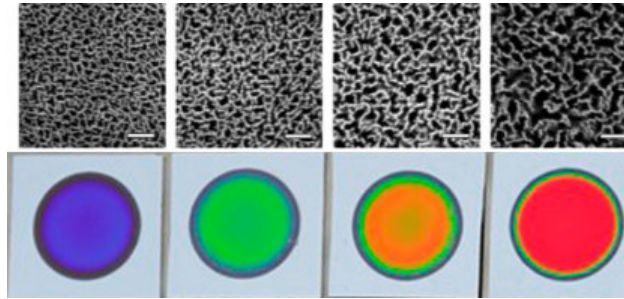
Dentro de las ventajas que presenta el SiP para su implementación está en su superficie específica, la cuál es mayor que la del Silicio cristalino.

Al tener mayor superficie específica, existe una mayor superficie con la cuál puede interactuar con diferentes tipos de moléculas [21], aparte del hecho de que la adsorción de moléculas químicas o biológicas dentro de los poros modifica las propiedades eléctricas y ópticas, permitiendo un enfoque de medición conveniente y sensible [22]. Lo anterior permite que sea viable fabricar nuevos dispositivos con potenciales aplicaciones en sensores, optoelectrónica y biotecnología [23].

Una de las desventajas del SiP es la ineficacia a la hora de convertir la luz en electricidad y viceversa [24], por lo cuál los aparatos basados en este material requieren una etapa de acoplamiento óptico, por lo que en la actualidad no son todavía económicamente viables. Sin embargo, si se aprovecha la propiedad de fotoluminiscencia del SiP para aplicaciones *in situ*, solamente será requerido como equipo de instrumentación una fuente de luz blanca, despreciando la necesidad de una etapa de acoplamiento óptico en la fabricación de nuevos dispositivos.

En años recientes, la ciudad de Salamanca, ubicada en el estado de Guanajuato, ha sido catalogada como una de las ciudades más contaminadas en México. Las principales causas de contaminación en esta ciudad son las fuentes de emisión fijas, como por ejemplo, la industria química y la generación de electricidad, entre otros [25]. Dentro de los contaminantes emitidos por las diversas industrias existen aquellos que son perjudiciales para la salud los habitantes de la zona, conocidos como contaminantes criterio, los cuáles son considerados peligrosos para la salud del ser humano y de la fauna [26].

Dado lo anterior, el monitoreo de los contaminantes criterio, como el dióxido de Nitrógeno ( $NO_2$ ), el dióxido de Azufre ( $SO_2$ ), el monóxido de Carbono ( $CO$ ) y el ozono ( $O_3$ ), es de gran interés para las empresas y las instituciones de gobierno, debido a la necesidad de realizar dicho monitoreo mediante sensores sensibles, con especificidad a las moléculas de interés y que puedan realizar la detección de forma *in situ*, utilizando para esto último las propiedades de luminiscencia del material. Para aprovechar las propiedades de luminiscencia del SiP, en este trabajo de investigación se estudió las interacciones entre los contaminantes criterio mencionados y el SiP con la finalidad de analizar si este material tiene posibles aplicaciones como un sensor de contaminantes *in situ*.



**Figura 1.4:** Obleas de SiP mostrando propiedades de fotoluminiscencia. Imagen proporcionada por la Dra. Zorayda Lazcano Ortiz, investigadora del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP).

Respecto a los efectos adversos de los contaminantes estudiados, tanto a la salud como al medio ambiente, se mencionan los siguientes:

- **Monóxido de Carbono ( $CO$ ):** Si se inhala en pequeñas concentraciones puede dar lugar a confusión mental, vértigo, dolor de cabeza, náuseas, debilidad y pérdida del conocimiento. Si se produce una exposición prolongada o continua, pueden verse afectados el sistema nervioso y el sistema cardiovascular. Lo anterior sucede debido a que la afinidad de este gas con la hemoglobina de la sangre impide el transporte de oxígeno a las células del organismo [27].
- **Dióxido de Nitrógeno ( $NO_2$ ):** Causa bronquitis y pulmonía, además de reducir de manera significativa la resistencia respiratoria a las infecciones. Es uno de los gases que causa la lluvia ácida, debido a que su interacción en agua produce ácido nítrico ( $HNO_3$ ) [28].
- **Ozono ( $O_3$ ):** Como es altamente oxidante, se utiliza para desinfectar, purificar y eliminar microorganismos patógenos, aunque a muy altas concentraciones puede causar irritación en la piel y los ojos. En una exposición constante a largo plazo provoca migraña, irritación de nariz y garganta, constricción del pecho y congestión pulmonar [29].
- **Dióxido de Azufre ( $SO_2$ ):** Los efectos dañinos a la salud a corto plazo, entre los que se encuentran dificultad para respirar, ataques de asma e infecciones respiratorias, están relacionados a una gran concentración de este contaminante. También es la principal causa de la lluvia ácida, debido a que en el ambiente es transformado en ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) [30, 31, 32].

# Capítulo 2

## Marco Teórico

En este capítulo se describe la teoría empleada para calcular las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas estudiados en esta tesis. Primero se describe la ecuación de Schrödinger, la cual sienta las bases de cualquier sistema multielectrónico descrito por la mecánica cuántica. Posteriormente, se explica la Teoría del Funcional de la Densidad, en donde se simplifica el problema de calcular la energía total de un sistema molecular. Luego, se expone la metodología considerada para dar solución al problema planteado. Al final, se describen algunas propiedades de las moléculas de los gases contaminantes de interés.

### 2.1 Ecuación de Schrödinger de un sistema multielectrónico

Para describir un sistema multielectrónico, resolvemos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación 2.1) en los cálculos cuantitativos de las propiedades de los sistemas microscópicos:

$$H\Psi = E\Psi. \tag{2.1}$$

Para hallar su solución se establecen las energías de todas las partículas presentes en el sistema, a través del Hamiltoniano total del problema (ecuación 2.2). Para facilitar su solución se consideran dos tipos de electrones: los de valencia, que contribuyen al enlace químico y a las propiedades del sistema, y los electrones del carozo, formado por el núcleo del átomo y los electrones



de capas internas, los cuales están enlazados fuertemente en una estructura cerrada y casi no influyen en las propiedades [33].

De acuerdo a la ecuación 2.2, la cual describe el hamiltoniano de un sistema multielectrónico [34, 35],  $\mathbf{r}_i$  es la posición del electrón  $i$ -ésimo,  $\mathbf{r}_{ij}$  es la distancia entre los electrones  $i$ -ésimo y  $j$ -ésimo,  $\mathbf{R}_\alpha$  es la posición del núcleo  $\alpha$ ,  $\mathbf{R}_{\alpha\beta}$  es la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $m$  es la masa del electrón,  $M_\alpha$  la masa del núcleo  $\alpha$ , las variables  $i, j$  varían entre 1 y  $N$  (número de electrones) y  $\alpha, \beta$  entre 1 y  $N_n$  (número de núcleos):

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ij}} \\
 & + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta>\alpha}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_{\alpha\beta}} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0 (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)},
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

donde el primer y segundo término corresponden, respectivamente, a las energías cinética del electrón y del núcleo. El tercer término representa la interacción entre electrones, el cuarto término a la interacción núcleo-núcleo y, finalmente, el quinto término a la interacción electrón-núcleo. En otros términos, el Hamiltoniano contiene: la energía cinética de los electrones y de los núcleos, así como las interacciones entre ambos, tal y como se presenta a continuación:

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e}. \tag{2.3}$$

Como en un cristal el número de partículas por cada  $cm^3$  es del orden de  $10^{23}$ , hacemos uso de una serie de aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger, a partir del Hamiltoniano establecido previamente. A continuación se describen cada una de ellas:

a. Aproximación de Born-Oppenheimer:

Tomando en cuenta que la masa de los núcleos es mayor que la de los electrones, los electrones tienen una inercia menor y su capacidad de respuesta ante las perturbaciones externas es mayor que la de los núcleos, por lo tanto, la velocidad de los núcleos es despreciable. De esta manera, se puede fijar la posición de los núcleos en  $\mathbf{R}_\alpha$  y estudiar

únicamente los estados energéticos de los electrones a su alrededor. Por lo tanto, un Hamiltoniano electrónico se puede escribir como:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n}, \quad (2.4)$$

donde la ecuación de Schrödinger electrónica por cada configuración nuclear estará dada por:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (2.5)$$

Con base a lo anterior, se simplifica el problema al considerar como un potencial efectivo a los núcleos atómicos.

b. Aproximación de los electrones de valencia:

Los electrones de valencia son los que tienen una energía de enlace menor, por lo tanto, se pueden extraer fácilmente del átomo para participar en las interacciones entre átomos. Considerando únicamente a los electrones de valencia, el hamiltoniano electrónico se expresa:

$$H_e \cong H_e^v = T_e^v + V_{e-e}^v + V_{n-e}^v, \quad (2.6)$$

donde  $H_e$  es el hamiltoniano electrónico,  $H_e^v$  es el hamiltoniano de los electrones de valencia,  $T_e^v$  es la energía cinética de los electrones de valencia,  $V_{e-e}^v$  es la interacción entre los electrones de valencia y  $V_{n-e}^v$  es la interacción de los electrones de valencia y el núcleo. De esta forma se reduce el número de partículas a considerar en nuestro hamiltoniano.

c. Aproximación monoeléctronica:

El hamiltoniano total se convierte en un hamiltoniano separable, utilizando el siguiente proceso:

- (i) El campo creado por la nube de electrones es considerado en un punto.
- (ii) Se realiza esta aproximación para todas las posiciones electrónicas del sistema.

- (iii) Se introduce un campo  $\Omega(\mathbf{r}_i)$ , de manera que cada punto  $\mathbf{r}_i$  tenga el valor que correspondería al considerar todas las interacciones electrónicas en ese punto. Entonces:

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \Omega(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)}. \quad (2.7)$$

De esta manera se descompone el hamiltoniano en la suma de hamiltonianos monoeléctricos que dependen únicamente de  $\mathbf{r}_i$ :

$$h_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega(\mathbf{r}_i) + v(\mathbf{r}_i), \quad (2.8)$$

donde  $v(\mathbf{r}_i)$  representa el potencial experimentado por el  $i$ -ésimo electrón debido a la presencia de todos los núcleos. De esta manera, el hamiltoniano total es la suma de hamiltonianos monoeléctricos:

$$H_e = \sum_{i=1}^N h_i. \quad (2.9)$$

Después de describir la importancia de separar el hamiltoniano en su parte nuclear y electrónica, se empleará un modelo teórico, el cual es una aproximación al hamiltoniano electrónico (ecuación 2.7) que toma en cuenta el grado de complejidad del problema, el coste computacional del mismo y las propiedades físicas de interés, siendo en este caso la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés).

En la teoría DFT, la densidad electrónica es la única variable necesaria para conocer el estado fundamental de un sistema de  $N_e$  electrones. En esta teoría se utilizan las ecuaciones de Kohn-Sham, para pasar de un sistema de electrones interactuantes a uno de electrones no interactuantes, donde los electrones se desplazan en un potencial efectivo [36, 37, 38, 39]. Este proceso se hace a través de la aproximación del funcional de la energía de intercambio-correlación.

## 2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

Los métodos a primeros principios (*ab initio*) de estructura electrónica son los más costosos, pero conducen a resultados precisos. Únicamente necesitan

como datos de entrada los tipos de átomos empleados y el número de electrones del sistema junto con sus posiciones, para calcular las propiedades, tanto electrónicas, como estructurales y mecánicas del sistema.

La teoría DFT se comenzó a emplear en el campo de la química y la física cuántica a mediados de los años 60, producto del trabajo realizado por Hohenberg, Khon y Sham [40, 41]. Demostraron que el estado fundamental de un sistema con muchos electrones está enteramente determinado por su densidad electrónica. A comienzos de los años 70, se empezó a implementar la teoría DFT en sistemas químicos, y se obtuvieron resultados satisfactorios, sobre todo en metales de transición y en moléculas organometálicas. Sin embargo, el método era incapaz de predecir la estructura y energía de las moléculas estudiadas con igualdad de precisión. En este trabajo de investigación, se determinaron las propiedades estructurales y electrónicas del SiP a diferentes porosidades, además de sus variaciones cuando el SiP interactúa con las moléculas de  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ , y  $O_3$ .

### 2.2.1 Función Densidad

Dada la función de onda de un sistema multielectrónico,  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ , donde  $N$  es el número de electrones y  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$  contiene las coordenadas espaciales y de espín para cada electrón del sistema, la probabilidad de encontrar un electrón dentro de un volumen  $d\mathbf{x}_1$  viene dada por la expresión [42, 43]:

$$d\mathbf{x}_1 \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N, \quad (2.10)$$

donde esta probabilidad no depende de la ubicación del resto de los electrones. Además, como los electrones son partículas idénticas, la probabilidad de encontrar a cualquiera de ellos, dentro del mismo elemento de volumen, es igual a:

$$N d\mathbf{x}_1 \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N = \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1, \quad (2.11)$$

en donde  $\rho(\mathbf{x}_1)$  es la función densidad. Integrando la función densidad respecto a la coordenada de espín el resultado es la densidad electrónica del estado fundamental será  $\rho(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r})$ :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N. \quad (2.12)$$

A partir de la ecuación anterior, observamos que las propiedades más importantes para esta densidad electrónica son:

- Se desprecia a una distancia infinita:

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0. \quad (2.13)$$

- El número total de electrones es obtenido a partir de su integración:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.14)$$

- Es un observable que puede ser determinado de manera experimental.

Conocida una densidad electrónica,  $\rho$ , se conoce también la energía, debido a que la energía es un funcional de la densidad,  $E = E[\rho]$ , y también es un funcional exacto, sí y sólo sí  $\rho$  es exacta.

Este funcional de la densidad se puede descomponer en otros funcionales dependientes de la densidad:

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{ext}[\rho] + J[\rho] + W_{xc}[\rho], \quad (2.15)$$

de donde está implementada la aproximación de Born-Oppenheimer (ecuaciones 2.3 y 2.4). El término  $E[\rho]$  es la energía total,  $T[\rho]$  es la energía cinética de los electrones,  $v_{ext}[\rho]$  es el campo externo donde se mueven los electrones (la mayor parte de las veces es el potencial electrón-núcleo),  $J[\rho]$  es la repulsión coulombiana y  $W_{xc}[\rho]$  es la energía de intercambio-correlación.

Hay que tener en cuenta que para el término de energía de intercambio-correlación no se puede calcular un valor exacto, de manera que se deben hacer uso de aproximaciones para el mismo.

### 2.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

La teoría DFT está basada en dos teoremas formulados por Hohenberg y Kohn:

- PRIMER TEOREMA

*“Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no-degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental.”*

Las consecuencias de este teorema son:

- Cualquier observable puede describirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.
- De una densidad electrónica no pueden derivarse dos potenciales externos, debido a que, dada una densidad, el potencial externo ya queda determinado.
- La energía total del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + v_{ext}[\rho], \quad (2.16)$$

en donde  $T[\rho]$  y  $V_{e-e}[\rho]$  no dependen del potencial externo.

- SEGUNDO TEOREMA

*“La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.”*

A consecuencia de este teorema se deduce que dada una densidad electrónica de prueba que sea N-representable, es decir, que cumpla las propiedades:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0 \quad y \quad \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.17)$$

se cumple que:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{e-e}[\tilde{\rho}] + v_{ext}[\tilde{\rho}], \quad (2.18)$$

en donde  $E_0$  es la energía del estado fundamental. Esta expresión nos asegura que, dada una densidad de prueba, se puede obtener una energía mayor o igual que la energía exacta del estado fundamental. Por lo tanto, la densidad electrónica del estado fundamental no-degenerado se puede calcular de forma exacta, encontrando con esto la densidad que minimice la energía del estado fundamental:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = 0, \quad (2.19)$$

(se escribe  $E_v$ , debido a que esta energía depende del potencial externo).

Como conclusión, a partir de una densidad electrónica y aplicando los teoremas de Hohenberg-Kohn, se puede resolver la ecuación de Schrödinger electrónica en el estado fundamental mediante el método variacional, y calcular:

1. El número total de electrones (2.14).
2. El potencial  $v(\mathbf{r})$  queda fijo a partir del potencial externo:

$$\frac{\delta v_{ext}}{\delta \rho} = v(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

### 2.2.3 Ecuación Fundamental de la DFT

Al minimizar el funcional de la energía respecto de la densidad electrónica  $\delta E_v[\rho] = 0$  se debe asegurar la conservación de la N-representabilidad (ecuación 2.17) durante el proceso de optimización. Por eso se debe introducir la siguiente restricción:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N = 0. \quad (2.21)$$

Esta restricción es introducida por medio del método de los multiplicadores de Lagrange, construyendo la siguiente función:

$$E_v[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right), \quad (2.22)$$

en donde  $\mu$  es el coeficiente indeterminado de Lagrange que representa a un potencial químico. Entonces, se minimiza la ecuación 2.22:

$$\delta[E_v[\rho] - \mu(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N)] = 0. \quad (2.23)$$

Si se define el diferencial de un funcional F como:

$$\delta F = F[\rho + \delta\rho] - F[\rho] = \int \frac{\delta F(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

se puede obtener:

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0, \quad (2.25)$$

y luego, reagrupando:

$$\int \left[ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \mu \right] \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0. \quad (2.26)$$

Reordenando, llegamos a la condición de minimización restringida:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.27)$$

Además, como los términos  $T[\rho]$  y  $V_{e-e}[\rho]$  no dependen del potencial externo, son funcionales universales, y en consecuencia estos se pueden expresar como un solo funcional (equivalente al de Hartree-Fock)[42, 43]:

$$F_{HF}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]. \quad (2.28)$$

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones 2.16, 2.17 y 2.28 en la ecuación 2.27 se puede expresar el potencial químico como:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HF}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}, \quad (2.29)$$

donde esta ecuación recibe el nombre de ecuación fundamental de la DFT.



### 2.2.4 Método de Kohn-Sham

El método de Kohn y Sham toma como sistema de referencia un sistema de  $N$  partículas que no interactúan entre sí y que se mueven debido a la presencia de un potencial externo  $v_s(\mathbf{r})$  (ecuación 2.20). Los subíndices  $s$  indican que no hay interacción. De esta manera se puede expresar el hamiltoniano del sistema (ecuación 2.9) en unidades atómicas y con el mismo subíndice que el potencial:

$$H_s = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_s(\mathbf{r}_i), \quad (2.30)$$

siendo  $N$  el número total de electrones.

Con el nuevo hamiltoniano del sistema,  $H_s$ , se puede calcular la energía para las funciones de onda no interactuantes entre sí,  $\chi_i$ :

$$\left[ \frac{-1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad ; \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.31)$$

Este sistema de referencia permite calcular la densidad exacta, porque las partículas no interactúan entre ellas, solamente sienten la presencia de un potencial externo:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{OC}} |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (= \rho^{exacta}(\mathbf{r})), \quad (2.32)$$

en donde  $N_{OC}$  es el número de orbitales ocupados ( $N/2$  para un sistema de capa cerrada).

Entonces, la energía cinética exacta de este sistema se calcula con la siguiente expresión:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{OC}} \left\langle \chi_i \left| \frac{-1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle. \quad (2.33)$$

Para este sistema, la ecuación fundamental de la DFT se puede expresar como:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.34)$$

en donde

$$E_v[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{OC}} \varepsilon_i = T_s[\rho] + \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

Para el caso real, es decir, en un sistema de  $N$  partículas que interactúan entre ellas, la ecuación 2.35 se puede expresar con la siguiente expresión:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{e-e}[\rho], \quad (2.36)$$

en donde se añade el término  $V_{e-e}$  (los electrones interactúan entre ellos). La energía cinética en este sistema real es diferente a la energía cinética para el sistema de referencia (ecuación 2.33); solamente coinciden cuando la solución de HF es exacta. Entonces, la ecuación 2.36 puede ser expresada como:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{e-e} - J[\rho]), \quad (2.37)$$

donde la energía de repulsión coulombica (energía de Hartree) estará dada por:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.38)$$

y

$$W_{xc}[\rho] = V_{e-e}[\rho] - J[\rho], \quad (2.39)$$

$$T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho], \quad (2.40)$$

siendo los términos  $W_{xc}[\rho]$  y  $T_c[\rho]$  la energía electrónica de intercambio-correlación y la energía cinética de correlación, respectivamente. Finalmente, la energía de intercambio-correlación total es igual a la expresión:

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + W_{xc}[\rho]. \quad (2.41)$$

La energía de intercambio-correlación también se puede escribir a partir de un potencial de intercambio-correlación  $v_{xc}(\mathbf{r})$ :

$$E_{xc}[\rho] = \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.42)$$

Entonces, la ecuación 2.37 se puede ser expresada como:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (2.43)$$

Empleando la ecuación fundamental de la teoría DFT (ecuación 2.27) en la ecuación 2.43 obtenemos:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.44)$$

definiendo el potencial de Hartree como:

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|}, \quad (2.45)$$

y definiendo el potencial de intercambio-correlación:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.46)$$

y, entonces, sustituyendo las ecuaciones 2.45 y 2.46 en la ecuación 2.44, obtenemos:

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.47)$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.48)$$

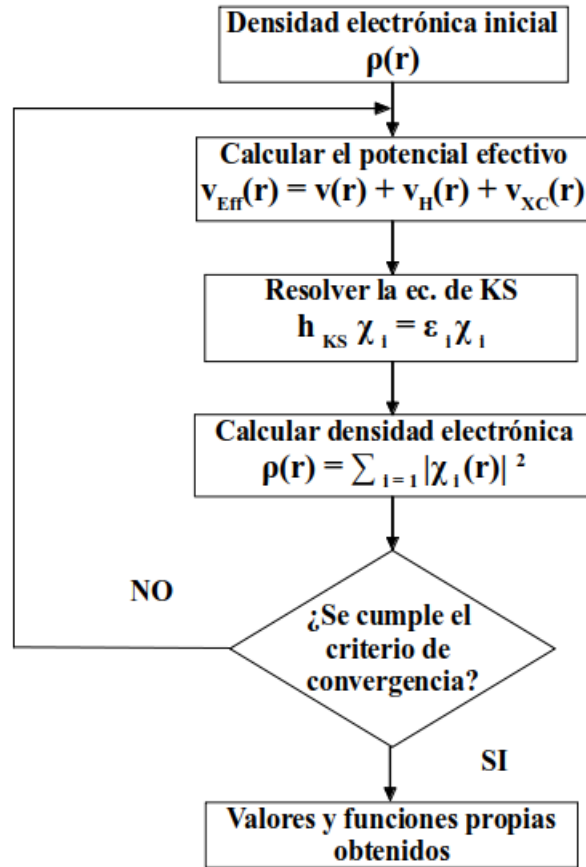
Si se comparan las ecuaciones 2.34 y 2.47 se puede observar que la única diferencia está en el potencial de intercambio-correlación. Por lo tanto, el hamiltoniano monoparticular de Kohn-Sham es:

$$h_{KS}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad ; \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.49)$$

en donde la delta de Kronecker  $\delta_{ij}$  es la condición de ortonormalización y el hamiltoniano del sistema se define como:

$$h_{KS} = \frac{-1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}). \quad (2.50)$$

El procedimiento a seguir para encontrar los valores propios se describe a continuación: se parte de un conjunto de orbitales moleculares de prueba  $\chi(\mathbf{r})$  con los que se calcula la densidad electrónica (ecuación 2.32). Entonces, mediante esta densidad se calcula el  $v_{eff}$  (ecuación 2.48) y finalmente se resuelve la ecuación de Kohn-Sham (ecuación 2.49) obteniendo los valores y las funciones propias. Este proceso se va repitiendo hasta llegar al criterio de



**Figura 2.1:** Diagrama de flujo donde se muestra el proceso para encontrar los valores propios y las funciones propias, dentro del Método de Khon-Sham

convergencia establecido, como se muestra en la en el diagrama de la Figura 2.1.

Aunque la teoría DFT es un método aproximado, la densidad electrónica  $\rho$  es exacta. En esta metodología se incorpora toda la energía de correlación, pero no se conoce con exactitud el  $v_{eff}$ , siendo la única fuente de imprecisiones. Para solucionar esta fuente de error, que es el potencial de intercambio-correlación, se hace uso de aproximaciones, pero primeramente se debe conocer la relación entre la energía de intercambio-correlación y este potencial:

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int e_{xc}[\rho]d\mathbf{r}, \quad (2.51)$$

en donde  $\varepsilon_{xc}$  es la energía de intercambio-correlación por cada partícula, en un punto  $\mathbf{r}$ , pero dependiente de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $e_{xc}$  es la energía de intercambio-correlación por unidad de volumen. Tomando en cuenta las ecuaciones 2.46 y 2.51 se puede expresar el potencial de intercambio-correlación como:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta e_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.52)$$

La energía total del estado fundamental se puede expresar como:

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - J[\rho] + V_{n-n}, \quad (2.53)$$

en donde se ha añadido el término de la energía de repulsión nuclear  $V_{n-n}$ .

### 2.2.5 Energía de Intercambio-Correlación

La energía de intercambio es la correspondiente reducción energética del sistema electrónico debida a la antisimetría de la función de onda. Esto se debe a que la función de onda de un sistema multielectrónico debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones cualquiera, porque los electrones son fermiones. Esta antisimetría de la función de onda del sistema produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo spin que reduce la energía coulombiana. Cuando la energía de intercambio se agrega en un cálculo de energía total, se le hace referencia como la aproximación de Hartree-Fock [44].

La energía de correlación es la diferencia entre la energía de un sistema multielectrónico y la energía calculada con la aproximación de Hartree-Fock. Esto es ocasionado por el hecho de que la energía del sistema electrónico bajo la aproximación de Hartree-Fock se puede reducir si los electrones con espines opuestos también están espacialmente separados. De esta manera la energía Coulombiana del sistema se reduce incrementando la energía cinética de los mismos [45].

Las aproximaciones más utilizadas para la solución del término de intercambio-correlación son los funcionales híbridos. Algunos ejemplos de

funcionales híbridos son: BLYP [46], B3LYP [47], PBE [48], PW91 [49], PZ [50], entre otros. Esta teoría se encuentra implementada en diversos paquetes de cálculo, como por ejemplo Quantum ESPRESSO [51]. Los funcionales de intercambio-correlación en la teoría del estado sólido están basados en la Teoría de Pseudopotenciales, que a su vez dependen de la implementación de los funcionales del tipo LDA como GGA [44], los cuáles se definen a continuación.

### 2.2.5.1 LDA

En la Aproximación de la Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés) [41, 44] la energía de intercambio-correlación de un sistema electrónico es modelada asumiendo que la energía de un electrón,  $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ , es igual a la energía de intercambio-correlación de un sistema homogéneo de un gas electrónico con la misma densidad, en donde los sólidos pueden ser considerados como cercanos al límite de este gas electrónico homogéneo [40]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (2.54)$$

en donde

$$\frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial[\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})]}{\partial\rho(\mathbf{r})} \quad (2.55)$$

y

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.56)$$

La LDA asume que el funcional de la energía de intercambio-correlación es puramente local y que el sistema electrónico de estudio es homogéneo, debido a que, en principio, esta aproximación ignora la energía de intercambio-correlación debido a las inhomogeneidades vecinas de un electrón ubicado dentro de la densidad electrónica. Esta aproximación se puede modelar de manera más general como la Aproximación de la Densidad Local de Espín (LSDA o simplemente LSD, por sus siglas en inglés) [40]:

$$E_{xc}^{LSD}[\rho(\mathbf{r})\uparrow, \rho(\mathbf{r})\downarrow] = \int d^3\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{hom}(\mathbf{r})[\rho(\mathbf{r})\uparrow, \rho(\mathbf{r})\downarrow]. \quad (2.57)$$

en donde

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})\uparrow + \rho(\mathbf{r})\downarrow, \quad (2.58)$$

y se asume que el eje de cuantización del espín es el mismo en todos los puntos en el espacio.

### 2.2.5.2 GGA

Si a la aproximación de la densidad local se le incluyen los cambios de la densidad electrónica en función de su posición, es decir el gradiente, tenemos una aproximación conocida como del Gradiente Generalizado, como se ve en la ecuación 2.59:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]. \quad (2.59)$$

La Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [48, 49] tiene la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}) \uparrow, \rho(\mathbf{r}) \downarrow] = \int d^3\mathbf{r} f[\rho(\mathbf{r}) \uparrow, \rho(\mathbf{r}) \downarrow, |\nabla\rho(\mathbf{r}) \uparrow|, |\nabla\rho(\mathbf{r}) \downarrow|], \quad (2.60)$$

en donde el valor de la energía de intercambio-correlación dependenden también de la magnitud del gradiente de la densidad electrónica, así como del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. Esta modificación con respecto a la LDA brindan una mejora al momento de calcular varias propiedades de un sistema electrónico, como lo puede ser los parámetros de red. En comparación con la aproximación anterior, la GGA sobreestima los valores calculados del parámetro de red del sistema de estudio, hecho que se tiene que tomar en cuenta al momento de compararlo con resultados experimentales.

Tanto la aproximación LDA como la GGA se encuentran implementadas en el paquete de simulación computacional Quantum ESPRESSO [51].

### 2.2.6 Aproximación de Ondas Planas

Cuando se modela un material en estado sólido por medio de un sistema multielectrónico uno de los principales problemas es la necesidad de utilizar un número infinito de electrones, que a su vez requieren de conjunto infinito de

ondas planas para representarlos. Una función de onda electrónica se puede escribir como un conjunto de ondas planas, con el cuál también se puede describir la función de onda de un sistema multielectrónico:

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.61)$$

donde  $\mathbf{k}$  es un vector de la primera zona de Brillouin,  $n$  es el índice de banda, el cuál representa las diferentes funciones de onda con el mismo vector  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{G}$  es un vector de red recíproco que contiene la periodicidad del sistema [34].

Si sustituímos la ecuación 2.61 en la ecuación 2.31, obtenemos:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ -\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + v_{eff}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \right] c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \varepsilon_{n,\mathbf{k}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (2.62)$$

que representa un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco.

El término de energía cinética,  $\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ , está limitado por un valor máximo, conocido como Energía de Corte ( $E_{cut}$ ):

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}. \quad (2.63)$$

Este término se puede variar para cambiar el número de ondas planas utilizadas para representar la función de onda del sistema [52].

### 2.2.7 Teoría de Pseudopotenciales

Teniendo en cuenta que se necesita una gran cantidad de ondas planas para tener una buena representación de una función de onda, es necesario implementar más aproximaciones para que tener un bajo costo computacional. La Teoría de Pseudopotenciales permite modelar las funciones de onda utilizando un número relativamente bajo de ondas planas [53, 54, 55].

En los materiales sólidos, las propiedades físicas dependen mayormente de los electrones de valencia (con los que se forman enlaces) en mayor medida de lo que dependen de los electrones del carozo atómico, éstos últimos ligados fuertemente al núcleo del átomo. De esta manera, es necesario solamente

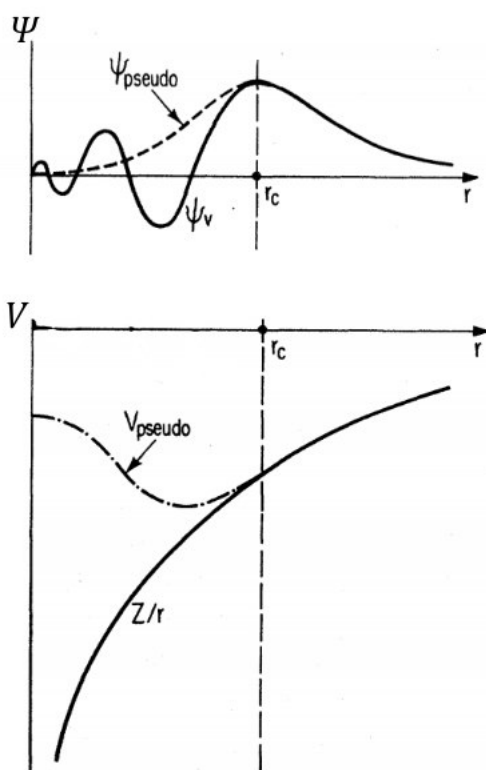


representar el comportamiento de los electrones de valencia para modelar una función de onda de un sistema multielectrónico. Esta representación se logra a partir de Pseudopotenciales.

Los Pseudopotenciales,  $V_{pseudo}$ , son potenciales efectivos que utilizan pseudofunciones de onda,  $\psi_{pseudo}$ , las cuales solamente necesitan reproducir el comportamiento de los electrones de valencia en la región de valencia, como se puede observar en la figura 2.2:

$$V_{pseudo} \rightarrow V \quad \forall r > r_c; \quad V \approx \frac{Z}{r}, \quad (2.64)$$

en donde  $V$  es el potencial efectivo,  $V_{pseudo}$  es el pseudopotencial y  $r_c$  es el



**Figura 2.2:** Representación ilustrada de una función de onda  $\chi_V$  y su correspondiente potencial efectivo, ambos representados con líneas continuas, junto con la pseudofunción  $\chi_{pseudo}$  y el pseudopotencial  $V_{pseudo}$ , estos últimos representados con líneas punteadas, utilizados para modelar de manera aproximada el comportamiento de los electrones de valencia, a partir de un radio de corte  $r_c$  [44].

radio de corte a partir del cual el potencial y el pseudopotencial coinciden.

Con la implementación de los pseudopotenciales para modelar únicamente el comportamiento de los electrones de valencia, se reduce de manera significativa el número de ondas planas para representar una función de onda.

### 2.2.7.1 Pseudopotenciales Ultrasuaves

En los códigos modernos de estructuras electrónicas de ondas planas se utilizan varias formas distintas de pseudopotenciales, una de las más comunes es el Pseudopotencial Ultrasuaves (USP, por sus siglas en inglés).

El Usp no conserva la norma de la función de onda dentro del radio de corte  $r_c$  (las pseudofunciones pueden ser los más “suaves” posibles), con el fin de eliminar la condición de “Conservación de la Norma [56, 57]”, para reducir aún más el número de ondas planas, con lo cuál se requiere una energía de corte menor en comparación con los pseudopotenciales que si conservan la norma matemática [58, 59, 60]:

$$\int_{r < r_c} d\mathbf{r}^3 \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \neq \int_{r < r_c} d\mathbf{r}^3 \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_j(\mathbf{r}). \quad (2.65)$$

La expresión para este tipo de pseudopotencial tiene la siguiente forma:

$$V_{Usp} = V_{loc}(r) + V_{no-loc}(r), \quad (2.66)$$

siendo  $V_{loc}(r)$  el potencial local y  $V_{no-loc}(r)$  el potencial no local:

$$V_{no-loc}(r) = \sum_{ij} D_{ij}^0 |\beta_i\rangle \langle \beta_j|, \quad (2.67)$$

en donde  $D^0$  y  $\beta$  son coeficientes que caracterizan al pseudopotencial y son diferentes para cada especie atómica.

### 2.2.8 Interacciones de Van der Waals

Para lograr una mejor exactitud y confiabilidad de los métodos implementados en química computacional, como la DFT, es necesario implementar

correcciones, como lo son las debidas a las interacciones de Van der Waals (VdW). Las interacciones de VdW entre dos átomos surgen de la interacción del momentos dipolares instantaneos, estos mismos generados debido a la fluctuación de las densidades electrónicas [61].

### 2.2.8.1 Fuerzas de dispersión de London

Para incluir las correcciones debidas a las interacciones de VdW, es convenientemente útil incluir una buena descripción de las fuerzas de dispersión en el marco de la DFT en donde el término de corrección para el funcional de energía de Kohn–Sham se obtiene a partir de las fuerzas de dispersión de London [62], el cuál es calculado de la siguiente manera:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp}, \quad (2.68)$$

en donde  $E_{DFT-D}$  es el término de la energía corregido,  $E_{DFT}$  es el término de la energía sin corregir y  $E_{disp}$  es el término de corrección.

El término de corrección  $E_{disp}$  se calcula de la siguiente manera:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} C_{6ij} \left[ \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|^{-6} f_{damp}(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|) \right] \quad (2.69)$$

y

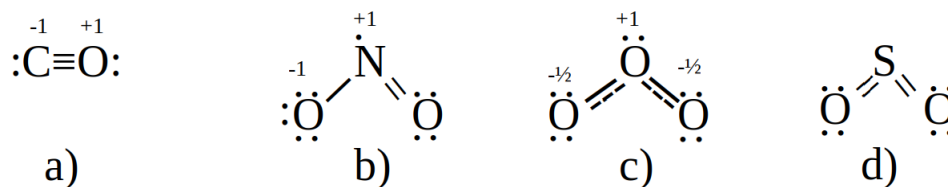
$$f_{damp}(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|) = s_6 \cdot \left\{ 1 + \exp \left[ -d \cdot \left( \frac{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}, \quad (2.70)$$

en donde  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  es el vector de la distancia átomo-átomo,  $\mathbf{R} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}$  son los vectores de red,  $s_6$  es el parámetro de escala dependiente del funcional, y  $d$  es un parámetro que sintoniza la inclinación de la función de amortiguación. El coeficiente  $C_6$  es un parámetro semiempírico que es proporcional a las polarizabilidades atómicas y a las primeras energías de ionización, y los términos  $C_{6ij}$  son calculados para cada par atómico por la media geométrica de los términos atómicos,  $C_{6ij} = \sqrt{C_{6i} \cdot C_{6j}}$ , y los términos  $r_0$  son calculados por la suma simple del radio de VdW de los pares atómicos,  $r_0 = r_{0i} + r_{0j}$ .

## 2.3 Características de los gases contaminantes

Los gases contaminantes de interés en este trabajo de investigación son conocidos por sus efectos adversos a la salud humana y al medio ambiente, en

la Figura 2.3 están representadas estas moléculas por medio de diagramas de Lewis.



**Figura 2.3:** Representación de las moléculas de gases contaminantes de a)  $CO$ , b)  $NO_2$ , c)  $O_3$  y d)  $SO_2$ , por medio de estructuras de Lewis.

A continuación se detallan algunas de sus propiedades:

- **Monóxido de Carbono ( $CO$ ):** Formado por la unión de un átomo de Carbono y otro de Oxígeno mediante un triple enlace covalente, en donde los átomos de tienen carga formal de -1 y +1, respectivamente. Es una molécula lineal, con una distancia intermolecular de 1.128 Å [63].
- **Dióxido de Nitrógeno ( $NO_2$ ):** Compuesto formado por la unión de dos átomos de Oxígeno y uno de Nitrógeno. Es una molécula resonante con estructura angular formada por dos enlaces: un doble enlace covalente, entre el átomo de Nitrógeno y un átomo de Oxígeno, y un enlace covalente polar, entre el átomo de Nitrógeno y el otro átomo de Oxígeno. El promedio de las distancias de enlace es de 1.20 Å, tiene un ángulo de enlace de  $134^\circ$  y una carga negativa deslocalizada en el átomo de Nitrógeno. El átomo de Nitrógeno y los dos de Oxígeno tienen carga formal de +1, 0 y -1, respectivamente [28].
- **Ozono ( $O_3$ ):** Compuesto por tres átomos de Oxígeno, resultado de la interacción de los átomos de Oxígeno disociados con el Oxígeno diatómico. Es una molécula resonante con estructura angular formada por dos enlaces covalentes resonantes, uno simple y otro doble, que frecuentemente cambian de posición. El promedio de las distancias de enlace es de 1.278 Å, tiene un ángulo de enlace de  $116.8^\circ$ , el átomo central tiene una carga formal de +1 y los otros dos átomos una carga formal efectiva de  $-\frac{1}{2}$ , esto último debido a su comportamiento resonante [29].

- **Dióxido de Azufre ( $SO_2$ ):** Formado por dos átomos de Oxígeno y un átomo de Azufre. Es una molécula con estructura angular formada por dos enlaces covalentes dobles. El Azufre puede tener electrones de valencia en el tercer nivel de energía, este átomo cumple con una de las excepciones de la regla del octeto. El promedio de las distancias de enlace es de 1.431 Å, tiene un ángulo de enlace de  $119.0^\circ$ , y el átomo de Azufre y los átomos de Oxígeno tienen una carga formal de 0 [30, 31, 32].

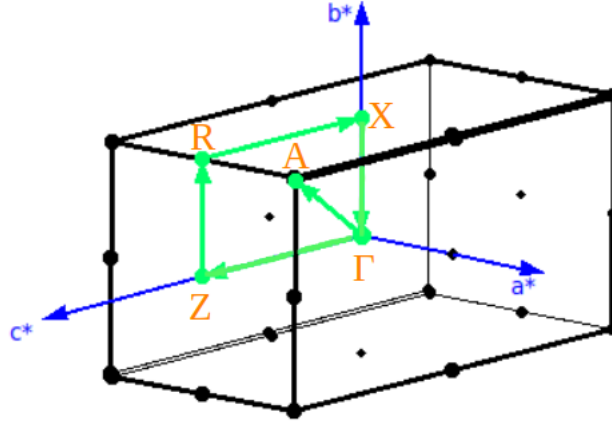
# Capítulo 3

## Metodología

Con los fundamentos teóricos explicados en el capítulo anterior, es posible obtener una buena aproximación del estado fundamental de un sistema. A partir de la densidad electrónica se puede calcular una serie diversa de propiedades, como parámetros y ángulos de red, energías totales y de formación, etc. Estas propiedades se pueden comparar directamente con resultados experimentales con la finalidad de validar una metodología determinada. Actualmente ya se utilizan estos métodos para realizar predicciones sobre el desarrollo de diversos materiales, previo a su síntesis en el laboratorio. Este capítulo presenta la metodología empleada para calcular las propiedades de interés, que son las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas de estudio.

### 3.0.1 Método de cálculo

Para llevar a cabo este trabajo de investigación utilizamos la teoría DFT, tal como está implementada en el paquete computacional Quantum ESPRESSO [51]. El material estudiado es el SiP con cuatro porosidades diferentes, así como su interacción con las moléculas  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO$  y  $O_3$ . Los cálculos se realizaron a partir de pseudopotenciales ultrasuaves, donde el término de intercambio-correlación se aproximan mediante los funcionales del tipo GGA de acuerdo a la parametrización desarrollada por Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [48].



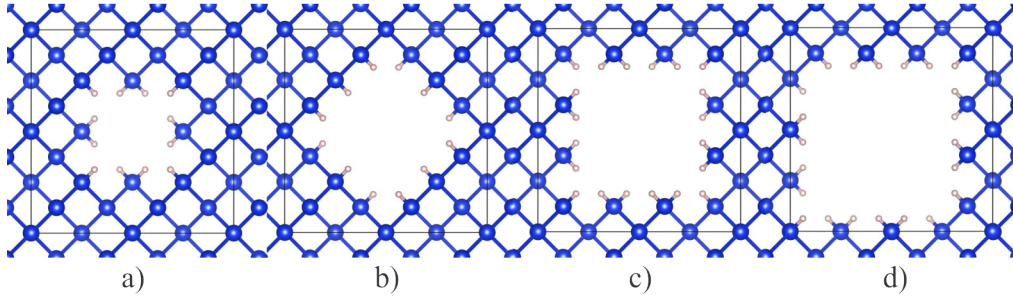
**Figura 3.1:** Camino de puntos  $k$  seleccionado en la zona de Brillouin [64].

La precisión de dichos cálculos dependen de diversos parámetros tales como la energía de corte, la energía de la densidad de carga, el criterio de convergencia y el mallado de puntos- $k$ , los cuales se muestran dentro de la Figura B.1 del Anexo B de esta tesis. Las energías de corte y de la densidad de carga empleadas son de 65 Ry (884.369 eV) y 650 Ry (8843.695 eV), respectivamente. El criterio de convergencia para determinar la configuración más estable de los sistemas propuestos, es  $1 \times 10^{-4}$  Ry.

Para el cálculo de las estructuras de bandas electrónicas y de las densidades de estados totales y parciales se utilizó el mallado de puntos- $k$  en la zona de Brillouin de  $5 \times 5 \times 10$ , el cual se implementa mediante el método de Monkhorst-Pack [65]. Por medio de éste, se especifica una cantidad de puntos- $k$  en cada dirección del espacio recíproco, para calcular la energía total y las propiedades electrónicas de los sistemas de estudio. La determinación de las estructuras de bandas se hizo siguiendo el camino de alta simetría mostrado en la Figura 3.1, mismo que es utilizado por Vázquez *et al* (2002) [64]:

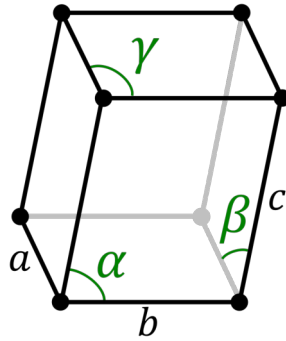
$$\Gamma(0,0,0) \rightarrow Z(0,0,\frac{1}{2}) \rightarrow R(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \rightarrow X(0,\frac{1}{2},0) \rightarrow \Gamma(0,0,0) \rightarrow A(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}).$$

En este estudio se propusieron cuatro porosidades del SiP, las cuales se presentan en la Figura 3.2. Las estructuras de SiP propuestas son construidas



**Figura 3.2:** Representación esquemática del SiP pristino pasivado con Hidrógeno en las concentraciones de a) 15.625 %, b) 28.125 %, c) 40.625 %, y d) 56.25%, respectivamente. Todas las moléculas estudiadas en este trabajo de tesis se colocaron en el interior del poro en diferentes orientaciones.

a partir de una estructura de Silicio cristalino de 32 átomos, de la cual se retiran átomos de Silicio. Las dimensiones iniciales de estas estructuras son de  $10.85 \times 10.85 \times 5.43 \text{ \AA}$ , equivalente a una supercelda de  $4 \times 4 \times 2$ , respecto al parámetro de red del Silicio cristalino, generando una celda tetragonal ( $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ , y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) tal y como se puede observar en la Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Representación de los parámetros de red y los ángulos en las celdas de Bravais, en este caso, para un sistema tetragonal [66].

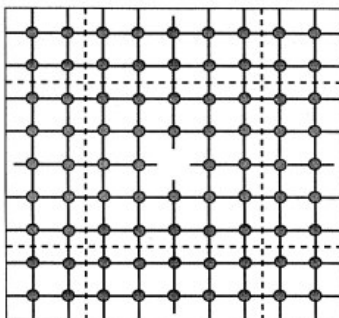
La porosidad  $\mathbf{p}$ , se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$p = \frac{\text{No. átomos Si removidos}}{\text{No. átomos Si totales}} \times 100 \quad (3.1)$$

en donde **No. átomos Si totales = 32**, en nuestro caso, ya que es la cantidad de átomos de Silicio de una estructura cristalino sin porosidad. Al remover los átomos de la estructura, los enlaces sueltos de las estructuras son pasivados con átomos de Hidrógeno para completar el octeto, como se ve en la



Figura 3.2, con el fin de facilitar la convergencia de los cálculos. Dado que los poros del SiP son consideradas como defectos que interrumpen la simetría traslacional del material periódico (silicio cristalino), se empleó el modelo de la supercelda para representar el material. Bajo este modelo el poro es replicado periódicamente tal y como se ejemplifica en la Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Representación gráfica de una supercelda que incluye un defecto, en este caso, una vacancia en un sistema sólido. La supercelda es el área encerrada por líneas punteadas, las celdas unitarias son marcadas por líneas sólidas [44].

Luego de establecer los valores de los parámetros y las dimensiones iniciales de las estructuras de SiP prístino, se procede a optimizarlas para calcular las configuraciones de mínima energía, siendo estas las más estables. El estudio de la interacción del SiP con las diferentes moléculas de gases contaminantes se llevó a cabo mediante la inclusión de ellas en cada uno de los poros, considerando para ello diferentes orientaciones moleculares dentro del poro (configuraciones). Es importante mencionar que después de la relajación estructural todas ellas presentaban orientaciones y energías finales similares, por lo que este factor no es determinante en las propiedades estudiadas.

A partir de las configuraciones más estables se calcularon las propiedades estructurales y electrónicas, tales como la densidad de estados total y parcial, así como las estructuras de bandas.

# Capítulo 4

## Resultados

En este capítulo se presentan los resultados finales de este trabajo de tesis. En primer lugar, se analizan los parámetros estructurales, tales como parámetros de red, ángulos y la energía de formación, de las estructuras de SiP prístinas, es decir, sin interactuar con las moléculas de gases contaminantes. Posteriormente, se reportan los efectos estructurales del SiP al interactuar con el  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  y el  $CO$ , así como las energías de interacción de los diferentes sistemas propuestos.

Finalmente, se analizan las propiedades electrónicas tanto de los sistemas de SiP aislados como de los sistemas con gases contaminantes, en donde se muestran las estructuras de bandas, las densidades de estados totales (DOS) y parciales (PDOS), así como la distribución de la densidad de carga total.

### 4.0.1 Selección del tipo del funcional

La selección del tipo de funcional se determinó a partir de la optimización del parámetro de red y del ancho de banda prohibida del Silicio cristalino. Para ello se compararon los valores de ambos parámetros obtenidos con los funcionales del tipo LDA y GGA, respecto a los valores experimentales, tal y como se muestran en la Tabla 4.1. En ambos casos tanto  $a_0$  como  $E_{gap}$  son menores a los valores reportados, sin embargo, los valores que más se aproximan al resultado experimental son aquellos obtenidos con el funcional del tipo GGA. Esto es debido a que la LDA tiende a sobreestimar las energías de enlace, obteniéndose mayores energías de cohesión y por lo tanto, menores valores de parámetro de red. Por el contrario, la GGA tiende a subestimar

el enlace y producir menores energías de cohesión, sin embargo, los parámetros de red suelen estar en buen acuerdo a los valores experimentales. Los valores de energía de la banda prohibida tienen buena correspondencia con los reportados en otras fuentes, en donde los resultados teóricos tienen una diferencia de  $\sim 0.6$  eV con respecto al valor experimental [67]. La corrección a la subestimación del ancho de banda prohibida requieren cálculos del tipo de quasipartícula (scGW), o mediante el uso de funcionales híbridos del tipo HSE o PBE0, los cuales son computacionalmente muy costosos y están fuera de los objetivos de esta tesis.

Tipo de Funcional	$a_0$ [Å]	$E_{gap}$ [eV]
LDA	5.396	0.578
GGA	5.422	0.562
Experimental [2, 3, 68]	5.430	1.100

**Tabla 4.1:** Parámetros de red  $2a_0$  del Silicio cristalino: funcional tipo GGA (PBE [48]) y LDA (PZ [50]).

## 4.0.2 Propiedades Estructurales

Para llevar a cabo este estudio, se propusieron 4 porosidades de SiP, todas ellas en una celda unitaria de  $4 \times 4 \times 2$ . En la Tabla 4.2 se muestran los parámetros de red ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$ ) y ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) después de la optimización estructural. Estos valores estructurales se pueden comparar con valores calculados en trabajos previos de investigación. Comparando éstos con los valores reportados para las porosidades propuestas, donde ( $\mathbf{a}=\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ): (11.205, 5.487) para 15.62%, (11.014, 5.526) para 28.12% y (12.012, 5.174) para 40.62%, y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  en el caso de los ángulos para todas las porosidades [69].

Se puede observar que los valores obtenidos de ambos parámetros están en buen acuerdo respecto a los reportados, siendo el sistema con una porosidad del 56% el que mayor deformación estructural presenta. Asimismo, podemos notar que todos los sistemas se expanden en  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$ , mientras que se comprimen en  $\mathbf{c}$ , respecto a los parámetros iniciales.

Para asegurarnos de la estabilidad de las estructuras propuestas, se calculó la energía de formación del SiP a las distintas porosidades a partir de

Porosidad	<b>a, b</b>	<b>c</b>	$\alpha, \beta$	$\gamma$
15.62 %	11.079	5.486	90.000	90.000
28.12 %	10.940	5.502	90.000	90.000
40.62 %	12.224	4.795	90.000	90.000
56.25 %	12.147	5.770	80.788	88.459

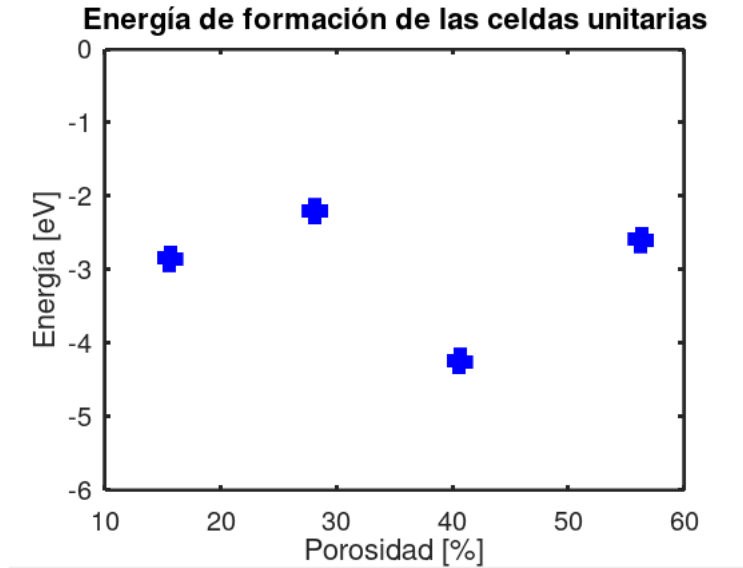
**Tabla 4.2:** Parámetros de red ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) y ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) optimizados para cada celda unitaria. Los parámetros de red  $a$  y  $b$ , y los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$ , son iguales por lo que se registró solo uno de ellos. Los valores de los parámetros de red y ángulos están reportados en Å y grados, respectivamente.

la ecuación 4.1:

$$E_F = E_{Si} - E_{SiP} - \mu_{Si}n_{Si} + \mu_H n_H, \quad (4.1)$$

donde  $E_F$  es la energía de formación,  $E_{Si}$  es la energía de una estructura de silicio cristalino con 32 átomos de Si,  $E_{SiP}$  es la energía del SiP,  $n_{Si}$  es el número de átomos de silicio retirados en cada estructura,  $n_H$  es el número de átomos de Hidrógeno agregados para pasivar las estructuras de SiP, y  $\mu_{Si}$  y  $\mu_H$  son el potencial químico de Silicio e Hidrógeno, respectivamente. El potencial químico para el silicio es calculado a partir de la energía individual de los átomos de Si que conforman el silicio cristalino, mientras que para el Hidrógeno es determinado como la mitad de la energía de la molécula de  $H_2$ .

Los valores de la  $E_F$  se representan en la Figura 4.1. Puede observarse que en todos los casos la energía de formación es negativa, indicando que las estructuras son estables con respecto a sus átomos constituyentes y sus reservorios, siendo el sistema al 40.62 % el de mayor estabilidad. Es importante señalar que aunque la  $E_F$  del SiP a la porosidad del 56.25 % es factible, los parámetros estructurales correspondientes (Tabla 4.2), presentan una gran deformación debido a que la relación entre el número de enlaces Si-Si y Si-H se reduce, generando efectos de confinamiento en la región localizada en torno al poro, lo cual confiere inestabilidad estructural. De esta manera se crea un límite en el número de átomos que pueden ser removidos para crear una porosidad en estas estructuras [69]. Además, a porosidades superiores del 50 %, el tamaño de poro es muy grande y no interactúa con las moléculas cuando estas se incluyen dentro del poro. Con base en lo anterior, los cálculos de interacción con las moléculas de gases contaminantes se llevaron a cabo a las porosidades del 15.62 %, 28.12 % y 40.62 %, siendo esta última la porosidad con mayor estabilidad frente a las otras.



**Figura 4.1:** Energías de formación de las estructuras de SiP. Las energías de formación de los sistemas de SiP prístinos presentan valores negativos.

A partir de las estructuras optimizadas del silicio poroso prístino, se estudiaron las interacciones entre el SiP y los diferentes gases contaminantes propuestos. La optimización estructural de los sistemas SiP-X, donde  $X=SO_2, NO_2, O_3, CO$ , se realizaron bajo las mismas condiciones usadas para las estructuras de SiP prístino.

	$\delta V$ [%]		
	15.62 %	28.12 %	40.62 %
<i>SiP</i> – <i>CO</i>	-0.0496	-0.3980	-0.1549
<i>SiP</i> – <i>NO</i> <sub>2</sub>	-1.9086	-0.8029	-0.3594
<i>SiP</i> – <i>O</i> <sub>3</sub>	-2.1025	-0.6198	-0.4526
<i>SiP</i> – <i>SO</i> <sub>2</sub>	-0.5614	-0.1209	-0.0981

**Tabla 4.3:** Deformación volumétrica de las celdas unitarias del SiP al interactuar con las moléculas de gases contaminantes en comparación con el SiP prístino.

En la Tabla 4.3 se muestra la deformación volumétrica del SiP al interactuar con las moléculas de gases contaminantes. En este caso, la deformación

volumétrica está definida de la siguiente forma:

$$\delta V = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100 \%, \quad (4.2)$$

en donde  $\delta V$  es la deformación volumétrica,  $V_0$  es el volumen del SiP prístino y  $V$  es el volumen del SiP después de interactuar con las moléculas de gas contaminante.

En todos los casos tenemos valores negativos de la deformación volumétrica que van del rango de -0.05 a -2.10 %, los cuales indican que el SiP en presencia de los gases se contrae. Esto es debido a que los átomos de Hidrógeno que se emplean para pasivar los enlaces sueltos del Si, se orientan hacia la molécula, la cual se colocó en el centro del poro generando la contracción volumétrica. En general, la deformación volumétrica es mayor en los sistemas de baja porosidad, disminuyendo a medida que la porosidad incrementa, siendo este un resultado esperado. Es importante señalar que los casos límite (SiP-CO y SiP-O<sub>3</sub> al 15.62 %) presentan esos valores debido a la geometría y orientación de la molécula dentro del poro. Además, en promedio, el sistema SiP-CO presenta los menores porcentajes de deformación, dado que el CO es una molécula lineal con baja ocupación dentro del poro. Por el contrario, el sistema SiP-O<sub>3</sub> exhibe las mayores deformaciones estructurales.

	Energía de Interacción [eV]		
	15.62 %	28.12 %	40.62 %
<i>SiP - CO</i>	-0.160	-0.205	-0.105
<i>SiP - NO<sub>2</sub></i>	-0.484	-0.394	-0.199
<i>SiP - O<sub>3</sub></i>	-0.458	-0.399	-0.209
<i>SiP - SO<sub>2</sub></i>	-0.229	-0.354	-0.194

**Tabla 4.4:** Energías de interacción de todos los sistemas propuestos.

Particularmente, dado que el ozono es un gas muy reactivo, el sistema SiP-O<sub>3</sub> se optimizó en varias etapas. Primeramente, la relajación estructural de dicho sistema se hizo manteniendo fijos los átomos de silicio y de hidrógeno, permitiendo que el ozono se relaje libremente dentro del poro. Posteriormente, se procedió a optimizar las coordenadas del SiP, así como las dimensiones de la celda. De esta forma se evita la formación de H<sub>2</sub>O y

de radicales  $(OH)^{\cdot}$ , lo cual implica rupturas de enlaces Si-H, O-O y O=O, y energías de formación que incluyan la generación de agua y otras moléculas formadas por los radicales hidróxilo.

En la Tabla 4.4 se reporta la energía de interacción ( $E_{int}$ ), la cual es una propiedad física que nos da información del tipo de enlace que se forma entre el SiP y los gases propuestos, calculada a partir de la siguiente expresión:

$$E_{int} = E_{SiP-X} - (E_{SiP} + E_X), \quad (4.3)$$

donde  $E_{int}$  es la energía de interacción del sistema SiP-X,  $E_{SiP-X}$  es la energía total del sistema SiP-X,  $E_{SiP}$  y  $E_X$  son la energía total del SiP aislado y de la molécula de gas contaminante, respectivamente.

Todas las energías de los sistemas de interacción SiP-X tienen valores negativos, lo cual indica que las moléculas de gases contaminantes pueden alojarse dentro del SiP. Asimismo, la magnitud de la  $E_{int}$  está directamente relacionada con el tipo de absorción que se está llevando a cabo, siendo en todos los casos del tipo de fisisorción, al no presentarse enlaces entre el silicio poroso y la molécula absorbida [70, 71, 72]. De manera experimental, se ha reportado que las energías de interacción entre el SiP y los gases contaminantes de interés pudieran ser del tipo de fisisorción [73, 74, 75].

	Distancia de Interacción [Å]		
	15.62 %	28.12 %	40.62 %
$SiP - CO$	2.770	3.143	3.597
$SiP - NO_2$	2.545	2.945	3.626
$SiP - O_3$	2.557	3.162	3.728
$SiP - SO_2$	2.840	2.945	3.884

**Tabla 4.5:** Distancias de interacción entre las estructuras de SiP y las moléculas de gases contaminantes.

Es importante señalar que la energía de interacción es mayor en los sistemas de baja porosidad, disminuyendo conforme la porosidad incrementa. Además, el sistema SiP-CO presenta los menores valores de magnitud de  $E_{int}$  lo cual es debido a que el CO es una molécula lineal, presentando una menor ocupación dentro del poro. Para los casos de SiP-CO y SiP-SO<sub>2</sub> al 15.62 % y 28.12 %, respectivamente, las energías de interacción no siguen el comportamiento descrito. Esto está relacionado con la posición y orientación molecular

dentro del poro, generando que en el primer caso, la molécula lineal de CO se localice vertical al centro del poro y no interactué con su superficie; mientras que en el segundo caso, la proximidad del Azufre del SO<sub>2</sub> con los hidrógenos del SiP, incrementan la energía de interacción.

	Distancia de enlace [Å]		
	15.62 %	28.12 %	40.62 %
<i>SiP</i>	1.481	1.482	1.481
<i>SiP - CO</i>	1.483	1.483	1.484
<i>SiP - NO<sub>2</sub></i>	1.489	1.488	1.487
<i>SiP - O<sub>3</sub></i>	1.490	1.486	1.484
<i>SiP - SO<sub>2</sub></i>	1.488	1.485	1.484

**Tabla 4.6:** Distancias de enlace Si-H.

Debido a que  $E_{int}$  está directamente relacionada con su distancia, en la Tabla 4.5 se presenta la distancia de interacción ( $d_{int}$ ) de todos los sistemas propuestos. De manera contraria que en los casos de la deformación volumétrica y  $E_{int}$ , la  $d_{int}$  incrementa a medida que la porosidad del SiP también lo hace. Además de que en promedio, el sistema con menor distancia de interacción es el sistema SiP-NO<sub>2</sub>. Sin embargo, este comportamiento es causado por los mismos dos factores que afectan la deformación y la energía de interacción, la orientación molecular y ocupación dentro del poro. Por lo tanto, se puede observar que a menor distancia de interacción, mayor será tanto la energía de interacción como la deformación estructural. Esto último se puede corroborar con la distancia de enlace Si-H tal y como se reporta en la Tabla 4.6.

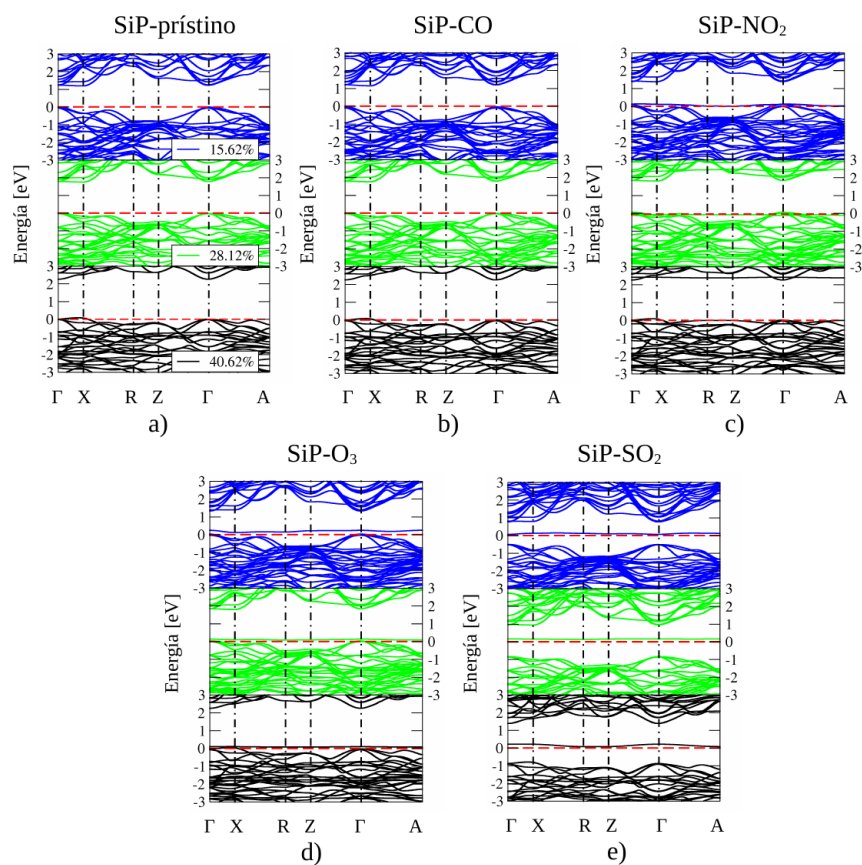
En la Tabla 4.6 se presentan las distancias de enlace promedio entre el Si y los hidrógenos, es importante este análisis, ya que los hidrógenos que conforman la superficie dentro del poro son los átomos que primeramente interactúan con las moléculas fisorbidas. Para el sistema puro, la distancia de enlace Si-H incrementa respecto del valor experimental que es de 1.473 Å [76, 77], conservándose esta distancia independientemente de la porosidad. Sin embargo, cuando las estructuras de SiP entran en interacción con las moléculas de gases contaminantes, esta distancia incrementa. Por el contrario, cuando la porosidad incrementa,  $d_{int}$  tiende al valor calculado para el caso del SiP prístino. Esto corrobora que a mayores porosidad, mayores distancias



de interacción, conllevando a menores energías de interacción, como se ha discutido previamente.

### 4.0.3 Propiedades Electrónicas

Con el objetivo de entender y relacionar los efectos de la interacción de los gases contaminantes en las propiedades electrónicas del SiP, se determinó el ancho de banda prohibida,  $E_{gap}$ , (Tabla 4.7) a partir de las estructuras de banda y densidad de estados, DOS, (Fig. 4.2 y 4.3, respectivamente). Las estructuras de bandas se realizaron a lo largo de las direcciones de alta simetría mostradas en la Figura 3.1.



**Figura 4.2:** Estructuras de bandas de las estructuras de SiP, tanto prístinos como en interacción con las moléculas de gases contaminantes. En las subfiguras cada color diferente en las gráficas representa una porosidad diferente. La línea punteada roja indica el nivel de la energía de Fermi para todas las estructuras.

De la Figura 4.2 observamos que el SiP prístino es un semiconductor de banda directa, con un ancho de banda prohibida que incrementa a medida que la porosidad lo hace, lo cual está en un buen acuerdo con otros reportes [69, 64, 78]. La característica del  $E_{gap}$  directo, se contrapone al del Si cristalino, sistema de partida del SiP, el cual posee un ancho de banda prohibida indirecto [13]. Esto se debe al modelo de la supercelda empleado ya que una celda unitaria grande conlleva el plegamiento de la zona de Brillouin en donde se reduce su tamaño haciendo que el mínimo de la banda de conducción del silicio cristalino se mueva hacia el centro de la zona de Brillouin (sobre  $\Gamma$ ), volviendo la banda prohibida directa [79, 80].

Asimismo, la energía de Fermi ( $E_f$ ), definida como la energía del nivel más alto ocupado por un electrón a 0 K, se indica en todos los casos en el 0 de energía. Esto permitirá caracterizar electrónicamente a los sistemas SiP propuestos.

	$E_{gap}$ [eV]		
	15.62 %	28.12 %	40.62 %
<i>SiP</i>	1.224	1.811	2.259
<i>SiP - CO</i>	1.228	1.802	2.240
<i>SiP - NO<sub>2</sub></i>	1.263	1.789	2.245
<i>SiP - O<sub>3</sub></i>	1.295	1.800	2.276
<i>SiP - SO<sub>2</sub></i>	1.279	1.796	2.258

**Tabla 4.7:** Anchos de banda prohibida de todos los sistemas propuestos de SiP. Las energías de la banda prohibida de la porosidad de 40.62 % están de acuerdo el ancho de banda experimental de 2.20 eV, calculado a partir del SiP con tamaños de poro en la escala de los nanómetros [81, 82].

Para el caso de los sistemas SiP-CO (Fig. 4.2b), observamos que la topología de las bandas en las tres porosidades se conserva respecto a las del SiP prístino, preservando el ancho de banda prohibida, tal y como se puede corroborar en la Tabla 4.7. Esto está directamente relacionado con los aspectos estructurales discutidos en la sección anterior, donde la orientación y ocupación del CO son factores importantes a considerar en los sistemas de interacción, siendo los sistemas SiP-CO los menores. Esto se ratifica al comparar el valor del  $E_{gap}$  de los sistemas SiP-CO contra su homólogo intrínseco, los cuales son invariantes en la presencia del CO. Además, dado que la energía de Fermi está localizada sobre el borde de la banda de valencia, este

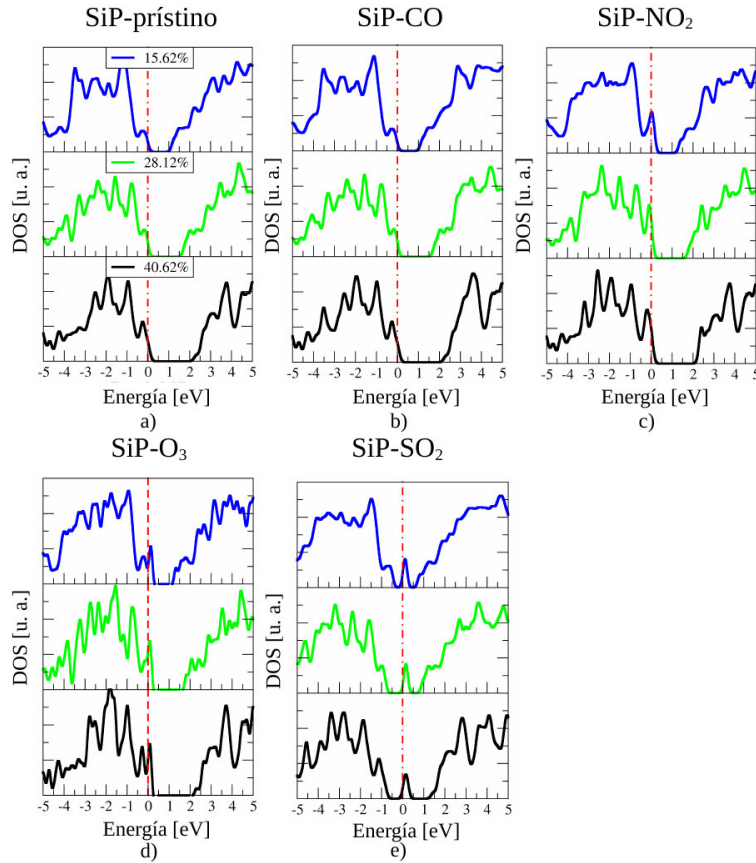
sistema puede ser considerado un semiconductor del tipo  $p$ .

Para el sistema SiP-NO<sub>2</sub>, se observa un comportamiento similar al de CO, donde las topologías de las bandas y  $E_{gap}$ , a las diferentes porosidades, presentan ligeras variaciones, siendo en el caso del 40.62% el sistema con mayores cambios, subiendo los niveles de energía de los bordes de la banda de valencia y conducción. Esto se debe a la interacción entre los orbitales del Si y los orbitales del NO<sub>2</sub>, siendo esta la diferencia más importante en la densidad de estados (ver Figuras 4.3c y 4.4c).

Para el caso del SiP interactuando con el O<sub>3</sub>, notamos claras diferencias respecto al sistema prístino. Podemos localizar una banda sobre el borde de la banda de valencia debido al orbital  $p$  del Oxígeno. La magnitud de  $E_{gap}$  incrementa (respecto al SiP puro) a concentraciones del 15.62%, y conforme incrementa la porosidad, el ancho de banda prohibida tiende hacia los valores del SiP prístino (ver Tabla 4.7). Esto se debe al tamaño de poro, ya que a mayor porosidad, mayores distancias de interacción. Dado que el nivel de referencia ( $E_f$ ) se encuentra sobre el borde de la banda de valencia, el material puede ser considerado semiconductor del tipo  $p$ .

Finalmente, para el sistema SiP-SO<sub>2</sub>, notamos comportamientos similares al sistema con O<sub>3</sub>, donde el ancho de banda del SiP-SO<sub>2</sub> al 15.62%, incrementa respecto al del sistema puro, pero a medida que incrementa la porosidad,  $E_{gap}$  converge hacia los del SiP puro (Tabla 4.7). Sin embargo, se observa una banda localizada dentro del ancho de banda prohibida. Esto es causado por los estados  $p$  del Oxígeno, cambiando su posición respecto de la BV y BC conforme el  $E_{gap}$  incrementa a medida que la porosidad también lo hace. Además, por la posición del nivel de Fermi notamos que la banda está desocupada. Esta última característica sería interesante de controlar, puesto que si la banda pudiera estar parcialmente ocupada, se podrían generar transiciones interbanda que repercutirían en las propiedades luminiscentes del SiP a distintas porosidades.

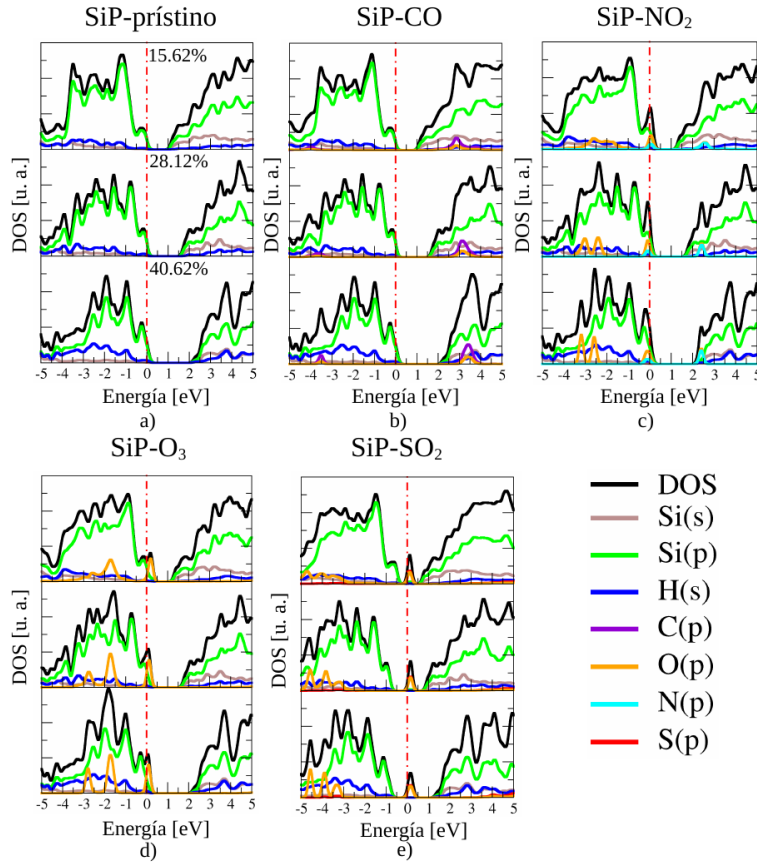
En la Figura 4.3 se presentan las densidades de estados totales obtenidas para los sistemas propuestos a las diferentes porosidades. Los valores negativos corresponden a las bandas de valencia mientras que los positivos a las bandas de conducción. En general podemos observar cambios en los espectros de la DOS de los sistemas SiP-X, respecto a los correspondientes



**Figura 4.3:** Densidades de Estados de las estructuras de SiP, tanto prístinas como en interacción con las moléculas de gases contaminantes. En las subfiguras de la a) a la e) cada color diferente en las gráficas representa una porosidad diferente. La línea punteada roja representa el nivel de la energía de Fermi para todas las estructuras.

espectros del SiP prístino, notándose la aparición o desdoblamiento de algunos estados sobre el máximo de la banda de valencia y sobre el mínimo de la banda de conducción. La magnitud del desdoblamiento es dependiente de  $d_{int}$  y  $E_{int}$ , lo cual genera hibridaciones particulares entre los orbitales del Si y los respectivos a los elementos que conforman los gases contaminantes.

En la Figura 4.4 se muestran las densidades de estados parciales determinadas para todos los sistemas propuestos en este trabajo de tesis. La líneas verticales punteadas representa al nivel de la energía de Fermi.



**Figura 4.4:** Densidades de Estados Parciales de las estructuras de SiP, tanto prístinas como en interacción con las moléculas de gases contaminantes.

Para el caso de SiP prístino (Fig. 4.4a), la banda de valencia (-5 a 0 eV) muestra una gran influencia de los orbitales  $p$  del Si, con pequeñas contribuciones por parte del Hidrógeno. Por el contrario, la banda de conducción (1 a 5 eV) está conformada mayormente por los orbitales  $s$  y  $p$  del Si. Para las diferentes porosidades se observa un aumento de los anchos de banda prohibida, lo cual está en buen acuerdo con reportes previos [69, 64]. En general, el Oxígeno es el elemento que se encuentra en todos los gases contaminantes, por lo que podemos partir de este para desarrollar un análisis sistemático sobre los comportamientos electrónicos de los sistemas propuestos.

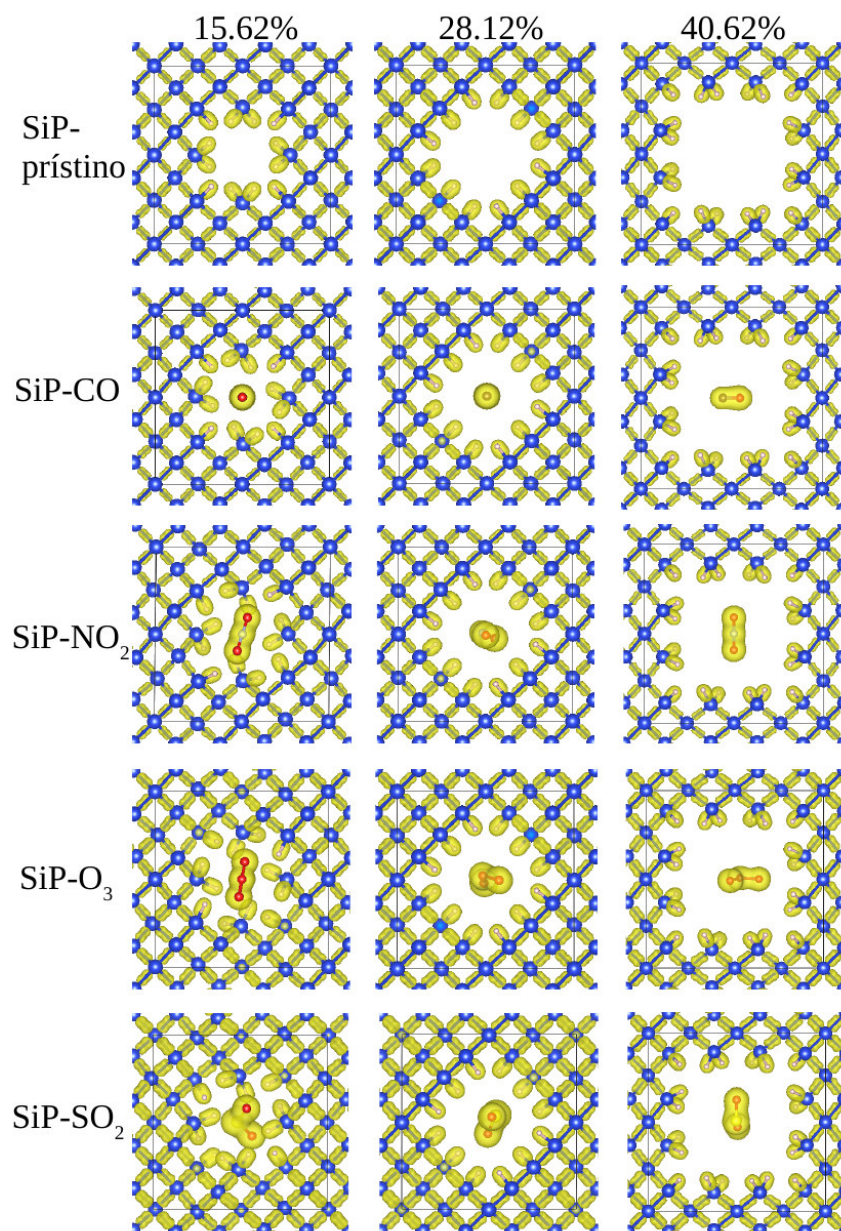
La Figura 4.4b muestra la PDOS del sistema SiP-CO. Ésta presenta un

comportamiento muy similar al espectro del SiP prístino, donde la principal diferencia radica en la acentuación de dos picos, el primero en torno a los -4 eV, el cuál se desplaza hacia los -3.5 eV a medida que incrementa la porosidad. El segundo pico se localiza sobre la banda de conducción en el rango de energía que va de los 2.85 a los 3.4 eV para las distintas porosidades. En ambos casos, estos picos están conformados mayormente por los orbitales  $p$  del Carbono y en menor contribución a los orbitales  $p$  del Oxígeno. En este caso, los orbitales del CO se localizan relativamente lejos de los bordes de la banda de valencia y conducción, no afectando en el valor de  $E_{gap}$ .

La PDOS del sistema SiP-NO<sub>2</sub> se presenta en la Figura 4.4c. Se observa la aparición de 4 picos, correspondientes a los orbitales  $p$  del Oxígeno. Los primeros dos se encuentran al centro de la BV. Apreciamos que a medida que la porosidad incrementa, los orbitales se desdoblan. Esto da muestra de que a mayores tamaños de poro, menores interacciones hay, lo cual se refleja en la hibridación de los orbitales  $p$ . Los dos picos restantes se localizan sobre el borde de la banda de valencia y conducción, respectivamente. Esto genera que el borde de BC se ensanche, afectando  $E_{gap}$ ; sin embargo, a medida que la porosidad incrementa, las interacciones se debilitan no afectando el ancho de banda prohibida, preservando la magnitud del SiP puro. Para el sistema SiP-O<sub>3</sub>, la Figura 4.4d muestra la densidad de estados parciales a las distintas porosidades. Se puede notar que el borde de la BV está predominantemente influenciado por los orbitales  $p$  del Oxígeno, impactando en cambios en el  $E_g$  respecto a los del SiP prístino.

Finalmente, la PDOS del sistema SiP-SO<sub>2</sub> se expone en la Figura 4.4e. La principal diferencia respecto a las anteriores PDOS, radica en que aparece un estado localizado en  $E_{gap}$ , predominantemente formando por la hibridación de los orbitales  $p$  del Oxígeno y del Azufre.

Para explicar los diferentes comportamientos observados en las estructuras de bandas electrónicas y las DOS, se calculó la densidad de carga del SiP prístino y de los sistemas con gases contaminantes (ver Figura 4.5). Para el SiP prístino, observamos que la carga se localiza homogéneamente sobre toda la estructura, debido al correcto pasivado realizado con el Hidrógeno. En las tres porosidades, los enlaces Si-Si son de tipo covalente, confiriendo una fuerte estabilidad estructural; por su parte los enlaces Si-H presenta un fuerte carácter iónico, lo cual es benéfico para propiciar la interacción con los



**Figura 4.5:** Densidad de carga de las estructuras de SiP, tanto prístinas como en interacción con las moléculas de gases contaminantes.

gases contaminantes.

Sin embargo, para los demás sistemas la carga se localiza principalmente sobre la molécula. Para el caso SiP-CO, notamos que la orientación del CO dentro del poro no genera grandes efectos, debido a las débiles interacciones. En las tres porosidades, la distribución de la carga sobre los átomos de Hidrógeno es uniforme, confirmando la fuerte estabilidad estructural y electrónica del SiP frente al CO.

Por otro lado, los sistemas SiP-NO<sub>2</sub>, SiP-O<sub>3</sub> y SiP-SO<sub>2</sub> presentan comportamientos similares entre sí. Es importante señalar que las moléculas están conformadas por tres átomos y ocupan un mayor volumen dentro del poro. Particularmente para la porosidad del 15.62 %, las moléculas muestran mayores interacciones con los hidrógenos que pasivan los enlaces sueltos del silicio, orientando los enlaces hacia la molécula. Esto afecta la estructuralidad (parámetros de red, ángulos y distancias de enlace) de los silicios que se encuentran en la periferia del poro.

Sin embargo, las porosidades del 28.12 y 40.62 %, no muestran deformaciones en la distribución de carga respecto a los comportamientos observados en los casos del sistema SiP-CO, donde la mayor diferencia se aprecia en el volumen de la distribución de carga sobre los átomos de Hidrógeno, siendo los casos de las moléculas de tres átomos aquellos con menor volumen alrededor de éstos. Esto permite intuir que para concentraciones superiores a 28 % se podría incrementar la concentración de moléculas de gases contaminantes.



# Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo de tesis se realizaron cálculos de primeros principios para calcular las propiedades estructurales y electrónicas de estructuras de SiP, analizando en total tres diferentes porosidades, en interacción con cuatro moléculas de gases contaminantes, siendo estos el monóxido de Carbono, el dióxido de Nitrógeno, el ozono y el dióxido de Azufre, mediante el software Quantum ESPRESSO.

Los cálculos de optimización estructural del SiP prístino permitieron determinar la porosidad donde la estructura se empieza a deformar, afectando de manera considerable las distancias de interacción del mismo, estableciendo un límite de porosidad ( $\sim 50\%$ ) con las que se puede desarrollar este trabajo de investigación.

Los enlaces Si-H del SiP interactúan con las moléculas de gases contaminantes, deformando estos enlaces y, al mismo tiempo, los enlaces Si-Si de los átomos de Silicio localizados en la periferia del poro. De esta manera, las moléculas que tienen una mejor interacción con el SiP producen una mayor deformación en la distancia de enlace entre los átomos de Silicio y los átomos de Hidrógeno. También, entre mayor interacción exista entre las moléculas de gases contaminantes y los sistemas de SiP, existe una mejor transferencia de la densidad de carga, modificando las propiedades electrónicas del sistema.

Se observó que la interacción del SiP con la molécula de monóxido de carbono es menor comparada con el resto de las moléculas, por lo que en los sistemas SiP-CO las propiedades electrónicas son invariantes a las de los

sistemas de SiP prístino.

Para los sistemas con  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{SO}_2$ , se percibieron interacciones similares, observándose que a menor porosidad mayores energías de interacción presentan. Esto se puede cotejar con las estructuras de bandas electrónicas y las DOS, donde las características intrínsecas del SiP se modifican, recuperándose las mismas a medida que la porosidad incrementa.

Las cuatro moléculas de gases contaminantes están formadas por al menos un átomo de Oxígeno, el cual contribuye a la modificación de las propiedades electrónicas por medio de su orbital  $p$ . Este comportamiento se puede visualizar en las PDOS, en donde los sistemas SiP- $\text{SO}_2$  el orbital  $p$  se desdobla y se localiza al centro de  $E_{gap}$ , mientras que en el resto de los sistemas, se localiza tanto en el borde de la BV como en el interior de la misma. Particularmente, en el sistema SiP- $\text{SO}_2$  la banda localizada al centro del  $E_{gap}$ , está desocupada, al ubicarse por encima del nivel de Fermi.

Finalmente, el análisis de las interacciones entre las estructuras de SiP prístino y las moléculas de gases contaminantes, mostró que las moléculas con mayor interacción con el SiP son mas susceptibles a modificar las propiedades electrónicas de ese material, siendo en todos los casos del tipo de fisisorción, siendo el sistema SiP- $\text{SO}_2$  aquel con características físicas que pudieran ser detectadas con un dispositivo de sensado a bajas concentraciones.

# Participación en Eventos

- Theoretical study of the interaction of Porous Silicon with pollutants gas molecules, H. A. Gómez-Álvarez, J. E. Castellanos-Águila, IV. Guryev, XI Congreso Regional De Óptica (Sesión de pósters, modalidad virtual), Ensenada Baja California, México (2020).

# Anexo

# Anexo A

## Perspectivas

En futuros trabajos se planea realizar cálculos de primeros principios para calcular propiedades ópticas, como la función dieléctrica y el espectro de absorción óptica, por poner algunos ejemplos.

También se planea realizar el estudio de la interacción entre el SiP y varias moléculas de gases contaminantes, con el objetivo de estudiar los efectos que produce una concentración mayor que la mínima.

## Anexo B

# Paquete de cálculo: Quantum ESPRESSO

El paquete computacional Quantum ESPRESSO es un software libre utilizado en cálculos de modelado de materiales a nanoescala [51]. En este paquete computacional están implementadas la Teoría del Funcional de la Densidad, la Teoría de Ondas Planas y la Teoría de Pseudopotenciales. El acrónimo **ESPRESSO** viene de **op**En **S**ource **P**ackage for **R**esearch in **E**lectronic **S**tructure, **S**imulation and **O**ptimization.

Para realizar los cálculos de interés se parte de parámetros de entrada con los cuáles se obtienen los parámetros de red, los estados de transición, la densidad electrónica, las propiedades espectroscópicas y la energía del sistema electrónico. Para empezar a trabajar con el paquete de cálculo se debe generar una entrada, la cuál contendrá las indicaciones y requerimientos mínimos para el cálculo de las propiedades buscadas (Figura B.1).

Debe mencionarse que un archivo de entrada está dividido en 6 secciones, las cuáles se describen a continuación:

**&CONTROL:**

VARIABLES generales que controlan el cálculo.

**&SYSTEM:**

Información estructural del sistema de estudio.

**&ELECTRONS:**

VARIABLES que controlan la dinámica de los electrones.

**ATOMIC\_SPECIES:**

Información de los elementos y las aproximaciones utilizadas.

**ATOMIC\_POSITIONS:**

Coordenadas de los átomos dentro de la estructura.

**K\_POINTS:**

Número de puntos k utilizados en la integral en la zona de Brillouin.

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='si',
  pseudo_dir='./pseudo/',
  outdir='./tmp/',
/
&SYSTEM
 ibrav=2,
  celldm(1)=10.2625,
  nat=2,
  ntyp=1,
  ecutwfc=60.0,
  ecutrho=720.0,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
  Si 28.0855 Si.pbe-rrkj.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
Si 0.00 0.00 0.00
Si 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
4 4 4 1 1 1
```

**Figura B.1:** Archivo de entrada de Quantum ESPRESSO, para un sistema de Silicio cristalino

# Bibliografía

- [1] S. A. Campbell, *The science and engineering of microelectronic fabrication*. Oxford university press, 2001.
- [2] W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui, and E. Wang, “First principles study of lithium insertion in bulk silicon,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 41, p. 415501, 2010.
- [3] J. V. Goicochea, M. Madrid, and C. Amon, “Thermal properties for bulk silicon based on the determination of relaxation times using molecular dynamics,” *Journal of heat transfer*, vol. 132, no. 1, 2010.
- [4] J. J. Low, M. L. Kreider, D. P. Pulsifer, A. S. Jones, and T. H. Gilani, “Band gap energy in silicon,” *American Journal of Undergraduate Research*, vol. 7, no. 1, pp. 27–32, 2008.
- [5] H. Yu, M. Li, B. J. Cho, C. Yeo, M. Joo, D.-L. Kwong, J. Pan, C. Ang, J. Zheng, and S. Ramanathan, “Energy gap and band alignment for  $(\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3)_{1-x}$  on (100) Si,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 2, pp. 376–378, 2002.
- [6] J. A. Nelson, *The physics of solar cells*. World Scientific Publishing Company, 2003.
- [7] P. Moontragoon, R. Soref, and Z. Ikonic, “The direct and indirect bandgaps of unstrained SiGe<sub>1-x</sub> and their photonic device applications,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 7, p. 073106, 2012.
- [8] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 1975.
- [9] A. Kitai, *Luminescent materials and applications*, vol. 25. John Wiley & Sons, 2008.



- [10] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, and J. Schneider, “1.54- $\mu\text{m}$  electroluminescence of erbium-doped silicon grown by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 46, no. 4, pp. 381–383, 1985.
- [11] A. Kenyon, “Erbium in silicon,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 12, p. R65, 2005.
- [12] T. Kippenberg, J. Kalkman, A. Polman, and K. Vahala, “Demonstration of an erbium-doped microdisk laser on a silicon chip,” *Physical Review A*, vol. 74, no. 5, p. 051802, 2006.
- [13] N. Mori, “Electronic band structures of silicon–germanium (sige) alloys,” in *Silicon–Germanium (SiGe) Nanostructures*, pp. 26–42, Elsevier, 2011.
- [14] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, and F. Bassani, “Empirical spds\* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 11, p. 6493, 1998.
- [15] H. V. Demir and S. V. Gaponenko, *Applied nanophotonics*. Cambridge University Press, 2018.
- [16] K. D. Sattler, *Handbook of nanophysics: nanotubes and nanowires*. CRC press, 2010.
- [17] J. Harper and M. J. Sailor, “Detection of nitric oxide and nitrogen dioxide with photoluminescent porous silicon,” *Analytical chemistry*, vol. 68, no. 21, pp. 3713–3717, 1996.
- [18] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Applied physics letters*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990.
- [19] L. N. Acquaroli, *Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado*. PhD thesis, Universidad Nacional del Litoral, 2012.
- [20] A. U. Katmis, *Growth and characterization of InP/In<sub>0.48</sub>Ga<sub>0.52</sub>P quantum dots optimized for single-photon emission*. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, 2013.

- [21] L. T. Canham, "Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques," *Advanced Materials*, vol. 7, no. 12, pp. 1033–1037, 1995.
- [22] F. A. Harraz, "Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 202, pp. 897–912, 2014.
- [23] J. Proot, C. Delerue, and G. Allan, "Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: Application to porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 61, no. 16, pp. 1948–1950, 1992.
- [24] P. M. Fauchet, "Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon," *Journal of Luminescence*, vol. 70, no. 1-6, pp. 294–309, 1996.
- [25] M. G. Cortina-Januchs, J. M. Barrón-Adame, A. Vega-Corona, and D. Andina, "Pollution alarm system in Mexico," *International Work-Conference on Artificial Neural Networks*, pp. 1336–1343, 2009.
- [26] P. Murphy and D. Lobdell, "US environmental protection agency's (EPA) 2008 report on the environment (ROE): Identified gaps and future challenges for human exposure and health indicators," *Epidemiology*, vol. 20, no. 6, p. S91, 2009.
- [27] D. Teitelbaum, "Introducción a la toxicología ocupacional y ambiental," *Farmacología básica y clínica. Katzung B Masters S, Trevor A. Lange Medical Book (11na edición)*. México: McGraw-Hill-Lange Edición, pp. 987–98, 2009.
- [28] W. E. Luttrell, "Nitrogen dioxide," *Journal of Chemical Health & Safety*, vol. 21, no. 2, pp. 28–30, 2014.
- [29] W. H. Organization *et al.*, "Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide: report on a WHO working group, Bonn, Germany 13-15 January 2003," tech. rep., Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2003.
- [30] G. Goudarzi, S. Geravandi, E. Idani, S. A. Hosseini, M. M. Baneshi, A. R. Yari, M. Vosoughi, S. Dobaradaran, S. Shirali, M. B. Marzooni, *et al.*, "An evaluation of hospital admission respiratory disease attributed to sulfur dioxide ambient concentration in Ahvaz from 2011 through

- 2013,” *Environmental science and pollution research*, vol. 23, no. 21, pp. 22001–22007, 2016.
- [31] L. B. Lave and E. P. Seskin, *Air pollution and human health*. Routledge, 2013.
- [32] R. Mraïhi, R. Harizi, T. Mraïhi, and M. T. Bouzidi, “Urban air pollution and urban daily mobility in large tunisia’s cities,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 315–320, 2015.
- [33] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [34] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *et al.*, “Solid state physics,” 1976.
- [35] S. L. Dexheimer, *Terahertz spectroscopy: principles and applications*. CRC press, 2017.
- [36] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. Marques, *A primer in density functional theory*, vol. 620. Springer Science & Business Media, 2003.
- [37] D. Sholl and J. A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [38] M. Dubecký, R. Derian, L. Mitas, and I. Štich, “Ground and excited electronic states of azobenzene: A quantum monte carlo study,” *The Journal of chemical physics*, vol. 133, no. 24, p. 244301, 2010.
- [39] K. Hongo, M. A. Watson, R. S. Sanchez-Carrera, T. Iitaka, and A. Aspuru-Guzik, “Failure of conventional density functionals for the prediction of molecular crystal polymorphism: a quantum monte carlo study,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 12, pp. 1789–1794, 2010.
- [40] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [41] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.

- [42] W. Koch and M. Holthausen, “A chemist’s guide to density functional theory, wiley,” *VCH Weinheim*, vol. 300, no. 10.1002, p. 3527600043, 2001.
- [43] R. G. Parr, “W. yang density functional theory of atoms and molecules,” *Oxford University Press*, vol. 1, p. 989, 1989.
- [44] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Reviews of modern physics*, vol. 64, no. 4, p. 1045, 1992.
- [45] W. Kohn, “Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 5, p. 1253, 1999.
- [46] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Physical review B*, vol. 37, no. 2, p. 785, 1988.
- [47] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields,” *The Journal of physical chemistry*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, 1994.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [49] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Physical review B*, vol. 46, no. 11, p. 6671, 1992.
- [50] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [51] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, “Quantum

- espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [52] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, “Applications of group theory to the physics of solids,” 2008.
- [53] J. C. Phillips, “Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential,” *Physical Review*, vol. 112, no. 3, p. 685, 1958.
- [54] M. Yin and M. L. Cohen, “Theory of ab initio pseudopotential calculations,” *Physical review B*, vol. 25, no. 12, p. 7403, 1982.
- [55] V. Heine, “The pseudopotential concept,” in *Solid state physics*, vol. 24, pp. 1–36, Elsevier, 1970.
- [56] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979.
- [57] D. Hamann, “Generalized norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 40, no. 5, p. 2980, 1989.
- [58] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physical review B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990.
- [59] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, “Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 16, p. 10142, 1993.
- [60] G. Kresse and J. Hafner, “Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 6, no. 40, p. 8245, 1994.
- [61] S. Kristyán and P. Pulay, “Can (semi) local density functional theory account for the london dispersion forces?,” *Chemical physics letters*, vol. 229, no. 3, pp. 175–180, 1994.
- [62] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambi, and A. Vittadini, “Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases,” *Journal of computational chemistry*, vol. 30, no. 6, pp. 934–939, 2009.

- [63] L. Gas, “Lower and upper explosive limits for flammable gases and vapors (lel/uel),” *Matheson gas products*, vol. 22, 2013.
- [64] E. Vázquez, J. Tagüena-Martinez, L. Sansores, and C. Wang, “Surface relaxation effects on the properties of porous silicon,” *Journal of applied physics*, vol. 91, no. 5, pp. 3085–3089, 2002.
- [65] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [66] C. P. Brock, T. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopský, D. Litvin, E. Arnold, *et al.*, “International tables for crystallography volume a: Space-group symmetry,” 2016.
- [67] R. Rurali, B. Aradi, T. Frauenheim, and A. Gali, “Accurate single-particle determination of the band gap in silicon nanowires,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 11, p. 113303, 2007.
- [68] B. Delley and E. Steigmeier, “Size dependence of band gaps in silicon nanostructures,” *Applied physics letters*, vol. 67, no. 16, pp. 2370–2372, 1995.
- [69] H. Lachenani, A. Larabi, and N. Gabouze, “Study of structural, electronic and vibrational properties of porous silicon with different porosity,” *Silicon*, vol. 11, no. 5, pp. 2505–2515, 2019.
- [70] M.-C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics: 2eme édition*, vol. 30. Springer Science & Business Media, 1996.
- [71] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, and M. Katayama, *Surface science: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [72] J. Norsko, “Chemisorption on metal surfaces,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 53, no. 10, p. 1253, 1990.
- [73] J. L. Gole and S. Ozdemir, “Nanostructure directed gas-surface physisorption based on selective modification of nanopore coated micropores,” *ECS Transactions*, vol. 33, no. 16, p. 167, 2011.
- [74] C. Baker, S. Ozdemir, and J. L. Gole, “Nanostructure directed detection of acidic so<sub>2</sub> and its transformation to basic character: Suggested

- transient formation of  $\text{SO}_3^-$ , impedance by xylene,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 3, p. B76, 2015.
- [75] J. L. Gole and S. Ozdemir, “Nanostructure-directed physisorption vs chemisorption at semiconductor interfaces: The inverse of the HSAB concept,” *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 12, pp. 2573–2581, 2010.
- [76] R. J. Doerksen, A. J. Thakkar, T. Koga, and M. Hayashi, “Geometries and multipole moments of  $\text{AlH}_4^-$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{HCl}$ ,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 488, no. 1-3, pp. 217–221, 1999.
- [77] K. Ohno, H. Matsuura, Y. Endo, and E. Hirota, “The microwave spectra of deuterated silanes, germanes, and stannanes,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 118, no. 1, pp. 1–17, 1986.
- [78] A. Laref, N. Alshammari, S. Laref, and S. Luo, “Surface passivation effects on the electronic and optical properties of silicon quantum dots,” *Solar energy materials and solar cells*, vol. 120, pp. 622–630, 2014.
- [79] Z. Chen, G. Bosman, and R. Ochoa, “Visible light emission from heavily doped porous silicon homojunction pn diodes,” *Applied physics letters*, vol. 62, no. 7, pp. 708–710, 1993.
- [80] M. Cruz, M. Beltran, C. Wang, and J. Tagüeña-Martínez, “Quasi-confinement, localization and optical properties in porous silicon,” *Thin solid films*, vol. 297, no. 1-2, pp. 261–264, 1997.
- [81] Z. Chen, T.-Y. Lee, and G. Bosman, “Electrical band gap of porous silicon,” *Applied physics letters*, vol. 64, no. 25, pp. 3446–3448, 1994.
- [82] C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan, “Theory of the luminescence of porous silicon,” *Journal of luminescence*, vol. 57, no. 1-6, pp. 249–256, 1993.