

Silicio poroso: propiedades electrónicas

M.R. Beltrán y C. Wang

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 70-360, 04510 México, D.F., Mexico*

M. Cruz

*Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME-Culhuacán, Instituto Politécnico Nacional
Dirección*

J. Tagüeña-Martínez

*Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 34, 62580 Temixco, Mor., Mexico*

Recibido el 5 de abril de 1998; aceptado el 12 de junio de 1998

Las propiedades electrónicas del silicio poroso (p-Si) se estudian a partir de un modelo de supercelda, con un hamiltoniano de amarre-fuerte y una base de orbitales atómicos sp^3s^* . Los poros son modelados por columnas vacías de diferentes tamaños, perforadas en una estructura de silicio cristalino y pasivadas con átomos de hidrógeno. En este trabajo se presentan la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos del p-Si para diferentes porosidades. Los resultados muestran que al aumentar la porosidad se produce un ensanchamiento de la brecha de energía, acompañado de un corrimiento del mínimo de la banda de conducción hacia el punto Γ , como consecuencia del confinamiento cuántico.

Descriptores: Propiedades electrónicas; silicio poroso; modelo de amarre fuerte

The electronic properties of porous silicon (p-Si) are studied by means of a supercell model with a tight-binding Hamiltonian and sp^3s^* atomic orbitals. The pores are modelled as empty columns digged in a crystalline silicon structure, passivated with hydrogens atoms. In this work, the band structure and the density of states of p-Si are presented for different porosities. The results show that the energy gap increases with porosity, together with a shift of the conduction band minimum towards the Γ point, as a consequence of the quantum confinement.

Keywords: Electronic properties; porous silicon; tight-binding model

PACS: 71.25.Rt; 73.20.Dx.

1. Introducción

Desde hace algunos años, la investigación en nuevos materiales se está dirigiendo hacia sistemas de tamaño nanométrico. Se busca con ello crear materiales que presenten nuevas propiedades y aplicaciones. Un ejemplo importante de estos sistemas nanoestructurados es el silicio poroso (p-Si), el cual se fabrica por medio de un tratamiento corrosivo con HF a partir de un sustrato de silicio monocristalino. Este tratamiento produce una estructura tipo coral o esponja cuyas ramas tienen diámetros nanométricos y que presenta una luminiscencia eficiente en el espectro visible a temperatura ambiente [1]. Este hecho ha provocado un gran interés, puesto que el silicio cristalino (c-Si), por tener una brecha energética indirecta de 1.1 eV, posee una baja eficiencia de recombinación radiativa, lo que limita sus aplicaciones ópticas en dispositivos electrónicos. En cambio, el p-Si promete ser un material opto-electrónico, que combine las ventajas del c-Si con una participación óptica más activa.

El origen de la luminiscencia en el p-Si se relaciona tanto con el confinamiento cuántico [1] como con la presencia de una enorme proporción superficie-volumen, del orden de 200 m^2 por centímetro cúbico [2]. Sin embargo, a pesar de

un gran esfuerzo en su estudio [3], todavía existe controversia sobre el origen preciso de dicha luminiscencia.

En general, las propiedades ópticas de un sólido se analizan a partir de sus estados electrónicos, por lo que es importante investigarlos en el caso del p-Si. Para modelar el efecto de los poros sobre los estados electrónicos del p-Si se requiere, por un lado, elegir una estructura geométrica y por otro un hamiltoniano. En realidad los dos elementos del modelo están relacionados, de tal forma que la elección de una geometría complicada implica la utilización de un hamiltoniano sencillo y viceversa, puesto que nuestra capacidad de cómputo es reducida.

Desde el punto de vista del hamiltoniano, los estudios podrían dividirse en dos grupos: cálculos a primeros principios y semiempíricos. El método de primeros principios se ha utilizado para estudiar geometrías sencillas, tales como puntos [4] o alambres cuánticos [5]. En cambio, la simplicidad en las técnicas semiempíricas o de amarre-fuerte permite estudiar sistemas con geometrías (morfologías) de poros más complejas [6]. Nosotros hemos elegido este último camino, ya que el c-Si es un material ampliamente estudiado y en consecuencia, existen modelos semiempíricos bien aceptados en la literatura.

En la siguiente sección se describe el modelo microscópico de supercelda. Posteriormente se presentan y discuten los resultados obtenidos, y finalmente se dan algunas conclusiones.

2. Teoría

Se utiliza un hamiltoniano de amarre-fuerte sobre una base $sp^3 s^o$ capaz de describir la brecha indirecta de 1.1 eV del c-Si en la dirección $\Gamma-X$, puesto que nos interesa describir las modificaciones de la estructura de bandas electrónicas alrededor de esta brecha debidas a la presencia de poros. Los parámetros se toman del trabajo de P. Vogl, H.P. Hjalmarsson y J. Dow [7].

Es bien conocido que el p-Si presenta una gran superficie pasivada principalmente por compuestos de hidrógeno [1], por lo que los enlaces sueltos de los poros se saturan con átomos de hidrógeno como un primer modelo de superficie. La longitud del enlace Si-H se toma como 1.48 Å. La autoenergía del H se considera de -4.2 eV, dado que el nivel de energía atómica para el átomo libre de H, -13.6 eV, es muy cercano al nivel de energía para el estado s del átomo libre del Si, -13.55 eV [8]. Los parámetros de interacción de los orbitales H-Si son $ss\sigma_{H-Si} = -4.075$ eV, $sp\sigma_{H-Si} = 4.00$ eV, los cuales se obtienen ajustando los niveles de energía del silano [4].

Los poros en el p-Si son modelados por columnas vacías en la dirección [001], las cuales se producen al remover columnas de átomos dentro de la supercelda de c-Si. Un cambio en la porosidad se puede obtener aumentando el diámetro de la columna vacía, es decir, removiendo un mayor número de átomos dentro de la supercelda.

Una vez que se han elegido la geometría y el hamiltoniano, se está en posición de calcular la estructura de bandas electrónicas del p-Si. Se diagonalizan matrices de $5n \times 5n$ para cada vector k dentro de la primera zona de Brillouin, donde 5 es el número de orbitales por átomo y n es el número de átomos en la supercelda. La diagonalización de dichas matrices produce una estructura de $5n$ bandas.

La densidad de estados (DOS) es una cantidad fundamental que contiene toda la información del sistema para calcular promedios de cualquier cantidad física expresable como función de la energía (E) [9]. En particular, la DOS electrónica puede evaluarse como [10]

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

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

$$\mathbf{H} = \sum_{i,\mu} \alpha_{i\mu} |i\mu\rangle \langle i\mu| + \sum_{\langle i,j \rangle, \mu, \nu} \beta_{ij}^{\mu\nu} |i\mu\rangle \langle j\nu|, \quad (1)$$

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

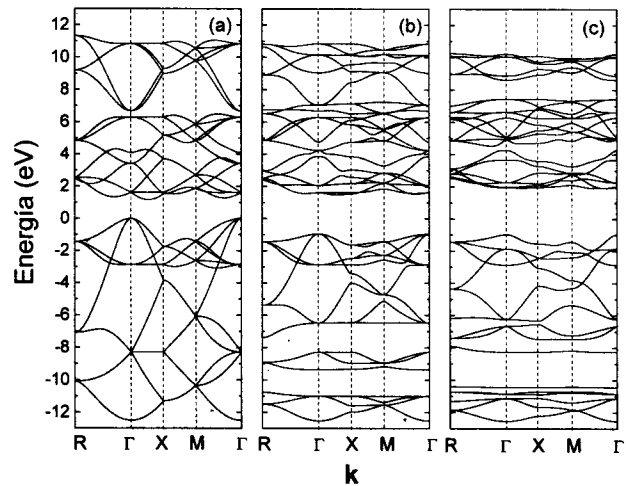


FIGURA 1. Estructura de bandas electrónicas para una supercelda de 8 átomos de Si, (a) sin poro, (b) con un poro columnar de un átomo y (c) con un poro de dos átomos. En ambos casos los poros son saturados con hidrógeno.

La DOS electrónica puede utilizarse también para estimar el espectro de absorción óptica del sistema. El procedimiento consiste en suponer que los elementos de la matriz dipolar eléctrica no dependen de los estados inicial y final de la transición, es decir, son constantes. De esta manera el coeficiente de absorción óptica está dado [8] por la integral de la DOS de la banda de valencia $n_v(E)$ y la DOS de la de conducción $n_c(E)$, en otras palabras, es la unión de la densidad de estados (JDOS) entre las dos bandas,

$$\text{JDOS} = \int dE n_v(E) n_c(E + \hbar\omega),$$

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

3. Resultados

La supercelda más pequeña contiene 8 átomos. éste es un caso especial porque al producir un poro columnar en la dirección-Z, también se producen en las direcciones X y Y. En esta supercelda se pueden remover hasta dos átomos sin que se destruya la estructura. Cada átomo de Si que se remueve produce cuatro enlaces rotos, que pueden ser saturados con átomos de hidrógeno. Las Figs. 1a, 1b y 1c muestran las estructuras de bandas de las superceldas sin poro, con un poro columnar de un átomo y con un poro de dos átomos, respectivamente. Nótese que, al aumentar la porosidad, la brecha energética se incrementa a la vez que el mínimo de la banda de conducción se corre hacia el punto Γ . Asimismo, la Fig. 1c muestra un claro rompimiento de la degeneración en el máximo de la banda de valencia en el punto Γ ; esto se debe a la ausencia de simetría cúbica del sistema, como consecuencia de la morfología del poro. Además, en la Fig. 1c se observa un claro efecto del confinamiento cuántico, a pesar de que la porosidad es sólo del 25%. Esto se debe a que el valor de la porosidad no refleja directamente la distancia de

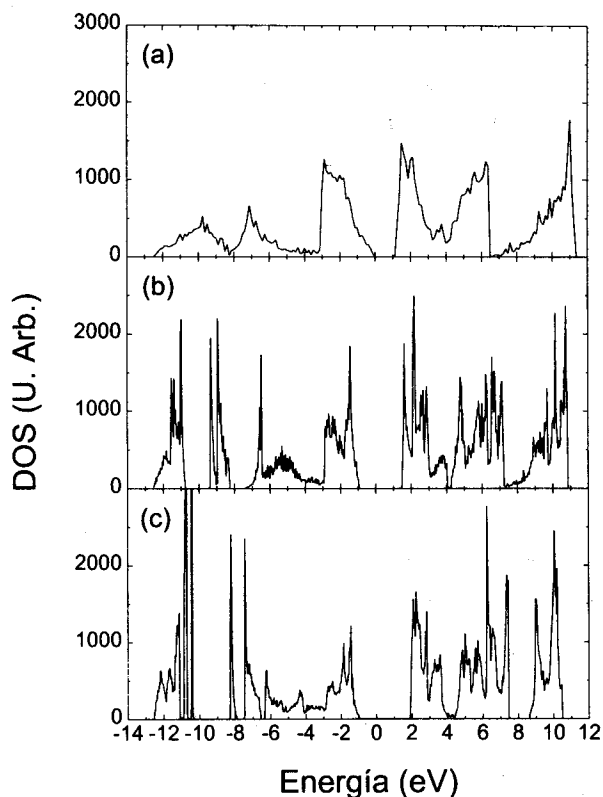


FIGURA 2. Densidad de estados (DOS) electrónica correspondiente a las estructuras de bandas mostradas en la Fig. 1. Las DOS incluyen una parte imaginaria de 10^{-3} eV en la energía.

confinamiento, la cual depende de la distribución y la morfología de los poros. En el caso de la Fig. 1c la distancia entre los poros es aproximadamente de 5Å .

En las Figs. 2a, 2b y 2c se muestran las DOS electrónicas correspondientes a las Figs. 1a, 1b y 1c respectivamente. Para el cálculo de las DOS se consideran 59319 vectores de onda \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin y una pequeña parte imaginaria (ϵ) de 10^{-3} eV en la energía. En primer lugar, se observa que las características de las DOS se asocian a sus estructuras de bandas. La Fig. 2a reproduce los picos conocidos del c-Si [11]. En las Figs. 2b y 2c se nota el ensanchamiento de

la brecha prohibida de energía observado cuando aumenta la porosidad, en acuerdo con los argumentos de confinamiento cuántico [5, 12]. Además, no aparecen estados dentro de la brecha, debido a que los enlaces rotos del Si son pasivados con hidrógenos. Por último, a medida que aumenta la porosidad, el ancho de las bandas permitidas disminuye y por lo tanto los picos se vuelven más agudos. Este efecto puede entenderse recordando que los estados localizados producen picos agudos en la DOS. En nuestro modelo la presencia de poros produce nuevos nodos en la función de onda que limita el acceso de los electrones a ciertas zonas del espacio.

4. Conclusiones

Hemos mostrado que un tratamiento cuántico simple, mediante la técnica de amarre-fuerte, es capaz de reproducir algunas de las características principales de la estructura de bandas electrónicas del p-Si. Analizamos el efecto de la porosidad sobre la brecha de energía, encontrando que existe un claro ensanchamiento de ésta debido al confinamiento cuántico. Además, hay un corrimiento paulatino hacia una brecha casi directa a medida que aumenta la porosidad. Se observa también que en el caso del poro columnar de dos átomos la ausencia de simetría cúbica produce un rompimiento de la degeneración en el punto Γ'_{25} , en similitud a lo que sucede en los semiconductores bajo presión [13]. En la DOS, el caso cristalino reproduce resultados conocidos y a medida que aumenta la porosidad se observa el efecto de la localización. Por último, el cálculo de la densidad de estados es importante porque a partir de él se puede estimar el espectro de absorción óptica. Los resultados de un estudio detallado sobre las propiedades ópticas del p-Si serán publicados posteriormente [14].

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por los proyectos: CONACyT-25455-E, 4229-E, CRAY-UNAM-SC008697, DGAPA-IN101797 y IN103797.

1. L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046; A.G. Cullis, and L.T. Canham, *Nature* **353** (1991) 335; L.T. Canham *et al.*, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 422.
2. G. Bomchil, R. Herino, K. Barla, and J.C. Pfister, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1611.
3. A.G. Cullis, L.T. Canham, and P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 909.
4. F. Huaxiang, Y. Ling, and X. Xie, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 10978.
5. F. Buda, J. Kohanoff, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1272.
6. M. Cruz, C. Wang, M.R. Beltrán, and J. Tagüeña-Martínez, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 3827.
7. P. Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* **44** (1983) 365.
8. W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, (Dover, New York, 1989) p. 103.
9. J.P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, (Limusa, México, 1980) p. 148.
10. E.N. Economou, *Green's Function in Quantum Physics*, Vol. 7, 2nd Edition, (Springer Series in Solid-States Sciences, 1983) p. 8.
11. P.Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, (Springer, New York, 1996) p. 87.
12. A.J. Read *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1232.
13. O.D. Dubon *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 2231.
14. M. Cruz, M.R. Beltrán, C. Wang, and J. Tagüeña-Martínez, por publicarse.