



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

UNIDAD CULHUACAN

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

## “ESTUDIO AB-INITIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBURO DE SILICIO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS DE  
INGENIERÍA EN MICROELECTRÓNICA

P R E S E N T A :

Ing. **MARBELLA CALVINO GALLARDO**

ASESOR:

**DR. MIGUEL CRUZ IRISSON**



MÉXICO D.F. 2011





# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D. F., siendo las 18:00 horas del día 19 del mes de enero del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de SEPI-ESIME-CULH. para examinar la tesis titulada:

Estudio Ab-initio de las propiedades electrónicas de nanoestructuras de carburo de silicio

Presentada por el alumno:

Calvino Gallardo Marbella  
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)

Con registro: 

A	0	9	0	4	5	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ciencias de Ingeniería en Microelectrónica

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

#### LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Dr. Miguel Cruz Irisson

Dr. Ismael Araujo Vargas

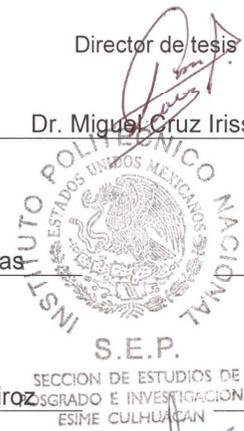
Dr. Pedro Guevara López

Dr. Eliel Carvajal Quiroz

Dr. Álvaro Miranda Durán

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Gonzalo Isaac Duchén Sánchez







**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, Distrito Federal el día 16 del mes mayo del año 2011, el (la) que suscribe Ing. Marbella Calvino Gallardo alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias de Ingeniería en Microelectrónica con número de registro A090452, adscrito a SEPI ESIME Culhuacan, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Miguel Cruz Irisson y cede los derechos del trabajo intitulado Estudio ab-initio de las propiedades electrónicas de nanoestructuras de carburo de silicio, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [mcalvinog0400@ipn.mx](mailto:mcalvinog0400@ipn.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

Marbella Calvino Gallardo  
Nombre y firma





# ÍNDICE

---

<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XVII</b>
<b>MOTIVACIÓN</b> .....	<b>XIX</b>
<b>OBJETIVO</b> .....	<b>XXI</b>
OBJETIVOS PARTICULARES .....	XXI
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>XXIII</b>
<b>CAPÍTULO I CARBURO DE SILICIO Y NANOESTRUCTURAS</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Introducción</b> .....	3
<b>1.2 Carburo de Silicio</b> .....	3
1.2.1 Antecedentes.....	5
1.2.2 Importancia tecnológica y características .....	5
1.2.3 Principales aplicaciones.....	6
<b>1.3 Polimorfismo del SiC</b> .....	9
<b>1.4 Propiedades electrónicas</b> .....	11
<b>1.5 Nanoestructuras</b> .....	12
1.5.1 Fullerenos .....	13
1.5.2 Puntos cuánticos .....	14
1.5.3 Nanotubos .....	14
1.5.4 Grafeno.....	15
1.5.5 Nanoalambres.....	16
1.5.5.1 Aplicaciones .....	16
<b>1.6 Nanoalambres de SiC</b> .....	17
1.6.1 Métodos de síntesis de nanoalambres de SiC .....	17
1.6.2 Modelado y simulación de nanoalambres de SiC .....	21
<b>1.7 SiC poroso (PSiC)</b> .....	23
<b>CAPÍTULO II CONCEPTOS FUNDAMENTALES</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1. Introducción</b> .....	29
<b>2.2. Aspectos básicos de la mecánica cuántica</b> .....	29
2.2.1 Postulados de la mecánica cuántica.....	30
2.2.2 Ecuación de Schrödinger .....	32
<b>2.3 Teoría de Funcionales de la densidad (DFT)</b> .....	35



2.3.1	Principio variacional .....	38
2.3.2	Aproximacion de Hartree .....	38
2.3.3	Teorema de Hohenberg-Kohn .....	39
2.3.4	Ecuaciones de Kohn-Sham.....	42
2.3.5	Funcionales de Intercambio y Correlación .....	43
<b>2.4</b>	<b>Confinamiento cuántico .....</b>	<b>43</b>
<b>CAPÍTULO III RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....</b>		<b>45</b>
<b>3.1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2</b>	<b>Cristales de Carburo de Silicio cúbico (<math>\beta</math>-SiC).....</b>	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>Modelo de superceldas aplicado nanoalambres .....</b>	<b>51</b>
<b>3.4</b>	<b>Estructura de bandas electrónicas de nanoalambres de <math>\beta</math>-SiC .....</b>	<b>54</b>
3.4.1	Nanoalambres en la dirección [001] .....	54
3.4.2	Nanoalambres en la dirección [110] .....	57
3.4.3	Nanoalambres en la dirección [111] .....	59
3.4.4	Nanoalambres en la dirección [112] .....	62
3.4.5	Densidad de estados electrónicos .....	65
<b>3.5</b>	<b>Nanoestructuras porosas de <math>\beta</math>-SiC (PSiC) .....</b>	<b>68</b>
3.5.1	Poros con superficie rica en silicio.....	69
3.5.2	Poros con superficie rica en carbono.....	69
3.5.3	Detalles del cálculo computacional.....	70
3.5.4	Bandas de dispersión electrónica .....	72
<b>3.6</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>79</b>
<b>Referencias .....</b>		<b>81</b>
<b>Apéndice A .....</b>		<b>87</b>
<b>Apéndice B .....</b>		<b>97</b>
<b>Publicaciones .....</b>		<b>101</b>





## INDICE DE FIGURAS

---

Figura 1.1	Estructura tetraédrica del carburo de silicio. a) átomo de Si rodeado de cuatro átomos de C. b) átomo de C rodeado de cuatro átomos de Si.....	4
Figura 1.2	a) módulo IGBT de corriente nominal de 1200 a y una tensión máxima de 3300v. B) igbt construido a base de carburo de silicio fabricado por fairchild semiconductor.....	7
Figura 1.3	Diodo schottky modelo stpsc806d construido a base de sic que elimina las pérdidas de conmutación de la fuente de alimentación y reduce el calor en sistemas de energía solar.....	8
Figura 1.4	Multisensor .....	9
Figura 1.5	Empaquetamiento de los átomos de carbono y silicio. a) 3C-SiC, b) 2H-SiC, c) 4H-SiC y d) 6H-SiC.....	11
Figura 1.6	Representación de las estructuras de las diversas formas alotrópicas del carbono, a)diamante, b)nanotubo, c)fullereno, d)grafito, e) grafeno.....	12
Figura 1.7	Fullereno $C_{60}$ .....	13
Figura 1.8	Representación esquemática de un nanotubo de carbono.....	15
Figura 1.9	Grafeno.....	15
Figura 1.10	Nanoalambres sintetizados por la técnica de deposición de vapor químico con una partícula de hierro como catalizador.....	17
Figura 1.11	a) Imagen de un conjunto de alambres sintetizados a 1100 C°. (b) imagen de que muestra la estructura de un nanoalambre.....	17
Figura 1.12	Nanoalambres sintetizados a bajas temperaturas.....	18
Figura 1.13	Nanoalambres de carburo de silicio. A) nanoalambre a escala de 4 $\mu$ m, b) nanoalambre a escala de 200nm y c) nanoalambre a escala de 50nm.....	19
Figura 1.14	Imágenes SEM de nanoalambres de SiC a diferentes escalas.....	20
Figura 1.15	Típica imagen de tem y su correspondiente patrón seleccionado del área de la difracción de electrones de un nanoalambre de SiC.....	20
Figura 1.16	Conjunto de nanoalambres de SiC.....	20
Figura 1.17	Nanoalambres de SiC pasivados con hidrogeno a) sección transversal triangular b) sección transversal hexagonal .....	22
Figura 1.18	Vista de la sección transversal con mínima energía del nanoalambre cubierto de carbono (a) y cubierto de silicio (b).....	22
Figura 1.19	Imagen de un poro de 6H-SiC.....	24
Figura 1.20	Espectros de fotoluminiscencia de un sustrato estándar 6H-SiC, 1. Nanoalambre, 2. PSiC, 3. Nanopartícula de SiC.....	25
Figura 3.1	a) Celda de simulación cubica de ocho átomos b) celda de simulación primitiva de dos átomos.....	48



Figura 3.2	Estructura de bandas del $\beta$ -SiC cristalino con pseudopotencial "Ultrasuave" con los funcionales RPBE, PBE y CA-PZ.....	49
Figura 3.3	Estructura de bandas del $\beta$ -SiC cristalino. Para los cálculos se emplearon funcionales RPBE, PBE y CA-PZ.....	50
Figura 3.4	a) Vista superior y b) vista lateral del nanoalambre en la dirección [001], c) Vista superior y d) vista lateral del nanoalambre en la dirección [110].....	52
Figura 3.5	a) Vista superior y b) vista lateral del nanoalambre en la dirección [111], c) Vista superior y d) vista lateral del nanoalambre en la dirección [112].....	53
Figura 3.6	Vista superior y lateral del Nanoalambre en la dirección de crecimiento [001]. .....	55
Figura 3.7	Estructura de bandas de los nanoalambres a) grande, b) mediano y c) chico en la dirección [001]. .....	55
Figura 3.8	Vista longitudinal y transversal del nanoalambre [001] mostrando a) la densidad electrónica total, el valor de la isosuperficie usando 0.2Å. b) Densidad de carga electrónica en el plano (110) únicamente a través de los átomos de C. ....	56
Figura 3.9	Vista superior y lateral del Nanoalambre en la dirección de crecimiento [110]. .....	57
Figura 3.10	Estructura de bandas de los nanoalambres a) grande, b) mediano y c) chico en la dirección [110]. .....	58
Figura 3.11	Vista longitudinal y transversal del nanoalambre [110] mostrando a) la densidad electrónica total, el valor de la isosuperficie usado es 0.2Å. b) Densidad de carga electrónica en el plano (1 0 -1).....	59
Figura 3.12	Vista superior y lateral del Nanoalambre en la dirección de crecimiento [111]. .....	60
Figura 3.13	Estructura de bandas de los nanoalambres a) grande, b) mediano y c) chico en la dirección [001] .....	60
Figura 3.14	Vista longitudinal y transversal del nanoalambre [111] mostrando a) la densidad electrónica total, el valor de la isosuperficie usado es 0.2Å. b) Densidad de carga electrónica en el plano (110). .....	61
Figura 3.15	Vista superior y lateral del Nanoalambre en la dirección de crecimiento [112]. .....	62
Figura 3.16	Estructura de bandas de los nanoalambres a) grande, b) mediano y c) chico en la dirección [001] .....	63
Figura 3.17	Vista longitudinal y transversal del nanoalambre [112] mostrando a) la densidad electrónica total, el valor de la isosuperficie usado es 0.2Å. b) Densidad de carga electrónica en el plano (110). .....	64
Figura 3.18	Bandas de energía para el nanoalambres crecidos en las direcciones [001] y [111], respectivamente. Las brechas calculadas son de 5.04 y 4.3 eV para el diámetro de 3.261 y 3.55 Å respectivamente. El valor máximo de la energía de la banda de valencia, el punto $\Gamma$ (cero), se tomó como referencia.....	65
Figura 3.19	Densidad de estados total (línea continua) y parcial de estados s (círculos) y	





	p (triángulos), (a) Bulk SiC, y nanoalambres en la dirección (b) [001], (c) [111],(d) [112] y (e) [110].....	66
Figura 3.20	Energía de la banda prohibida de nanoalambres de SiC hidrogenados en función del diámetro. a) Alambres de SiC [001] (rombos), b) SiC [110] (triángulos), c) SiC [111] (hexágonos)y d) SiC [112] (cuadrados).....	67
Figura 3.21	Construcción de la celda de 32 átomos mediante el método de superceldas...	68
Figura 3.22	Sección transversal de la supercelda de 8 átomos retirando columnarmente 1-Si con la superficie pasivada químicamente con átomos de hidrógeno.....	69
Figura 3.23	Sección transversal de la supercelda de 8 átomos retirando columnarmente 1-C con la superficie pasivada químicamente con átomos de hidrógeno.....	70
Figura 3.24	Porosidades de (a)1C,(b)2Si+2C, (c)3C+3Si,(d) 4Si+4C, (e)5Si+4C.....	72
Figura 3.25	Estructuras de bandas para la supercelda de 8 átomos. (a) SiC macroscópico, (b) del poro sin saturación, cuando se retira un átomo de Si, y (c) del poro pasivado químicamente con átomos de hidrógeno.....	73
Figura 3.26	Densidad de estados (DOS, línea continua) y la densidad parcial de los estados proyecta sobre los orbitales s (línea discontinua) y P (línea punteada) orbitales, para la supercélula de 8 átomos (a) Bulk de SiC, (b) PSiC rico en carbono y (c) PSiC rico en silicio.....	74
Figura 3.27	Estructura de banda para los dos tipos de poros: (a) la superficie del poro rica en Si y (b) la superficie del poro rico en C de una supercelda de 32 átomos.....	75
Figura 3.28	Brecha banda energía en función de la porosidad de los poros con diferentes morfologías. El rombo sólido corresponde a una porosidad al 50% y el rombo hueco a una porosidad al 71.8% de una supercelda de 32 átomos.	77







## AGRADECIMIENTOS

---

- ✚ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca de Estudios otorgada para la realización de mis estudios de Maestría.
  
- ✚ Al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) del Instituto Politécnico Nacional por los apoyos económicos a través de los Proyectos de Investigación SIP-IPN 20090652 y SIP-IPN 20101142.
  
- ✚ A mi alma mater, el Instituto Politécnico Nacional, institución de la cual he formado parte desde la educación media superior.
  
- ✚ A la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, a los directores, docentes y por supuesto a las secretarías





Así mismo, quiero expresar mi agradecimiento a las personas que han formado parte importante de mi vida y por tanto de mi desarrollo profesional:

- ✚ A mi madre, Emma, la mujer mas importante de mi vida y a quien admiro, gracias por los consejos, apoyo y atención que me ayudaron a continuar en los momentos difíciles. A mi padre, por su atención y consideración.
- ✚ A mis hermanas, Guadalupe, Ivette y Selene, quienes me dieron su ayuda, y con quienes he vivido etapas difíciles pero también felices e importantes de mi vida.
- ✚ Al doctor Miguel Cruz Irisson, quien me dio la oportunidad, apoyo y paciencia para el desarrollo y conclusión de la Tesis.
- ✚ A mi entrañable amigo, Alejandro, quien siempre ha estado para apoyarme en los arduos momentos de trabajo, a mis amigos: Alejandro, Caren, José Luis y Teresa por su amistad y apoyo.
- ✚ A los compañeros del cubículo: Álvaro, Fernando, José Luis, Jorge y Pedro, personas que se han convertido en entrañables amigos con quienes compartí estudio, trabajo y por supuesto diversión.





## RESUMEN

---

En esta tesis se reportan las propiedades electrónicas de nanoestructuras de Carburo de Silicio (SiC), específicamente, nanoalambres y nanoestructuras porosas. Se utiliza la metodología del cálculo a primeros principios “Ab-initio” por medio de la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés).

Los nanoalambres y nanoestructuras porosas de SiC se modelan por medio de la técnica de superceldas, para el caso de las nanoestructuras porosas, columnas de átomos de Carbono y/o Silicio son removidas en la dirección [001] de una celda unitaria con condiciones periódicas, saturando los enlaces rotos con átomos de hidrógeno. En el caso de los nanoalambres, también se utiliza el modelo de superceldas, donde se hace uso de una celda unitaria con condiciones periódicas en una de las cuatro direcciones elegidas [001], [110], [111] o [112], además, se modelan nanoalambres variando al ancho del mismo. Los enlaces sueltos de la superficie de los nanoalambres son saturados con átomos de hidrógeno con el propósito de limpiar los estados dentro de la brecha de energía.

El cálculo de las propiedades electrónicas de las nanoestructuras utiliza una versión revisada del funcional, basado en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) diseñado por Perdew, Burke y Enzerhof (RPBE) usando pseudopotenciales de tipo Ultrasuave y Conservador de la norma.

Como resultado, el estudio de las propiedades electrónicas de nanoalambres de SiC muestran una disminución en el valor de la brecha prohibida de energía al aumentar el diámetro de los nanoalambres, además de observarse tipos distintos de brechas de acuerdo a la dirección de crecimiento que se utilice. En el caso de las nanoestructuras porosas, el tamaño de la brecha prohibida de energía se ve modificado de acuerdo a la morfología y tamaño de la supercelda.







## ABSTRACT

---

In this work we report the electronic properties of silicon carbide (SiC) nanostructures, specifically, nanowires and nanoporous. It uses the methodology of first principles "Ab-initio" by the theory of density functional by means of density functional theory (DFT).

The nanowires and porous SiC nanostructures are modeled by means of the supercell technique, in the case of nanoporous, columns of Si and/or C atoms are removed along the [001] direction of a unit cell with periodic conditions, the dangling bonds of the surface are passivated using hydrogen atoms. In the case of nanowires, also used the supercell model, which uses a unit cell with periodic conditions in one of four chosen directions [001] [110] [111] or [112] as well, are modeled by varying the nanowire width. The surface of the nanowires are saturated with hydrogen atoms in order to clean the states within the energy gap.

In the calculation of the electronic properties of nanostructures, the generalized gradient approximation (GGA) exchange-correlation functional used is a revised version of Perdew, Burke and Enzerhof (RPBE), the core electrons are described using ultrasoft and norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials.

As a result, the study of the electronic properties of SiC nanowires show a decrease in the value of the energy band gap by increasing the diameter of the nanowires, as well as different types of gaps observed according to the growth direction is used. In the case of porous nanostructures, the size of the energy band gap is modified according to the morphology and size of the supercell.







## MOTIVACIÓN

---

Desde hace mucho tiempo el hombre comenzó a crear objetos grandes partiendo de materiales de gran tamaño (madera, piedra, minerales) para extraer u obtener lo que desea y/o necesita; en la actualidad el hombre parte de cosas pequeñas (átomos y moléculas) para agruparlas y obtener lo que necesita optimizando recursos, teniendo como ventaja, una menor generación de residuos, es decir, se podría aprovechar casi el 100% de la materia prima durante el proceso de fabricación.

Esto ha motivado al hombre a desarrollar lo que denomina "nanociencia", que es una ciencia encargada del estudio de los objetos cuyo tamaño es desde cientos a décimas de nanómetros. De estas *nanociencias* proviene y se desarrolla la "NANOTECNOLOGÍA", misma que ha sido definida como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales, a través del control de la materia y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala, manipulando las estructuras moleculares y sus átomos, especialmente en campos de la electrónica y la medicina.

La nanociencia y la nanotecnología son de gran relevancia para la creación de los materiales dentro de la electrónica, debido a la necesidad de reducir el tamaño de dispositivos tales como transistores, diodos, sensores, entre otros. Actualmente se desarrollan materiales con propiedades y características específicas para ser utilizadas en la fabricación de estos dispositivos electrónicos.

Los materiales más comunes en la fabricación de dispositivos electrónicos, están basados en elementos como el germanio (Ge) y el silicio (Si) debido a las características propias de estos elementos como semiconductores. El carburo de silicio (SiC) está siendo objeto de investigación para el desarrollo de dispositivos, aunque el SiC ha sido el material que más se ha empleado para los usos de cerámicas estructurales, las características y propiedades descubiertas a través de varias investigaciones han conducido a utilizarlo en una amplia gama de usos.





## OBJETIVO

---

Realizar la simulación de la estructura y propiedades electrónicas de nanoalambres de Carburo de Silicio cúbico ( $\beta$ -SiC).

Calcular las propiedades electrónicas de los nanoalambres de  $\beta$ -SiC modificando la dirección de crecimiento así como su diámetro, saturando los enlaces sueltos con átomos de hidrógeno.

Calcular las propiedades electrónicas de nanoestructuras porosas de  $\beta$ -SiC con superficies ricas en Silicio (Si) y ricas en Carbono (C).

## OBJETIVOS PARTICULARES

---

- ✚ Aplicar la Teoría de los Funcionales de la Densidad para obtener la estructura y propiedades electrónicas de nanoalambres y nanoestructuras porosas de  $\beta$ -SiC.
- ✚ Reproducir el tipo de brecha de las nanoestructuras.
- ✚ Analizar los efectos del confinamiento cuántico sobre el tamaño de la brecha de energía en función del tamaño de los nanoalambres.
- ✚ Hacer la comparación de la estructura de bandas de los nanoporos cuando la superficie es rica en Si y cuando es rica en C.
- ✚ Analizar los efectos del confinamiento cuántico sobre el tamaño de la brecha de energía en función del tamaño de los nanoporos.







## INTRODUCCIÓN

---

Con el surgimiento de la nanociencia y la nanotecnología se ha dado origen a la creación de nuevos materiales. Ahora, se requiere de una extensa y profunda investigación sobre estas nuevas nanoestructuras, para lograr explotar al máximo las propiedades que presentan. Finalmente, esto permitirá diseñar materiales y dispositivos a escala nanométrica que impacten en los campos de la industria que actualmente están en constante renovación, como la electrónica y la medicina, entre otros [1].

Diariamente, innumerables investigaciones de carácter teórico y experimental se llevan a cabo para estudiar principalmente las propiedades electrónicas, ópticas, químicas y mecánicas de los materiales, ayudando notablemente al desarrollo de nuevas tecnologías, estas investigaciones se llevan a cabo realizando la síntesis de nanoestructuras mediante diversos métodos, además de aplicar simulaciones y análisis teóricos. El análisis teórico requiere de conceptos fundamentales sobre física, química, matemáticas y mecánica cuántica, valiéndose también de métodos o técnicas de cálculo, por lo que también es necesario el conocimiento sobre programas de modelado y simulación especializados. Todo trabajo de investigación es importante y fundamental para el desarrollo de aplicaciones que mejoren las tecnologías y dispositivos que forman parte de la vida del hombre [2].

En el campo de la microelectrónica muchos dispositivos son construidos a base de materiales semiconductores como el silicio (Si); el constante deseo de desarrollar dispositivos más eficientes, ha estimulado el desarrollo de materiales de sustitución. En este sentido, el carburo de silicio (SiC) es considerado un sustituto prometedor para el Si, principalmente en dispositivos con aplicaciones de alta potencia, alta temperatura, y alta frecuencia, comúnmente utilizados en la industria de la microelectrónica [3].

El SiC es conocido por ser un semiconductor con brecha prohibida amplia (2.36 eV) con propiedades electrónicas excelentes, además de ser utilizado en la construcción de





dispositivos que funcionen bajo condiciones extremas, convirtiéndolo en un material prometedor para los dispositivos electrónicos.

Nanoestructuras de SiC experimentalmente presentan propiedades distintas con respecto al SiC en tamaño macroscópico (bulk), como por ejemplo, la amplia banda prohibida de energía, y tienen aplicaciones potenciales en diodos emisores de luz y fotodetectores de UV debido a su mayor eficiencia de la emisión de luz y su alta movilidad de electrones [4].

En el ámbito teórico, las propiedades ópticas, la estructura y propiedades electrónicas de las nanoestructuras de SiC se investigan empleando métodos semi-empíricos y cálculos de primeros principios, para aplicaciones de la optoelectrónica y la electrónica, lo que podría proporcionar dispositivos más eficientes y estables.

Las nanoestructuras de una sola dimensión (1-D), como los nanoalambres, recientemente se han convertido en el foco de la investigación actual, debido a sus aplicaciones únicas en los materiales funcionales y la fabricación de dispositivos en la nanoescala, desempeñando un papel crucial como bloques de construcción en la electrónica molecular. Existe una gran variedad de métodos de síntesis de nanoalambres de SiC que incluyen la ablación laser, depósito de vapor químico, evaporación física, etc. [5].

Experimental y teóricamente el análisis de las propiedades electrónicas sugiere que la magnitud de la brecha de energía de los nanoalambres de SiC posee una fuerte dependencia del tamaño del nanoalambre y la composición de su superficie.

Otras nanoestructuras interesantes, son los materiales nanoporosos, pues son útiles en muchos campos, como: i) la catálisis, ii) la separación del gas, iii) los sensores, iv) el almacenamiento de hidrógeno, v) la biotecnología y vi) las celdas de combustible.

La necesidad de desarrollar materiales nanoporosos capaces de soportar entornos de oxidación a altas temperaturas ha estimulado la investigación en el campo de la





cerámica, el SiC también atrae el interés debido a algunas propiedades destacables como su inercia química, alta resistencia, baja expansión térmica, alta resistencia al choque térmico, alta conductividad térmica y resistencia a la abrasión [6-7].

Cabe señalar que en materiales nanoporosos, las investigaciones sobre nanoestructuras de SiC se encuentran todavía en la etapa inicial. Para que exista un avance en el desarrollo de la nanotecnología se realiza la investigación exhaustiva del comportamiento electrónico y óptico de las nanoestructuras, entendiendo que el modelado y simulación de las mismas, proporciona resultados válidos y de gran ayuda, convirtiéndose en una herramienta fundamental para lograr este desarrollo.

En esta tesis se emplea la Teoría de Funcionales de la Densidad para hacer el estudio de las propiedades electrónicas de nanoalambres y nanoporos de  $\beta$ -SiC. Como herramienta se hace uso de CASTEP, el cual es un programa que se encuentra dentro de la paquetería de Materials Studio. Se reportan los resultados de la estructura y propiedades electrónicas de nanoalambres de  $\beta$ -SiC, utilizando en los cálculos la aproximación de gradiente generalizado (GGA). También se emplea el modelo de superceldas para la construcción de los nanoalambres en cuatro direcciones de crecimiento [001], [110], [111] y [112]. El mismo modelo de superceldas fue empleado para la construcción de estructuras nanoporosas, donde se estudió el efecto de la saturación química de superficies con átomos de hidrógeno.



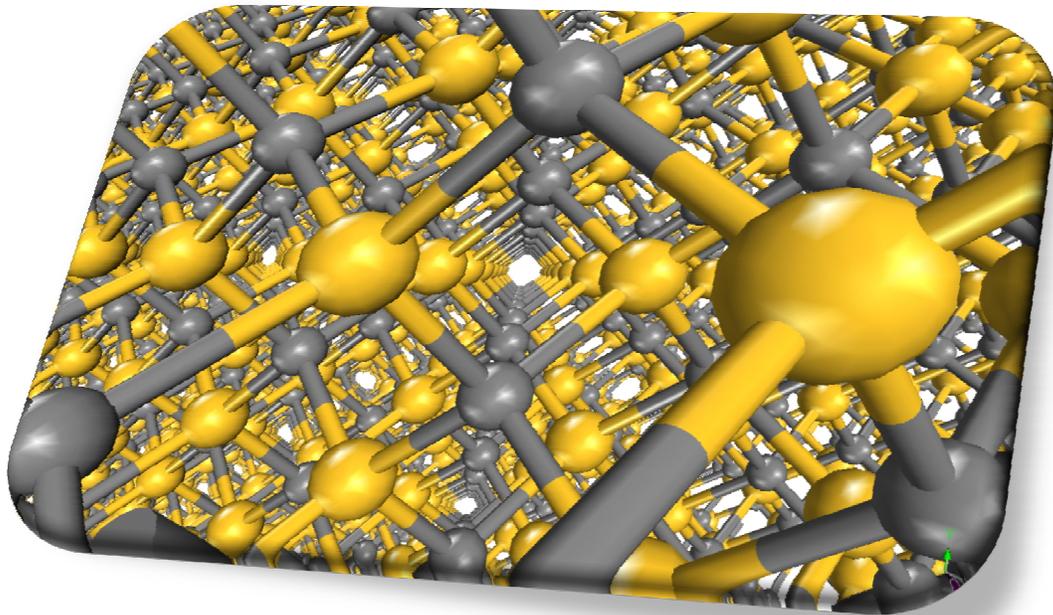


---

# CAPÍTULO I

CARBURO DE SILICIO Y NANOESTRUCTURAS

---







## 1.1 Introducción

---

Las propiedades fundamentales que presenta el carburo de silicio (SiC), tales como sus propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, químicas, etc., han provocado que su estudio vaya dirigido a la escala nanométrica, pues es un material prometedor para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. En este capítulo se dará una descripción sobre el SiC, haciendo mención de sus propiedades y características principales, así como el impacto e importancia tecnológica. También se hará mención de algunas nanoestructuras que actualmente son estudiadas, como los puntos cuánticos y nanotubos; en particular se estudiará el tema de nanoalambres y nanoestructuras porosas de carburo de silicio desde dos perspectivas: teórica y experimental.

Los nanoalambres de SiC son un tema que muchos investigadores han tomado como objeto de estudio, ya que la síntesis de los nanoalambres, sugiere que las propiedades de los nanoalambres sufren variaciones de acuerdo al método que se utilice para sintetizarlos, produciendo fenómenos que pueden ser aprovechados para el desarrollo de la tecnología en electrónica. Aunque, como se mencionó, existen un sin número de investigaciones teóricas donde se estudian las propiedades electrónicas y ópticas, y además, la parte experimental, aun se encuentra en análisis, hace que solo se puedan contar con apenas unas pocas aplicaciones en sensores. En el caso de las nanoestructuras porosas, existe poca información teórica del cálculo de propiedades. La síntesis de los poros es más abundante, encontrando varios estudios experimentales.

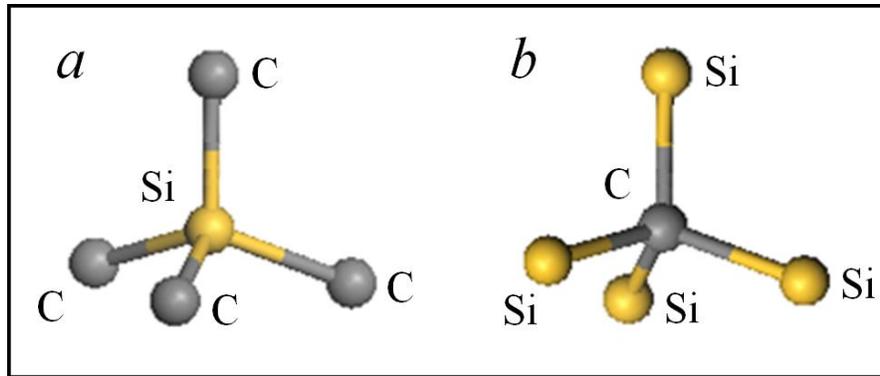
## 1.2 Carburo de Silicio

---

El SiC es un material semiconductor de brecha directa, al que también se le denomina de aleación sólida; posee la misma estructura tetraédrica del diamante, por lo que es casi tan duro como éste. Su base está compuesta por dos tipos de átomos: silicio y carbono, cada átomo de Si está rodeado de cuatro átomos de carbono y viceversa visto en la Figura 1.1 forma enlaces covalentes con una hibridación  $sp^3$ . Dentro de sus propiedades



físicas destacan la densidad de 3.217 g/cm<sup>3</sup>, la dureza de 9.5 Mohs, el punto de sublimación de 2,700°C; y constante dieléctrica de 7.0 [8].



**Figura 1.1 Estructura tetraédrica del carburo de silicio. a) Átomo de Si rodeado de cuatro átomos de C. b) Átomo de C rodeado de cuatro átomos de Si.**

El SiC está integrado por dos elementos que pertenecen al grupo IV: el carbono (C), un elemento no metálico cuyo número atómico es 6, considerado el pilar de la química orgánica y el silicio (Si), un metaloide con número atómico 14, que además, es el segundo elemento más abundante en la Tierra. Tanto el C como el Si poseen cuatro electrones de valencia, sin embargo difieren en su estructura cristalina, ya que el carbono posee una estructura hexagonal (tiene además varios estados alotrópicos), mientras que el silicio posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Además, en la industria tienen muy distintas aplicaciones. Por ejemplo, el carbono es utilizado como componente de los combustibles, también se emplea en sistemas de filtrado y purificación así como en fibras que mejoran la resistencia mecánica (las denominadas fibras de carbono). El silicio por su parte, dado que es un semiconductor, es utilizado principalmente en dispositivos electrónicos y micro electrónicos.

Aun con estas diferencias estos dos elementos se combinan para formar el SiC, que se ha producido desde hace más de 100 años, siendo utilizado en principio como un material abrasivo, con el posterior estudio del material, éste fue utilizado como un cerámico. Actualmente, debido a las propiedades presentadas, es utilizado como recubrimiento para mejorar la resistencia a la oxidación dado que entre sus propiedades intrínsecas se encuentra su alta resistencia a la abrasión y a la corrosión.



### 1.2.1 Antecedentes

---

La primera producción a gran escala del SiC se le atribuye a Edward Goodrich Acheson en el año 1893. Él patentó el método para la fabricación de carburo de silicio en polvo el 28 de febrero de 1893. Acheson también desarrolló el horno eléctrico de proceso por lotes con el que aún se produce el SiC; formó la compañía Carborundum para la fabricación de carburo de silicio a granel, que en principio se utilizó como abrasivo [9], seguido por aplicaciones electrónicas.

Se dice que Acheson trataba de disolver carbono en corindón fundido descubriendo de esta forma la presencia de cristales duros, de color azul-negro, que él creía que era un compuesto de carbono y corindón: "carborundum", nombrándolo así por analogía con corindón, por lo que al SiC también se le conoce con éste nombre [10-11]. A principios del siglo XX, el SiC se utilizó como detector en los primeros radios y en 1907 Henry Joseph produjo el primer LED: al aplicar un voltaje a un cristal de SiC observando emisiones de colores amarillo, verde y naranja. Estos experimentos se repitieron más tarde por O.V. Lossev en la Unión Soviética en 1923 [12-13].

### 1.2.2 Importancia tecnológica y características

---

El SiC no existe en la naturaleza en su forma cristalina, por lo que esto contribuyó al retraso con el que sus propiedades llamaron la atención. Las publicaciones realizadas antes del 2005 reportaron artículos dedicados al SiC como compuesto refractario. Sin embargo, tanto el número de publicaciones de nano-SiC y el flujo global de información de el mismo en el campo de la nanotecnología, muestran una clara tendencia a ir en aumento. El interés sobre el estudio del SiC ha logrado que se lleven a cabo conferencias internacionales que tratan sobre el carburo de silicio durante el periodo comprendido del año 2006 al 2010.

De acuerdo con la información contenida en la base de datos Scopus, solamente en el año 2008, fueron publicados 100 dedicados a nanocristales y objetos amorfos basados en SiC. Esto se debe a que, en la actualidad, se hace un esfuerzo muy grande por superar





las dificultades y limitaciones que tienen para aplicaciones industriales, generalmente basados en silicio. Los semiconductores de una amplia brecha de energía prohibida como el SiC ofrecen la posibilidad de superar algunas de estas dificultades.

El SiC presenta muchas propiedades interesantes, que hacen posible que sea utilizado en dispositivos donde se trabaje bajo condiciones extremas de voltaje y frecuencia. El SiC es capaz de soportar un gradiente de voltaje y/o de campo eléctrico mayor que el soportado por el silicio (Si) y el arseniuro de galio (ArGa), sin que sobrepase el punto de ruptura, por esta razón el SiC tiene gran utilidad en la fabricación de componentes que operan a elevado voltaje y alta energía como: diodos, transistores, supresores, e incluso dispositivos para microondas de alta energía. Las propiedades físicas y químicas del compuesto, ayudan en los avances tecnológicos de dispositivos electrónicos [14-17].

### 1.2.3 Principales aplicaciones

---

Además de la gran estabilidad, resistencia a la corrosión y radiación y comportamiento semiconductor a alta temperatura, se ha descubierto que el SiC tiene atractivas propiedades ópticas y biocompatibles. Todo esto exige un análisis de las últimas tendencias en los estudios y en las operaciones de ingeniería ocupadas en el estudio de nanomateriales basados en SiC. Algunas aplicaciones de interés se muestran a continuación:

**IGBT'S (Insulated Gate Bipolar Transistor):** El SiC está siendo particularmente utilizado en la fabricación de IGBT's, (ver Figura 1.2), el cual es un dispositivo semiconductor que se utiliza como interruptor controlado en circuitos de electrónica de potencia. En aplicaciones de gran potencia tiene un gran impacto a que operan a alta frecuencia y alta y a elevadas temperaturas.



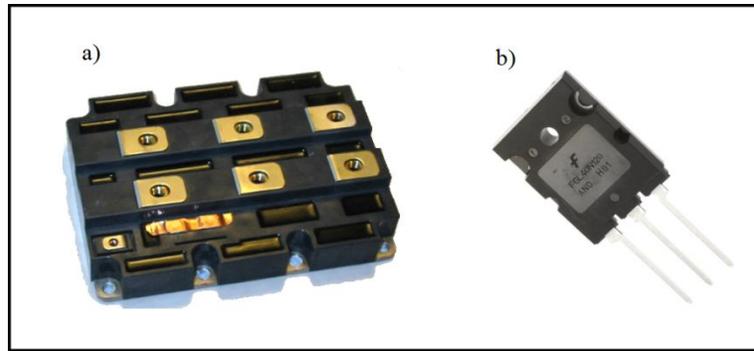


Figura 1.2 a) Módulo IGBT de corriente nominal de 1200 A y una tensión máxima de 3300 V. b) IGBT construido a base de carburo de silicio fabricado por Fairchild Semiconductor.

Gracias a los IGBTs de SiC, el desarrollo de los transformadores de estado sólido ha progresado grandemente, así como también los dispositivos de sistemas flexibles de transmisión AC y los compensadores estáticos síncronos de alta tensión, que con ayuda de los IGBTs de SiC de alta tensión han simplificado su estructura.

***Diodos Schottky de SiC de elevada eficiencia:*** A diferencia de los diodos de silicio, que normalmente disipan la energía en calor, los dispositivos fabricados con SiC ahorran esta energía y permiten a los diseñadores tener en cuenta un porcentaje menor de corriente máxima para el diodo. Esto posibilita el uso de pequeños componentes sin sacrificar la potencia útil.

STMicroelectronics, está entre las primeras compañías fabricantes de semiconductores en producir diodos de carburo de silicio (SiC) que ahorran la energía que se pierde durante la conmutación, uno de los diodos puede verse en la Figura 1.3, estos diodos, son especialmente útiles en convertidores de energía solar, así como en fuentes de alimentación para servidores y sistemas de telecomunicaciones que operan continuamente [18].





**Figura 1.3 Diodo Schottky modelo STPSC806D construido a base de SiC que elimina las pérdidas de conmutación de la fuente de alimentación y reduce el calor en sistemas de energía solar.**

Otro beneficio añadido para los diseñadores es que los diodos de SiC permiten frecuencias de conmutación superiores, contribuyendo así a reducir el tamaño, el costo y el consumo de condensadores e inductores.

**Diodo varistor** : Son dispositivos semiconductores, utilizados para absorber picos de alto voltaje desarrollados en las redes de alimentación eléctrica. Cuando aparece un transitorio, el varistor cambia su resistencia de un valor alto a otro valor muy bajo. El transitorio es absorbido por el varistor, protegiendo de esa manera los componentes sensibles del circuito. Entre sus características más relevantes se encuentran las siguientes: amplia gama de voltajes desde 14 V a 550 V (RMS); tiempo de respuesta de menos de 20 ns; bajo consumo y alto grado de aislamiento.

**Sistema multisensor**: En el Instituto de Microelectrónica de Barcelona se patentó un procedimiento para la realización de microdispositivos de uso médico con un nuevo sustrato semiconductor, a base de SiC semi-aislante, para la monitorización del comportamiento biológico de órganos, tejidos, células o moléculas orgánicas [19], cuyas ventajas son las siguientes: transparencia a longitudes de onda visibles e infrarrojos; alta resistencia mecánica respecto al Si; mayor biocompatibilidad que la que proporciona el Si; permite la integración de tecnología microelectrónica con fotoelectrónica a la vez y también la integración de nanotecnologías como nanotubos de carbono, el multisensor se puede observar en la Figura 1.4.

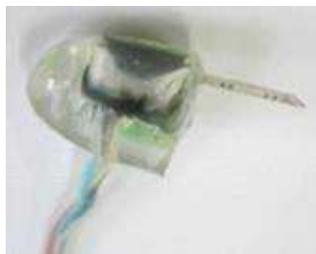


Figura 1.4 Multisensor [19].

En particular, las ventajas que ofrece el SiC semi-aislante, como nuevo material biocompatible para uso en dispositivos en la monitorización del comportamiento biológico de órganos, tejidos, células o moléculas orgánicas, son las siguientes: transparencia a longitudes de onda visibles e infrarrojos; alta resistencia mecánica respecto al Si; mayor biocompatibilidad que la que proporciona el Si; permite la integración de tecnología microelectrónica con fotoelectrónica a la vez y también la integración de nanotecnologías como nanotubos de carbono.

### 1.3 Polimorfismo del SiC

El SiC cristaliza en una variedad de formas polimórficas, alrededor de 259 formas cristalinas [20], las cuales se clasifican de acuerdo a tres sistemas cristalográficos principales: cúbica (C) generalmente señalada como  $\beta$ -SiC, hexagonal (H) y romboédrica (R), éstas dos últimas también conocidas como  $\alpha$ -SiC. La forma  $\alpha$ -SiC, es la más estable a temperaturas sobre 1700 °C, mientras que el  $\beta$ -SiC, es el producto más común cuando el SiC se produce a temperaturas más bajas.

El polimorfismo del SiC constituye una gran familia de estructuras cristalinas similares llamados poli-tipos, debido a que su estructura tetraédrica forma capas atómicas dobles, una de silicio y otra de carbono, la forma en la que estas capas se acomodan dan origen a la existencia de los diferentes politipos. Éstos son variaciones del mismo compuesto que son idénticos en dos dimensiones y se diferencian en la tercera. Por lo tanto, pueden ser vistos como capas apiladas en una cierta secuencia.





En particular el SiC Cúbico posee un solo politipo indicado como 3C-SiC o  $\beta$ -SiC y es el más simple. Tiene alta simetría y de hecho también tiene la celda unidad más pequeña posible hecha con 8 átomos.

El SiC alfa ( $\alpha$ -SiC) es el politipo más comúnmente encontrado: tiene una estructura cristalina hexagonal (similar a la Wurtzita). La modificación beta ( $\beta$ -SiC), con una estructura cristalina de zinc blenda (similar a la del diamante), se forma en temperaturas por debajo de 1700 ° C. Hasta hace poco, la forma beta había tenido pocos usos comerciales sin embargo ahora existe un creciente interés en su uso como soporte de catalizadores heterogéneos, debido a su superficie mayor en comparación a la forma alfa. Los politipos del SiC se diferencian entre sí de acuerdo a su empaquetamiento.

En la tabla I.1 se presentan los politipos más representativos y conocidos en donde se pueden observar algunas características particulares de cada politipo, mismas que facilitan la comparación entre los distintos tipos. De la tabla podemos apreciar que cada tipo de estructura tiene características particulares como el parámetro de red en donde observamos que el 6H-SiC tiene un parámetro de red mucho mayor que el 3C-SiC, pero en cambio el tamaño de la brecha prohibida de energía del 3C-SiC es menor que el que caracteriza al 6H-SiC.

**Tabla I.1 Características de los politipos de SiC**

Politipo	3C-SiC ( $\beta$ -SiC)	2H-SiC ( $\alpha$ -SiC)	4H-SiC ( $\alpha$ -SiC)	6H-SiC ( $\alpha$ -SiC)
Grupo estructural	F43m	P <sub>6</sub> mc	P <sub>6</sub> mc	P <sub>6</sub> mc
Hexagonalidad (%)	0	100	50	33
Capa alternada F2	ABC	AB	ABCB	ABCACB
Densidad/gcm <sup>-3</sup>	3.215	3.219	3.215	3.212
Brecha de energía prohibida/ eV	2.36 a 300K	3.33	3.26	3.02
Parámetro de red (Å)				
a	0.4.359	3.079	3.073	3.080
c	-	5.035	10.53	15.117



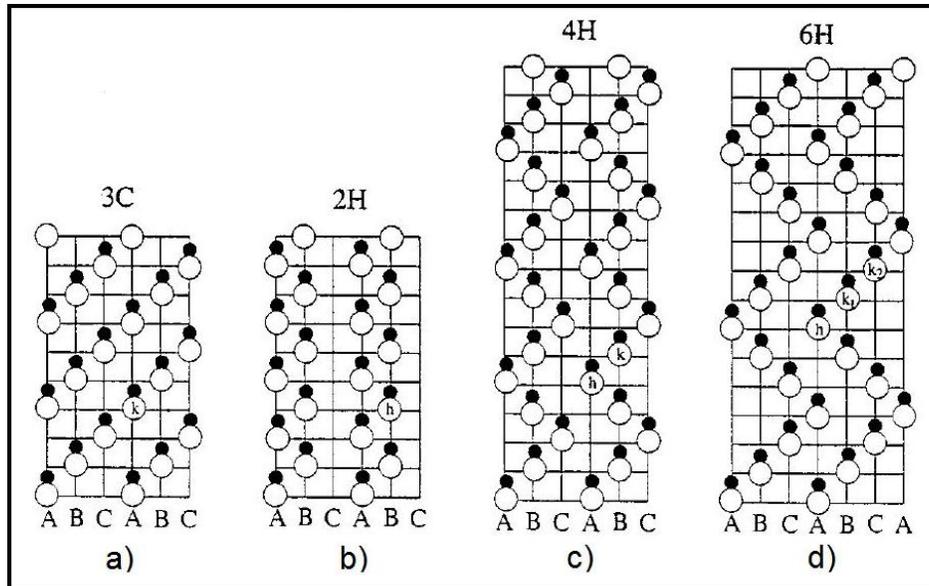


Figura 1.5 Empaquetamiento de los átomos de carbono y silicio. a) 3C-SiC, b) 2H-SiC, c) 4H-SiC y d) 6H-SiC [21].

El empaquetamiento es la forma en la cual se acomodan los átomos sobre cada plano, es decir, la secuencia de las “posiciones y el orden” que ocupan los átomos de carbono y silicio en una estructura. La figura 1.5 muestra el empaquetamiento que caracteriza a algunos de los politipos del SiC, podemos observar que los politipos 3C-SiC, 4H-SiC y 6H-SiC tienen claramente un empaquetamiento distinto presentado como ABC, ABCB Y ABCACB, respectivamente.

El politipo cúbico 3C-SiC ( $\beta$ -SiC) es más estable que los politipos hexagonales (hasta 2100 °C) [22]. El politipo 2H es el más inestable. Las diferentes características químicas y eléctricas de los politipos de SiC, lo hacen un prometedor precursor para el diseño de heteroestructuras, lo que hace la deducción e investigación de los factores del tamaño y la relación entre propiedades y estructura, un tema especialmente fascinante.

## 1.4 Propiedades electrónicas

Una de las propiedades más interesantes de los cristales de SiC, que lo hacen apropiado para aplicaciones a alta temperatura, es el ancho de la energía de la banda prohibida. Dependiendo de politipo, es posible que varíe desde 2.36eV a 3.3 eV. El ancho



de la brecha de energía prohibida de un semiconductor es una magnitud crucial, porque determina la temperatura a la que opera eficientemente un material. El SiC es estable arriba de 2050 K y por tanto, es el candidato más aceptable para aplicaciones industriales. Al ser un material que posee una alta temperatura de operación también nos brinda mayor confiabilidad cuando se opera a temperaturas más bajas, lo cual es una condición importante en aplicaciones aeroespaciales o en la ingeniería de la energía nuclear. Un alto campo de ruptura y una alta conductividad térmica en la fabricación de SiC sin duda lo hacen destacar entre otros semiconductores de ancha brecha prohibida de energía.

## 1.5 Nanoestructuras

Las nanoestructuras son estructuras a las cuales se les ha reducido su dimensionalidad, cuando estas son lo suficientemente pequeñas experimentan efectos cuánticos los cuales pueden ser aprovechados en algunas aplicaciones electrónicas. Los nanomateriales han atraído considerablemente la atención debido a su potencial uso. Hasta la fecha se han sintetizado varios tipos de nanoestructuras por una serie de técnicas experimentales donde las más sobresalientes son aquellas obtenidas de las diversas formas alotrópicas del carbono (ver Figura 1.6); entre las nanoestructuras sintetizadas se encuentran los nanotubos, puntos cuánticos, fullerenos, estructuras porosas y los nanoalambres.

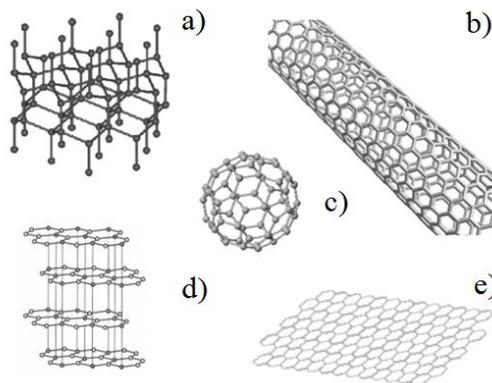


Figura 1.6 Representación de las estructuras de las diversas formas alotrópicas del carbono, a) diamante, b) nanotubo, c) fullereno, d) grafito, e) grafeno.



Una forma de clasificar a las nanoestructuras es de acuerdo al confinamiento cuántico de los electrones como se muestra en la tabla I.2 [23].

**Tabla I .2 Clasificación de las nanoestructuras de acuerdo al confinamiento cuántico.**

Confinamiento cuántico	Estructura característica
0 D	Fullerenos, puntos cuánticos
1 D	Nanotubos, nanoalambres
2 D	Grafeno, películas delgadas

### 1.5.1 Fullerenos

Los fullerenos (o fulerenos) son la tercera forma más estable del carbono, después del diamante y el grafito, se presentan en forma de esferas, elipsoides o cilindros.



**Figura 1.7 Fullereno C<sub>60</sub>.**

Las propiedades químicas y físicas de los fullerenos todavía están bajo intenso estudio, en laboratorios de investigación pura y aplicada. En abril del 2003, se estaba estudiando el uso medico de los fullerenos, fijando antibióticos específicos en su estructura para atacar bacterias resistentes y ciertas células cancerígenas, tales como el melanoma.

Debido a la estabilidad de los enlaces de los fullerenos, no son muy reactivos debido a la estabilidad de los enlaces, también muy poco solubles en la mayoría de los disolventes. Entre los disolventes comunes para los fullerenos se incluyen el tolueno y de di sulfuro de carbono. El fullereno es la única forma alotrópica del carbono que puede ser





disuelta. En el campo de la nanotecnología, la resistencia térmica y la superconductividad son algunas de las características más profundamente estudiadas.

### 1.5.2 Puntos cuánticos

---

Un punto cuántico, es una nanoestructura generalmente semiconductora, que confina el movimiento de los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia, o excitones en las tres direcciones espaciales.

Los puntos cuánticos pueden tener el aspecto de una simple pastilla plana, o estar disueltos en un líquido. El material se convierte en una matriz sobre la que han crecido estructuras, como pirámides o montañas, formadas por unos pocos cientos o miles de átomos. Esas estructuras son los puntos cuánticos.

Una de las propiedades más interesantes de los puntos cuánticos es que, al ser iluminados, reemiten la luz con una longitud de onda muy específica que depende del tamaño del punto. Hay una gran variedad de implementaciones de puntos cuánticos, partiendo de compuestos químicos y técnicas físicas muy diferentes, sus campos de aplicación son los siguientes: Optoelectrónica, Biomedicina, en paneles solares y en nuevos sistemas de iluminación con un mayor rendimiento.

### 1.5.3 Nanotubos

---

Se denominan nanotubos a las estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden de nanómetros. Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro pero, generalmente, el término se aplica a los nanotubos de carbono (ver figura 1.8).

Estos nanotubos se componen de una o varias láminas de grafito u otro material enrolladas sobre sí mismas. Los nanotubos tienen un diámetro de unos nanómetros, sin embargo, no hay restricciones en la magnitud de la longitud, los nanotubos de carbono son las fibras más fuertes que se conocen. Un solo nanotubo perfecto es de 10 a 100 veces más fuerte que el acero por unidad de peso y poseen propiedades eléctricas muy





interesantes, conduciendo la corriente eléctrica cientos de veces más eficazmente que los tradicionales cables de cobre, pero también pueden comportarse como aislantes.

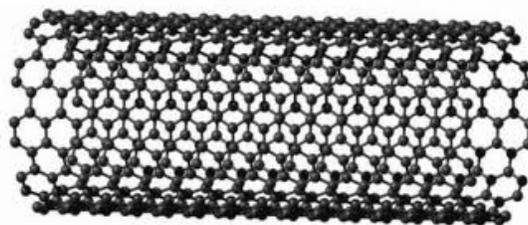


Figura 1.8. Representación esquemática de un nanotubo de carbono

### 1.5.4 Grafeno

El grafeno es una estructura laminar plana en forma de panal de abeja, cuyo grosor es de un átomo, compuesta por átomos de carbono densamente empaquetados en una red hexagonal. La estructura del grafito puede considerarse como una enorme pila de láminas de grafeno superpuestas unas sobre de otras. Los enlaces entre las distintas capas de grafeno apiladas se deben a las fuerzas de Van der Waals entre las capas de grafeno (ver Figura 1.9).

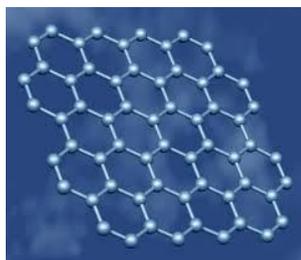


Figura 1.9. Grafeno

Entre las propiedades más destacadas de este material se incluyen: alta conductividad térmica y eléctrica, gran elasticidad y dureza, además es el material más resistente del mundo, soporta la radiación ionizante, es muy ligero, como la fibra de carbono, pero más flexible, consume menos electricidad para una misma tarea que el silicio [24]. El grafeno tiene una alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de efecto de campo.





### 1.5.5 Nanoalambres

---

Los nanoalambres pueden ser definidos como estructuras que tienen un espesor o diámetro obligado a decenas de nanómetros o menos y una longitud de micrómetros.

A estas escalas, los efectos cuánticos son muy importantes. Existen muchos tipos de nanoalambres, incluyendo metálicos (por ejemplo sintetizados a base de Ni, Pt, Au), semiconductores (por ejemplo Si, GaN , etc) y aislantes (como por ejemplo, SiO<sub>2</sub> , TiO<sub>2</sub> ).

Los nanoalambres muestran algunas propiedades peculiares eléctricas debido a su tamaño. A diferencia de los nanotubos de carbono, donde el movimiento de los electrones puede ser balístico (es decir, los electrones pueden desplazarse libremente sin que sean dispersados), la conductividad de los nanoalambres está fuertemente influenciada por los efectos de la superficie. Dichos efectos provienen de los átomos que se encuentran en la superficie del nanoalambre y que no están totalmente unidos a los átomos vecinos como los átomos que se localizan en el interior del nanoalambre. Los átomos no unidos son a menudo una “fuente de defectos” dentro de los nanoalambres y pueden hacer que su conductividad eléctrica sea peor que en el caso del material en tamaño macroscópico (bulk), ya que en un nanoalambre el número de átomos en la superficie es más grande en comparación con los átomos localizados en el interior, por lo que los efectos de superficie son más importantes.

#### 1.5.5.1 Aplicaciones

---

Los nanoalambres todavía pertenecen al mundo de los laboratorios experimentales. Sin embargo, pueden complementar o sustituir los nanotubos de carbono en algunas aplicaciones. Algunos experimentos iniciales han demostrado cómo pueden ser utilizados para construir la próxima generación de dispositivos informáticos. Los nanoalambres podrían utilizarse, en un futuro no muy lejano, para vincular componentes extremadamente pequeños en los circuitos.





## 1.6 Nanoalambres de SiC

Las investigaciones teóricas y experimentales sobre nanoalambres de SiC, son motivadas principalmente porque presenta propiedades entre las que destacan su resistencia mecánica y el comportamiento de las propiedades electrónicas [25]. Como resultado los nanoalambres de SiC son considerados como candidatos para la fabricación de emisores de electrones y otros dispositivos [26].

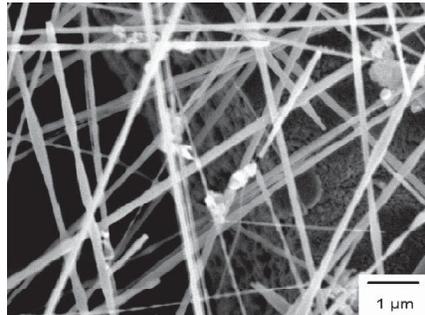


Figura 1.10. Nanoalambres sintetizados por la técnica de deposición de vapor químico con una partícula de hierro como catalizador [26].

### 1.6.1 Métodos de síntesis de nanoalambres de SiC

Los nanoalambres de SiC se sintetizan utilizando diversas técnicas, por ejemplo, depósito de vapor químico [27], la Figura 1.10 muestra nanoalambres de SiC sintetizados por este método, termólisis inducida, evaporación al vacío de carburo de silicio [28], síntesis directa de Si y polvos de C [29], también la síntesis basada en la reducción carbo-térmica de silicio, cuyos alambres son mostrados en la Figura 1.11 [30], entre otros.

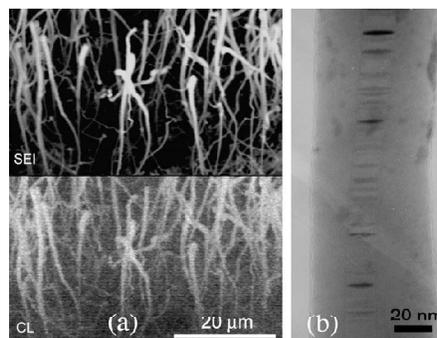


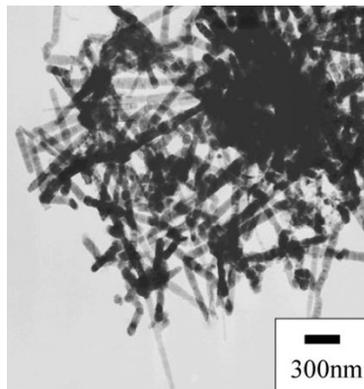
Figura 1.11 a) Imagen de un conjunto de alambres sintetizados a 1100 C°. (b) Imagen de que muestra la estructura de un nanoalambre[28].



Los nanoalambres son fabricados principalmente por síntesis directa, es decir, como resultado de la reacción de vapor de silicio (o de monóxido) con carbono. La síntesis de SiC procede de reacciones en las cuales se puede generar CO, SiO y SiO<sub>2</sub>. La realización de una u otra reacción depende de la temperatura y el grado de sobresaturación.

Convencionalmente los métodos de preparación de nanoalambres de 3C-SiC siempre requieren altas temperaturas, sin embargo recientemente se han sintetizado a bajas temperaturas [31].

Se han fabricado nanoalambres de 3C-SiC mediante un método simple, pero efectivo utilizando sodio (Na) metálico, polvo de Si y CHI<sub>3</sub> a 230° C, los nanoalambres de SiC generalmente son producidos con la doble cantidad de los reactivos mencionados y a una temperatura de 500° C. Con éste método formaron el nanoalambres de SiC con diferentes morfologías, haciendo también un estudio detallado de la estructura y morfología del producto, donde se puede observar que los nanoalambres construidos en su mayoría tienen un diámetro uniforme de 60nm, mientras que los restantes tienen diámetros que van desde 10nm a 80nm, todos con longitudes de varios micrómetros.

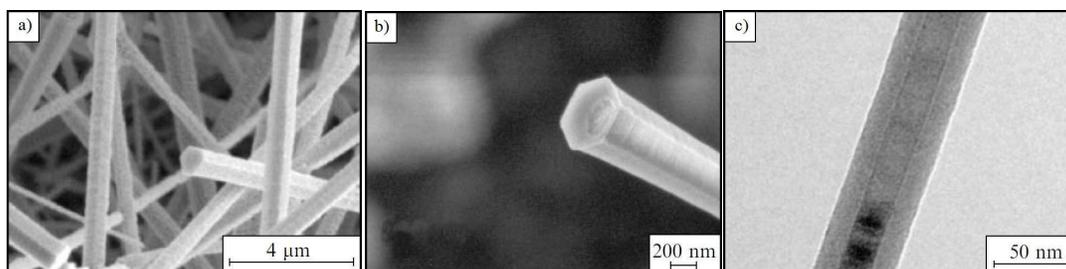


**Figura 1.12 Nanoalambres sintetizados a bajas temperaturas [31].**

Con este método se crea una interferencia cuántica en la estructura de los nanoalambres, que hacen una posible aplicación en dispositivos nanomecánicos y nanoelectrónicos. Con el estudio de la síntesis de nanoalambres sintetizados a baja temperatura se presume una mejor formación de éstos.



Para la síntesis de nanoalambres de SiC por evaporación a  $1600^{\circ}$  en atmósfera de argón, se puede hacer uso de diferentes componentes de partida. La Figura 1.13 muestra la apariencia de nanoalambres con estructura hexagonal obtenidas por evaporación. Se puede distinguir la presencia de una capa de silicio, de acuerdo a los datos de difracción de rayos X, donde el silicio se encuentra en un estado cristalográficamente amorfo.



**Figura 1.13 Nanoalambres de carburo de silicio. a) nanoalambre a escala de  $4\mu\text{m}$ , b) nanoalambre a escala de  $200\text{ nm}$  y c) nanoalambre a escala de  $50\text{ nm}$ .**

La naturaleza de los componentes de partida, afecta considerablemente los procesos de síntesis, sin embargo, es difícil elegir un método de síntesis adecuado, debido a la escasa información sobre la composición y las propiedades del producto final.

Otras instituciones han sintetizado nanoalambres de SiC, una de ellas es la universidad de Northwester en el laboratorio de compuestos de super alta temperatura, donde usando  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  y  $\text{H}_2$  como los precursores, se han fabricado nanoalambres de SiC con diámetros homogéneos mediante Depósito de Vapor Químico (CVD), sin la necesidad de utilizar un catalizador. A medida que aumentaba la temperatura durante el proceso de síntesis, disminuía la proporción de moles de  $\text{H}_2$ . La Figura 1.14 muestra las imágenes de los nanoalambres a diferentes escalas. En estos alambres los diámetros obtenidos fueron de alrededor de los  $70\text{ nm}$ . con una superficie lisa. La Figura 1.15 muestra una imagen típica de nanoalambres individuales y su correspondiente difracción de electrones de la zona seleccionada, que indica una única estructura cristalina de los nanoalambres.



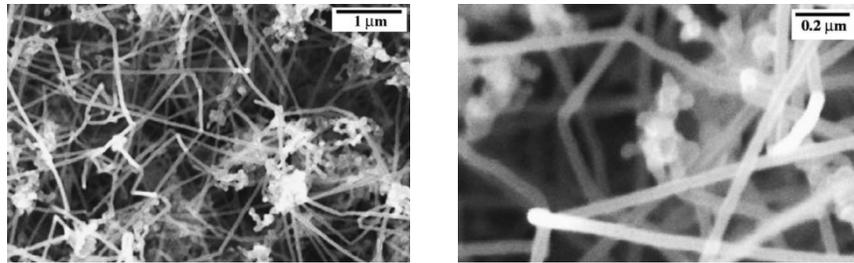


Figura 1.14 Imágenes SEM de nanoalambres de SiC a diferentes escalas.

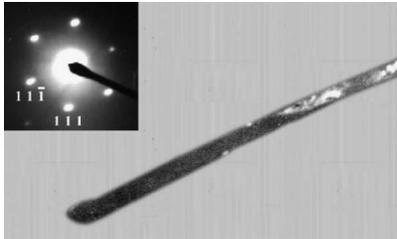


Figura 1.15 Típica imagen de TEM y su correspondiente patrón seleccionado del área de la difracción de electrones (recuadro) de un nanoalambre de SiC.

En los estudios experimentales de los alambres de SiC, se encuentra el realizado por un grupo de investigación del departamento de física del estado sólido de la universidad de Polonia. Por medio de microscopía de efecto túnel STM (Scanning Tunneling Microscopy) (ver Figura 1.16), se obtuvieron imágenes de la superficie de los nanoalambres de SiC producidos por una termólisis inducida. El objetivo del estudio era explorar la superficie y la morfología de los nanoalambres de SiC producidos en la termólisis inducida por la carbonización de los halocarburos. En este trabajo se demuestra que STM es una técnica poderosa para la investigación de las superficies de nanoestructuras y por lo tanto del SiC, el STM puede ser aplicado para revelar la morfología local en escala atómica de nanoalambres de SiC.

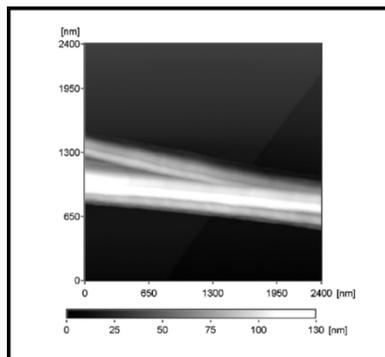


Figura 1.16 Conjunto de nanoalambres de SiC



## 1.6.2 Modelado y simulación de nanoalambres de SiC

En modelado y simulación, se han realizado numerosas investigaciones sobre el comportamiento de los nanoalambres de carburo de silicio. En enero del 2009, se realizó un estudio *ab-initio* amplio y detallado de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los nanoalambres de SiC, saturados con hidrogeno y crecidos a lo largo de la dirección [001]. Modelaron nanoalambres con diámetros situados en el rango de 3.35 a 15.42 Å, los cálculos se realizaron utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad [32].

Particularmente investigaron dos tipos de nanoalambres, uno de sección transversal hexagonal y otro con sección triangular. Observaron que la energía de enlace se incrementa con el aumento del diámetro del nanoalambre, esto debido a la disminución en el número relativo de enlaces no saturados en la superficie. De igual forma hacen notar una disminución en la brecha de energía prohibida con el aumento del diámetro del nanoalambre, debido al confinamiento cuántico. Después de hacer una relajación atómica, reportaron la aparición de una distorsión apreciable en las cadenas de átomos de Si y C observando curvas en diferentes direcciones. Estas distorsiones se reducen con los diámetros de los nanoalambres. Los diferentes nanoalambres revelan distintas propiedades electrónicas, por ejemplo, un nanoalambre es metálico mientras que otro es semi-metálico y el resto de los nanoalambres son semiconductores.

En este estudio utilizando la regla de Wulff aplicada en la escala macroscópica, se determinó que los estados poseedores de secciones triangulares con bordes afilados (ver Figura 17.a) deben ser menos estables que los de sección hexagonal (ver Figura 17.b) con bordes redondeados.



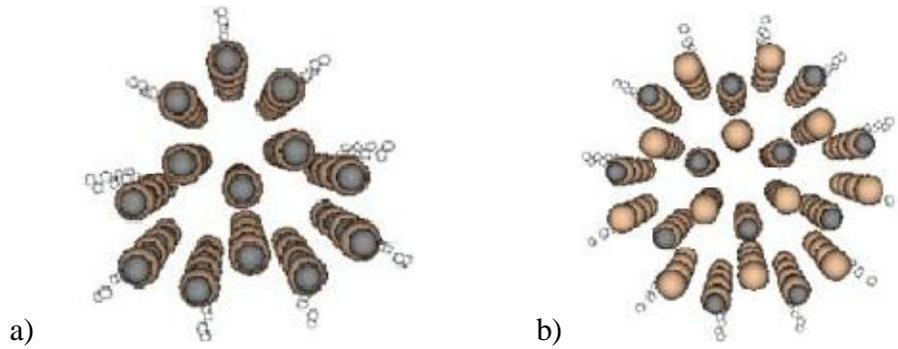


Figura 1.17 Nanoalambres de SiC pasivados con hidrogeno a) Sección transversal triangular b) sección transversal hexagonal (las esferas mas grandes representan a los átomos de silicio, las esferas oscuras representan a los átomos de carbono mientras que las esferas más pequeñas representan a los átomos de hidrogeno) [32].

Otro de los trabajos que han producido datos interesantes es el publicado por Ricardo Ruralli [33]. Para su estudio, utilizando DFT, estudió la estructura geométrica y electrónica en nanoalambres crecidos en la dirección [100]. Saturó los enlaces rotos de la estructura con hidrogeno, mostrando que el confinamiento cuántico, provoca un rango amplio en la brecha de energía prohibida.

Se analizaron la brecha prohibida y la reconstrucción de la superficie en nanoalambres ricos en C y Si. Se pasivó con hidrogeno, justificando que esto evita la reconstrucción en la superficie, la saturación de los enlaces también puede proteger contra ataques, como por ejemplo, la oxidación.

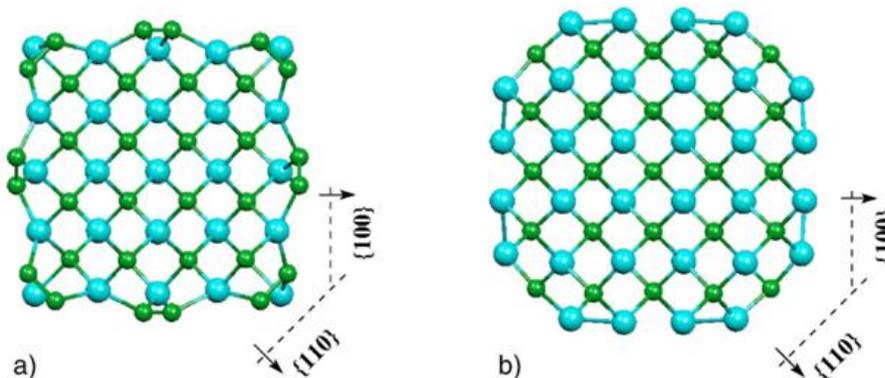


Figura 1.18 Vista de la sección transversal con mínima energía del nanoalambre cubierto de carbono (a) y cubierto de silicio (b) [33].



Los resultados explican que cuando los enlaces sueltos de los nanoalambres son hidrogenados, se puede prevenir la formación de estados superficiales, provocando que los nanoalambres de SiC sean semiconductores. La brecha prohibida de energía se amplía por efecto del confinamiento cuántico tanto en el caso de nanoalambres ricos en silicio como en los ricos en carbono. Cuando las superficies no son hidrogenadas, las superficies se reconstruyen, buscando una configuración de energía estable. Los estados metálicos son estados superficiales, con lo que la conducción se mantiene casi en su totalidad por las capas exteriores del nanoalambre. Además dice que es necesario un análisis detallado de la dependencia de las propiedades electrónicas de nanoalambres de SiC para mejorar la comprensión de estos sistemas.

## 1.7 SiC poroso (PSiC)

Durante los últimos años el carburo de silicio poroso (PSiC) ha sido investigado, debido a que es un material potencialmente atractivo para la fabricación de LEDs, fotodetectores y sensores de gases de hidrocarburos [34-38]. En estas aplicaciones, la química de la superficie y las propiedades físicas son muy importantes, ya que éstas determinan directamente las propiedades de fotoluminiscencia (FL). Dado que las superficies en los poros del SiC consisten de átomos de carbono o de silicio, estos manifiestan una química de superficies muy interesante y además complicada de acuerdo al entorno en el cual se encuentre.

Además, la pasivación química de la superficie de los enlaces sueltos con un átomo monovalente como el hidrogeno, impacta notablemente en las propiedades físicas y químicas [39]. Una de las razones por las que muchos se interesan en este tema, es que es mucho más alta la eficiencia de emisión de FL del PSiC que la del SiC en su escala macroscópica. El pico de energía de la emisión de FL en PSiC está por debajo de la banda prohibida del bulk-SiC. Si el confinamiento cuántico es importante, como podría ser en el silicio poroso, la energía de FL estaría por encima de la energía de la banda prohibida. Si bien el origen de la FL visible del silicio poroso no ha sido identificado definitivamente, las



diferencias en la FL del PSiC y el bulk de SiC podrían ofrecer datos importantes en el origen de FL en los semiconductores porosos.

Existen dos modelos recurrentemente utilizados que explican los mecanismos que intervienen en el proceso de la FL de PSiC. Uno de ellos hace hincapié en el efecto del confinamiento cuántico [40] y el otro sugiere la participación esencial de los estados localizados en la superficie y el óxido que cubre la superficie de las nanoestructuras de SiC. Ambos enfoques dependen mucho de la geometría de la estructura creada durante el proceso de formación. El confinamiento cuántico no es isotrópico en una morfología compleja de interconexión y la curvatura de la superficie puede afectar a los estados superficiales y la distribución de carga.

Por lo general, los semiconductores porosos se modelan como un conjunto de nanoalambres en los que se enfatizan los efectos del confinamiento cuántico. Sin embargo, la interconexión entre los nanoalambres presentes en muestras reales es ignorada en este tipo de modelos, y podrían ser esenciales para el diseño de aplicaciones basadas en tales semiconductores porosos. Un modelo que incluye tanto confinamiento cuántico como la interconexión se desarrolla por medio del método de superceldas, donde se retiran columnas de átomos.

Existe evidencia experimental que muestra que el PSiC tiene una superficie muy grande, sobre todo saturado con hidrógeno (H). Donde el H ataca predominantemente a las terminaciones de C en la superficie del poro [41, 42].

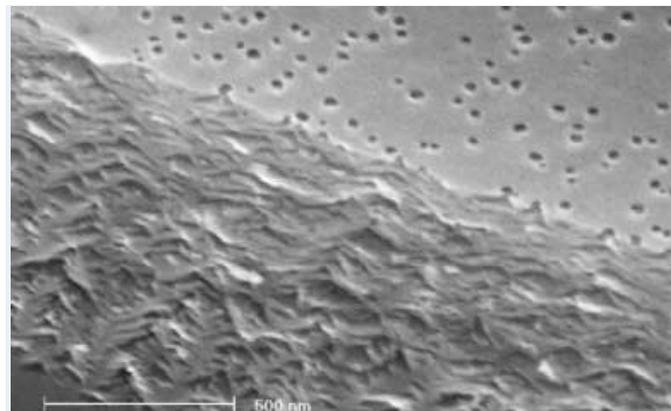


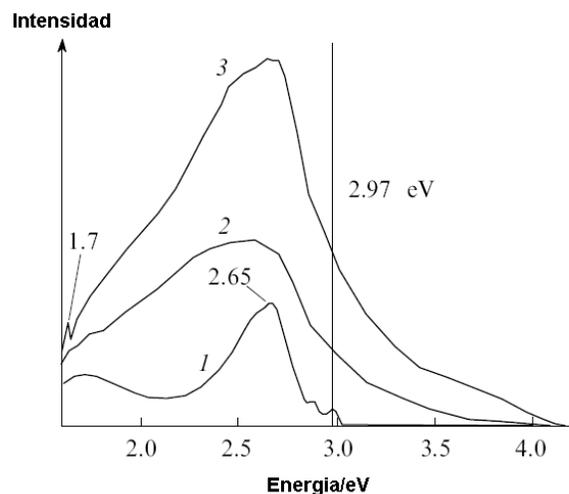
Figura 1.19 Imagen de un poro de 6H-SiC.



Se han hecho varios trabajos experimentales, uno de ellos es el titulado *Morphology and Effects of Hydrogen Etching of Porous SiC* en donde se estudió la morfología de la red porosa del carburo de silicio de dos politipos, el 6H y el 4H. Los poros se produjeron utilizando ácido fluorídrico (HF) y luz ultravioleta. El tamaño de los poros se encuentra en el intervalo de los 10 a los 30 nm., y fueron caracterizados mediante TEM (microscopía electrónica de transmisión). Encontraron que, la formación de poros en su experimento, se inicia con algunos poros en la superficie y entonces la red porosa crece en una estructura ramificada en forma de "V" debajo de la superficie.

Uno de los resultados interesantes fue el hecho de que el carburo de silicio poroso con ataque químico fue ligeramente más rápido que el carburo de silicio poroso, que se interpreta simplemente en términos de la reducción de la densidad promedio de la masa porosa.

De una investigación reciente utilizando 6H-SiC, se obtuvo la siguiente figura que muestra los espectros fotoluminiscentes a baja temperatura de un alambre de SiC, una capa de PSiC y nanopartículas de SiC cuya medida es menor a los 10 nm. El aumento de la fotoluminiscencia de los últimos dos objetos es claramente observable, en particular, para las nanopartículas aisladas.



**Figura 1.20. Espectros de fotoluminiscencia de un sustrato estándar 6H-SiC, 1. Nanoalambre, 2. PSiC, 3. Nanopartícula de SiC [37].**





La muestra porosa después del ataque y las nanopartículas aisladas mostraron una luminiscencia intensa en un amplio rango asociada con el efecto de tamaño cuántico. Presumiblemente, la considerable contribución a la fotoluminiscencia ganada fue realizada por los defectos en la estructura de la superficie de los nanoporos formados en el ataque.

La tecnología de fabricación de las muestras de nanoestructuras de carburo de silicio poroso usualmente combina la síntesis de carburo de silicio con la formación de una estructura porosa, haciendo posible un decremento considerable de temperatura.

El estudio de PSiC se espera que favorezca enormemente la fabricación de LEDs y fotodetectores por sus propiedades antes mencionadas, logrando así un mayor avance en tecnologías que muestren ser más eficientes y de menor costo.

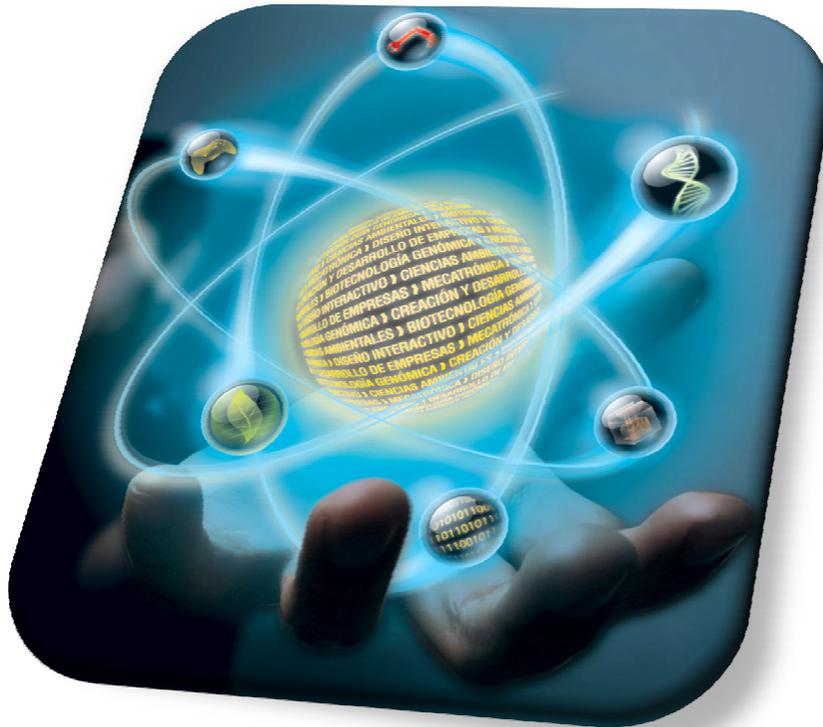


---

# CAPÍTULO II

## CONCEPTOS FUNDAMENTALES

---







## 2.1. Introducción

---

Los cálculos de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) con ondas planas y pseudopotenciales, se ha convertido en una técnica muy apreciada y poderosa en la teoría de la materia condensada. En este capítulo se describe brevemente los conceptos básicos de dicha teoría y algunos elementos necesarios para el desarrollo y comprensión del trabajo realizado en cuanto a la Teoría de funcionales de la Densidad ya que los cálculos de las propiedades electrónicas de nanoestructuras de SiC han sido realizados con esta metodología.

## 2.2. Aspectos básicos de la mecánica cuántica

---

La mecánica cuántica se ocupa del comportamiento de la materia y la radiación en la escala atómica y subatómica. Intenta describir y explicar propiedades de moléculas, átomos y por tanto, electrones, protones, neutrones y algunas otras partículas. Esas propiedades incluyen interacciones entre sí de las partículas. El comportamiento de la materia en esta escala es algo peculiar, por lo que no es fácil de entender.

Estudiar mecánica cuántica es importante por muchas razones, unas de las cuales se sustenta en el hecho de que nos permite dar respuestas válidas a muchos de los problemas en los que se ha aplicado y también porque es una herramienta teórica básica para muchas disciplinas, sin embargo, a pesar del éxito que ha tenido, sus fundamentos contienen aspectos que aun no han sido aclarados de forma completa. La mecánica cuántica comenzó en diciembre de 1900, por una publicación de Marx Plank en la cual, él refería que la energía podía estar cuantizada, los siguientes años fueron una etapa de ensayos y errores. Hacia los años 1925 y 1926, Schrodinger desarrollo su teoría de la mecánica ondulatoria (una de las maneras en las que se presenta la Mecánica Cuántica), así mismo algunos estudiosos (físicos, investigadores) realizaron importantes publicaciones, entre las que se encuentra Heisenberg, quien publicó un artículo sobre la mecánica matricial donde hace uso de variables dinámicas como  $x$ ,  $p_x$ , etc., que se





representan mediante matrices; Dirac por su cuenta publicó algo sobre los números  $q$ . Estas tres aportaciones, parecían no tener mucho en común, hasta que el mismo Schrödinger demostró que eran matemáticamente equivalentes [43-44].

### 2.2.1 Postulados de la mecánica cuántica

---

En 1929 J. Von Neuman hace un intento por axiomatizar la mecánica cuántica, trabajo del cual se proponen los siguientes postulados con una visión moderna de la teoría.

#### **PRIMER POSTULADO: La función de onda**

Un sistema físico está exhaustivamente caracterizado por una función de onda  $\psi$ , función compleja de variables separables.

La función de onda  $\psi$  no tiene ningún significado físico, sin embargo, para una sola partícula moviéndose en una sola dirección,  $|\psi(x, t)|^2 dt$  representa la probabilidad de hallar la partícula entre  $x$  y  $x + dx$  en el instante de tiempo  $t$ . Además, la función de onda  $\psi$  que representa un sistema físico y sus primeras derivadas deben ser continuas en todo el intervalo de existencia. De igual forma, su integral debe existir en cada instante de tiempo, se dice que son funciones de cuadrado integrable.

Como consecuencia del postulado, la función de onda  $\psi$  que describe un sistema físico es siempre susceptible de ser normalizada a la unidad en cada instante de tiempo, es decir:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (\text{II.1})$$

En notación moderna se acostumbra representar al vector en abstracto implícito en la función de onda  $\psi$  por el "ket"  $|\psi\rangle$ , cuyo vector dual es el "bra"  $\langle\psi|$ . Por lo que podemos reescribir la ecuación como:

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (\text{II.2})$$





## SEGUNDO POSTULADO: Observables

A toda magnitud física  $\theta$  le corresponde un operador<sup>1</sup>  $\hat{\theta}$ , lineal, acotado y hermitico. Un operador lineal, acotado y hermitico es llamado en la literatura “un observable”. Algunos de los operadores más conocidos dentro de la mecánica cuántica son los siguientes:

Posición	$\hat{x} = x$	
Momento lineal	$\hat{p} = -i\hbar\nabla$	
Energía	$\hat{E} = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$	
Energía potencial	$\hat{V} = V(x)$	
Energía cinética	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$	
Hamiltoniano	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$	(II.3)

## TERCER POSTULADO: Valor esperado

El resultado experimental de una medida de la magnitud física  $\theta$  es solo uno de los valores propios del observable  $\hat{\theta}$ . Dado un operador lineal  $\hat{A}$  siempre es posible buscar soluciones al problema

$$\hat{A}\phi_n = a_n\phi_n, \quad (II.4)$$

donde los valores propios  $a_n$  y las funciones propias  $\phi_n$  son las incógnitas del problema.

## CUARTO POSTULADO: Evolución Temporal

La evolución temporal de un sistema físico descrito por la función de onda  $\Psi$  está dada por la ecuación:

$$\hat{H}\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}. \quad (II.5)$$

Llamada la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, donde  $\hat{H}$  es el operador de Hamilton del sistema físico.

<sup>1</sup> Los operadores en este caso son símbolos que indican operaciones sobre las funciones, satisfacen dos condiciones generales: deben ser operadores lineales y deben ser operadores hermiticos, lo que significa que solo se aceptan operadores que tengan valores propios pertenecientes a los números reales.





### QUINTO POSTULADO: Simetrización

Para el caso de dos o más partículas idénticas es necesario introducir el siguiente postulado:

La función de onda que representa un sistema físico debe ser, o completamente simétrica, o completamente antisimétrica bajo el intercambio de todo par de partículas idénticas que hagan parte del sistema. La función de onda de un par de electrones debe ser antisimétrica bajo el intercambio de dos partículas, lo que tiene como consecuencia que si los números cuánticos de los electrones son todos iguales, la función de onda se anularía, lo que no es otra cosa que el principio de exclusión de Pauli [45].

### 2.2.2 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger fue desarrollada por el físico Erwin Schrödinger en 1925. Esta ecuación describe la evolución temporal de una partícula no relativista. En la mecánica cuántica tiene una relevante importancia, ya que representa para las partículas microscópicas un papel análogo en la mecánica clásica. Las partículas microscópicas incluyen a las partículas elementales, tales como electrones, así como sistemas de partículas, tales como núcleos atómicos.

La ecuación de Schrödinger de manera general se escribe como sigue:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial x^2} + V(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t). \quad (II.6)$$

La ecuación de Schrödinger da una descripción cuantitativa de la tasa de cambio en el vector estado. La ecuación de Schrödinger en tres dimensiones dependiente del tiempo la podemos escribir como:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}, t)\psi. \quad (II.7)$$





Donde:

$i$ : es la unidad imaginaria.

$\hbar$ : es la constante de Planck.

$\hat{H}$ : es el Hamiltoniano, dependiente del tiempo en general.

$\vec{r}$ : es la observable posición.

La ecuación de Schrödinger es no relativista, esta ecuación no se demuestra: es un postulado. Se supone correcta después de que Davisson y Germer hubieron confirmado experimentalmente la hipótesis de Louis de Broglie.

Existen algunas imitaciones de la ecuación de Schrödinger

- ✚ Sólo es capaz de describir partículas cuyo momento lineal sea pequeño comparada con la energía en reposo.
- ✚ No incorpora el espín de las partículas adecuadamente.

Uno de los más profundos avances del siglo XX fue el descubrimiento de la mecánica cuántica y la observación de las repeticiones experimentales que confirmaron que ésta teoría describe a la materia y el universo donde vivimos con sorprendente precisión; ahora imaginemos una situación donde queremos describir las propiedades de alguna colección definida de átomos que podemos pensar es una molécula aislada o el átomo definiendo el cristal de un mineral de interés. Una de las cosas fundamentales que queremos conocer de ese átomo es su energía, y principalmente como sus energías cambian cuando movemos el átomo. Definimos donde está el átomo, requerimos definir dos cosas, donde está su núcleo y en donde están sus electrones [46].

Una observación fundamental en la aplicación de la mecánica cuántica para el átomo es que el núcleo del átomo es mucho más pesado que los electrones individuales, cada electrón o protón tienen más de 1800 veces la masa del electrón. Esto significa, estrictamente hablando, que los electrones responden mucho más rápidamente a las cargas en sus alrededores.





Como resultado, podemos separar nuestra pregunta física en dos partes. Primero, resolvemos para posiciones fijas del núcleo atómico, las ecuaciones que describen el momento del electrón. Para un conjunto de electrones dado moviéndose en el campo de un conjunto de núcleos, encontramos la energía más baja de configuración o de estado de los electrones. El estado de energía más bajo que se conoce como el estado fundamental de los electrones, y la separación de los núcleos y electrones en distintos problemas matemáticos es el de Born-Oppenheimer.

El estado estacionario de todas las partículas se describe por la ecuación de Schrödinger (más precisamente, la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo):

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (II.8)$$

Esta ecuación es una bella forma para poner las mangas al chaleco, pero para entenderlo mejor necesitamos definir las cantidades que aparecen. En esta ecuación  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano de todo el conjunto de partículas,  $\psi$  es un conjunto de soluciones o estados propios del Hamiltoniano (la función de onda propia) y  $E$  es la energía.

La definición detallada del Hamiltoniano depende de un sistema físico descrito por la ecuación de Schrödinger. Existen un gran número de ejemplos como la partícula en una caja o el oscilador armónico donde el Hamiltoniano tiene una forma simple y la ecuación de Schrödinger tiene solución exacta. El caso de interés donde múltiples electrones interactúan con múltiples núcleos es más complicado. En este caso una descripción más completa de la ecuación de Schrödinger es:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \leq j}^N U(r_i, r_j) \right] \psi = E\psi \quad (II.9)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón. Los tres términos en los corchetes definen, en orden, la energía cinética de cada electrón, la energía de interacción entre diferentes





electrones y el conjunto de los núcleos atómicos. Para el Hamiltoniano  $\psi$  es la función de onda electrónica, es una función para cada una de las coordenadas espaciales de cada uno de los  $N$  electrones, así  $\psi = \psi(r_1, \dots, r_N)$ , y  $E$  es el estado base de energía de los electrones. La energía del estado base es independiente del tiempo, siendo también la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Aunque la función de onda del electrón es una función para cada una de las coordenadas de todos los  $N$  electrones, es posible aproximar a  $\psi$  como un producto de funciones de onda individuales,  $\psi = \psi_1(r)\psi_2(r), \dots, \psi_N(r)$ . Esta expresión para la función de onda se conoce como el producto Hartree [47].

## 2.3 Teoría de Funcionales de la densidad (DFT)

La mecánica cuántica proporciona una manera confiable para calcular lo que los electrones y núcleos atómicos hacen en cualquier situación. El comportamiento de los electrones en particular, rige la mayoría de las propiedades de materiales. Esto es válido para un solo átomo o para los conjuntos de átomos en la materia condensada, la mecánica cuántica describe y explica los enlaces químicos. Por tanto, podemos entender las propiedades de cualquier material con primeros principios, es decir, basado en leyes físicas fundamentales y sin utilizar parámetros libres, resolviendo la ecuación de Schrödinger de los electrones en ese material. Esto, sin embargo, es mucho pedir, al tener dificultades, ya que los electrones interactúan fuertemente entre sí. La consecuencia es alarmante ya que las soluciones exactas sólo existen para un solo electrón en un potencial simple: la solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno es un problema clásico, pero su solución para el helio requiere un enfoque computacional.

A pesar de esta dificultad, podemos leer gran cantidad de artículos cada semana que describen la aplicación de los cálculos a los primeros principios para sistemas que contienen cientos o miles de átomos y electrones, y además arrojan información precisa y cuantitativa. Este es un gran triunfo de la ciencia de la materia condensada, y ha cambiado





para siempre la forma de abordar este tema. ¿Cómo es entonces que podemos hacer estos cálculos? La respuesta es con la teoría de funcionales de la densidad.

La teoría de la densidad funcional (DFT) es una exitosa aproximación para encontrar soluciones a la ecuación fundamental que describe el comportamiento cuántico de átomos y moléculas, la ecuación de Schrödinger, en entornos de valor práctico. Este enfoque ha crecido rápidamente, ya que ha pasado de ser un arte especializado practicado por un pequeño número de físicos y químicos en la vanguardia de la teoría cuántica a ser una herramienta que es utilizada regularmente por un gran número de investigadores en Química, Física, Ciencia de Materiales, Ingeniería Química, Geología y otras disciplinas.

Existen ejemplos específicos del uso del cálculo con DFT que ha logrado importantes contribuciones, generando información que es imposible determinar a través de experimentos.

El objetivo del DFT es calcular la densidad de electrones, no la función de onda electrónica. Hay muchos métodos, sin embargo, donde el objeto del cálculo es calcular la función de onda completa de electrones. Estos métodos basados en la función de onda, tienen una ventaja fundamental sobre los cálculos de DFT en que existe una jerarquía bien definida de métodos que, con un tiempo de máquina "infinito", puede converger a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

Las fuertes conexiones entre los métodos DFT basadas en función de ondas y su importancia en conjunto dentro de la ciencia fue reconocido en 1998, cuando el premio Nobel de Química fue otorgado en forma conjunta a Walter Kohn por su trabajo desarrolló los fundamentos de DFT y a John Pople por su trabajo pionero en el desarrollo de química cuántica del código de computadora para calcular la estructura electrónica de átomos y moléculas. Es interesante notar que esta era la primera vez que un premio Nobel en química o física fue otorgado por el desarrollo de un método numérico (o más precisamente, una clase de métodos numéricos) en lugar de un descubrimiento científico.

El método de la DFT se basa en dos principios aparentemente simples:





- ✚ La energía total de un sistema de electrones y núcleos es un funcional único de la densidad electrónica.
- ✚ El mínimo de variación de la energía es exactamente equivalente a la verdadera energía del estado fundamental.

Una forma alternativa del primer principio es que la densidad determina unívocamente la calidad potencial de los electrones, y viceversa. El segundo principio es una declaración variacional de la energía en función de la densidad.

La belleza de la DFT es que uno no hace ningún intento para calcular la función de onda de muchos cuerpos. En cambio, la energía está escrita en términos de la densidad electrónica. Esto parece ser un paso muy notable, lanzando la complejidad de una función de onda multidimensional temible a un trabajo con un campo escalar simple. El grado de simplificación es inmenso, sin embargo, la teoría sigue siendo completamente general. La energía se escribe como:

$$E = E[\rho(r)] = \int dr V_{ext}(r) \rho(r) + F[\rho(r)] \quad (II.10)$$

Ambos términos de la derecha en esta ecuación son funcionales, de la misma manera que una función da un número de una variable, un funcional da un número de una función.

DFT afirma que la energía del estado viene dada exactamente por cualquier densidad, también afirma la existencia de un exacto funcional por cambio y correlación en cualquier situación. Lo que no hace, es decirnos lo que es un funcional<sup>2</sup>, o cómo encontrarlo.

---

<sup>2</sup> Un funcional es una función que recibe como argumento otra función; el funcional de la densidad es la relación entre la energía del sistema y la función espacial de la densidad electrónica; la derivada funcional depende de la variación de la densidad electrónica con las coordenadas espaciales, que resulta de un único cálculo, y de la variación de la energía con la función densidad, que resulta de múltiples cálculos. Un funcional sencillo pero de utilidad práctica en el contexto de esta teoría es el llamado potencial de Hartree, que relaciona, para un parámetro de posición ( $\vec{r}$ ), un valor a la energía potencial  $V[n(\vec{r}')$  con cada posible función de distribución de densidad electrónica  $n(\vec{r}')$ .





### 2.3.1 Principio variacional

---

Este principio surge el cálculo de variaciones, con una descripción matemática dentro de un sistema cuántico que se relaciona con la energía del sistema. Por la definición del estado fundamental, si esta descripción es lo bastante rigurosa, es posible variar los parámetros de la misma para minimizar la energía obtenida, y la función que resulte en la energía mínima será la mejor descripción del estado fundamental. En la resolución habitual de la ecuación de Schrödinger, la descripción es la función de ondas, de forma que la función de ondas que minimice la energía del sistema es la que mejor representa al estado fundamental.

### 2.3.2 Aproximación de Hartree

---

El método Hartree-Fock es un método aproximado para la determinación del estado fundamental de la función de onda y la del estado fundamental de energía para un cuerpo en un sistema cuántico; Es una forma aproximada de las ecuaciones de mecánica cuántica para fermiones, utilizada en física y química. Esto se debe a que sus ecuaciones, basadas en orbitales de una partícula, son más accesibles computacionalmente que los métodos basados en funciones de onda de muchas partículas.

La aproximación de Hartree-Fock es el equivalente, en física computacional, a la aproximación de orbitales moleculares, de enorme utilidad conceptual para los físicos.

Su esquema de cálculo requiere de un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para moléculas aisladas, tanto en su estado fundamental como en estados excitados.

La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándolo como una interacción entre dos cuerpos. De esta forma, se puede obtener una aproximación a la energía total de la molécula. Como consecuencia, calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en absoluto en cuenta el efecto de la correlación electrónica.





La base del método de Hartree-Fock es suponer que la función de onda de muchos cuerpos es un determinante de orbitales de una partícula. Esto garantiza la antisimetría de la función de onda y considera la energía de intercambio. A partir de esta suposición, se puede aplicar el principio variacional de la mecánica cuántica, donde se encuentra una ecuación de valores propios para los orbitales de una partícula.

El punto de partida para el cálculo Hartree-Fock es un conjunto de orbitales aproximados. Para un cálculo atómico, estos son típicamente los orbitales de un átomo de hidrogeno, un átomo con una carga nuclear cualquiera pero con un sólo electrón. Para cálculos moleculares o cristalinos, las funciones de ondas iniciales son típicamente una combinación lineal de orbitales atómicos. Esto da una colección de orbitales monoeléctronicos, que por la naturaleza fermiónica de los electrones, debe ser antisimétrica.

Una vez se ha construido una función de ondas inicial, se elige un electrón. Se resume el efecto de todos los demás electrones que se usa para generar un potencial. Esto da un electrón en un campo definido, para el que se puede resolver la ecuación de Schrödinger, dando una función de ondas ligeramente diferente para este electrón. El procedimiento se repite para cada uno de los otros electrones, hasta completar un paso del procedimiento. De esta forma, con la nueva distribución electrónica se tiene un nuevo potencial eléctrico. El procedimiento se repite, hasta alcanzar la convergencia (hasta que el cambio entre un paso y el siguiente es lo suficientemente pequeño).

### 2.3.3 Teorema de Hohenberg-Kohn

La Teoría de la Densidad funcional como la conocemos hoy en día nació en 1964 cuando un documento redactado por Hohenberg y Kohn apareció en el *Physica Review*. Los teoremas proporcionados en el documento representan el mayor pilar teórico en el que se ha construido toda la teoría moderna de la densidad funcional.

Con el teorema se demuestra que la densidad de electrones, determina unívocamente el operador Hamiltoniano y por lo tanto todas las propiedades del sistema.





La prueba dada originalmente por Hohenberg y Kohn en su documento de 1964 es increíblemente simple, casi trivial y uno puede preguntarse por qué se tardó unos 40 años después de que Thomas y Fermi usaron por vez primera la densidad como una variable básica antes de su enfoque fuera puesto en una firme base física.

Éste teorema afirma que el potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  (dentro de una constante) es un funcional único de  $\rho(\vec{r})$ ; ya que a su vez  $V_{ext}(\vec{r})$  fija el  $\hat{H}$  vemos que el total de partículas en el estado base es una única funcional de  $\rho(\vec{r})$ .

Consideramos dos potenciales externos  $V_{ext}$  y  $V'_{ext}$  que difieren por más de una constante (donde la función de onda y de hecho la densidad de carga es inalterable si se adhiere una constante al potencial, requerimos que los dos potenciales difieran no solamente por una constante) pero ambas nos proporcionen la misma densidad de carga  $\rho(\vec{r})$  asociado al correspondiente estado base no degenerado de N partículas.

Estos dos potenciales externos son parte de dos Hamiltonianos los cuales solo difieren por su potencial externo  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$  y  $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$ . Obviamente los dos Hamiltonianos  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$  pertenecen a dos funciones de onda diferentes,  $\Psi$  y  $\Psi'$ , y corresponden a las energías de estado base  $E_0$  y  $E'_0$ , respectivamente con  $E_0 \neq E'_0$ . Sin embargo, asumimos que ambas funciones aumentan de igual forma la densidad de electrones.

Debemos tener en virtud del principio variacional

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (II.11)$$

O, porque los dos Hamiltonianos son distintos solamente en el potencial externo

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (II.12)$$

Lo que nos da

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r} \quad (II.13)$$





Intercambiando las cantidades no principales con la principal y repitiendo los pasos anteriores llegamos a la ecuación siguiente

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r} \quad (II.14)$$

Después de sumar las dos ecuaciones anteriores, esto nos da una clara contradicción

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \text{ ó } 0 < 0 \quad (II.15)$$

Esto concluye la demostración de que no existen dos diferentes  $V_{ext}$  que produzcan la misma densidad electrónica del estado base, dicho de otro modo, que la densidad del estado base únicamente especifica el potencial externo  $V_{ext}$ . Simplemente sumaremos

$$\rho_0 = \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (II.16)$$

Al obtener la función de onda del estado base, donde la determinación del estado base en todas las propiedades del sistema se expresa como la ecuación anterior.

$N$  y  $V_{ext}$  están única y completamente determinadas  $\Psi_0$  y  $E_0$ .

Todo el estado base de energía es un funcional de la densidad del estado base de electrón.

En particular, Hohenberg y Kohn demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad y la función de onda. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la misma información que la función de onda y que toda propiedad observable de un sistema electrónico puede ser calculada a partir de la densidad electrónica [48].

Mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular, pues para  $N$  partículas es una función de  $3N$  variables, mientras que la densidad es más fácil de manejar pues es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas. El problema, es que no se conoce la forma completa de este funcional, por lo que debe ser aproximado.





### 2.3.4 Ecuaciones de Kohn-Sham

Las herramientas prácticas para la aplicación de DFT son las ecuaciones de Kohn-Sham (KS). Estas son  $n$  ecuaciones como la de Schrodinger para  $n$  electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo, como en la siguiente ecuación:

$$H\Psi_n = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext} + V_{eff} \right) \Psi_n = \epsilon_i \Psi_i \quad (II.17)$$

Donde  $\Psi_n$  son  $n$  funciones de onda de un electrón,  $V_{ext}$  es el potencial exterior del núcleo y  $V_{eff}$  es el potencial efectivo.

Estas ecuaciones surgen cuando de acuerdo al segundo principio, el DFT se aplica a la energía funcional, con la densidad escrita en términos de las funciones de onda de la no interacción de electrones.

$$\rho(r) = \sum_{n=1}^N \Psi_n^*(r)\Psi_n(r) \quad (II.18)$$

$F$  se escribe como:

$$F[\rho(r)] = E_K[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (II.19)$$

Aquí,  $E_H$  es conocida como el término Hartree de Coulomb, que no incluye el intercambio y los efectos de correlación.  $E_K$  es la energía cinética dada por el electrón, definida como la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes que da lugar a la densidad  $\rho(r)$ .  $E_{xc}$  es el funcional intercambio-correlación. En las ecuaciones KS el potencial efectivo es el potencial de Kohn-Sham, definida como la derivada funcional

$$V_{KS}(r) = \frac{\delta}{\delta\rho(r)} (E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]) = V_H(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (II.20)$$





### 2.3.5 Funcionales de Intercambio y Correlación

Para que la metodología de la DFT funcione de la forma correcta, se utiliza el funcional de intercambio y correlación, existen distintas aproximaciones disponibles para el funcional de intercambio y correlación. La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad. Si bien es una aproximación bastante fuerte, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y es en parte a eso que se debe el éxito de esta teoría.

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA), estas son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial [49].

## 2.4 Confinamiento cuántico

Cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados. Y cuando esta región es muy pequeña comparable a la longitud de onda asociada al electrón, comienza a observarse lo que se denomina "comportamiento cuántico", este comportamiento no es exclusivo de los electrones, sino también, de la luz y el sonido. Un ejemplo conocido de confinamiento cuántico son los electrones de los átomos, especialmente los que están más cerca del núcleo. Éstos están atrapados por la interacción electromagnética ya que el electrón tiene carga eléctrica negativa y el núcleo positiva. Tanto la luz como la materia, en la realidad no se comportan ni como onda ni como partícula, puesto que requieren de una teoría completamente diferente. Debido a esto, surgió la Mecánica Cuántica, que es la





base del funcionamiento de la electrónica moderna. Como característica tiene el asociar una partícula, por ejemplo un electrón, con una función de onda. Existen varios mecanismos para modificar las propiedades de los materiales y por tanto su aplicación en dispositivos. En el caso de las propiedades ópticas, si variamos las dimensiones de un material es posible modificar sus propiedades ópticas ya que variamos su confinamiento dieléctrico. Estos efectos de tamaño serán cada vez más importantes ya que la tendencia actual es hacia la miniaturización de los dispositivos. Además existen otros mecanismos asociados a la estructura de los dispositivos heterogéneos.

En las nanopartículas con algunas de sus dimensiones menores que 10nm, aparecen nuevos efectos, ya que las leyes de la física clásica dejan de ser validas y necesitamos de la física cuántica para poder explicarlos. Por ejemplo, la energía potencial mínima de un electrón confinado dentro de una nanopartícula es mayor que la esperada en la física clásica y los niveles de energía de sus diferentes estados electrónicos son discretos. Debido al confinamiento cuántico, el tamaño de la partícula tiene un efecto drástico sobre la densidad de estados electrónicos y por ello sobre la respuesta óptica.

Una aplicación de los efectos de confinamiento cuántico es la fabricación de diodos láseres avanzados, utilizando pozo, hilos y puntos cuánticos. Hasta hace unos 20 años, la ciencia de materiales básicamente consistía en utilizar los elementos que se encontraban en la naturaleza para desarrollar nuevos compuestos mezclando estos elementos de una manera inteligente. Desde entonces, además de esto, los científicos han aprendido a hacer nuevos dispositivos fabricando estructuras artificiales en las que los átomos se depositan capa por capa y luego se estructuran siguiendo arquitecturas prediseñadas. Esto, que es una de las bases de la nanociencia y la nanotecnología, permite fabricar con gran libertad e imaginación sistemas con propiedades novedosas, diferentes a las de sus componentes. En efecto, gracias a estos avances tecnológicos, es posible fabricar sistemas nanométricos artificiales en donde se pueden observar claramente los efectos del confinamiento cuántico en dos, una y cero dimensiones, 2D, 1D y 0D respectivamente. Como ejemplo en 2D podemos mencionar los pozos cuánticos, en 1D los alambres cuánticos y en 0D los puntos cuánticos.

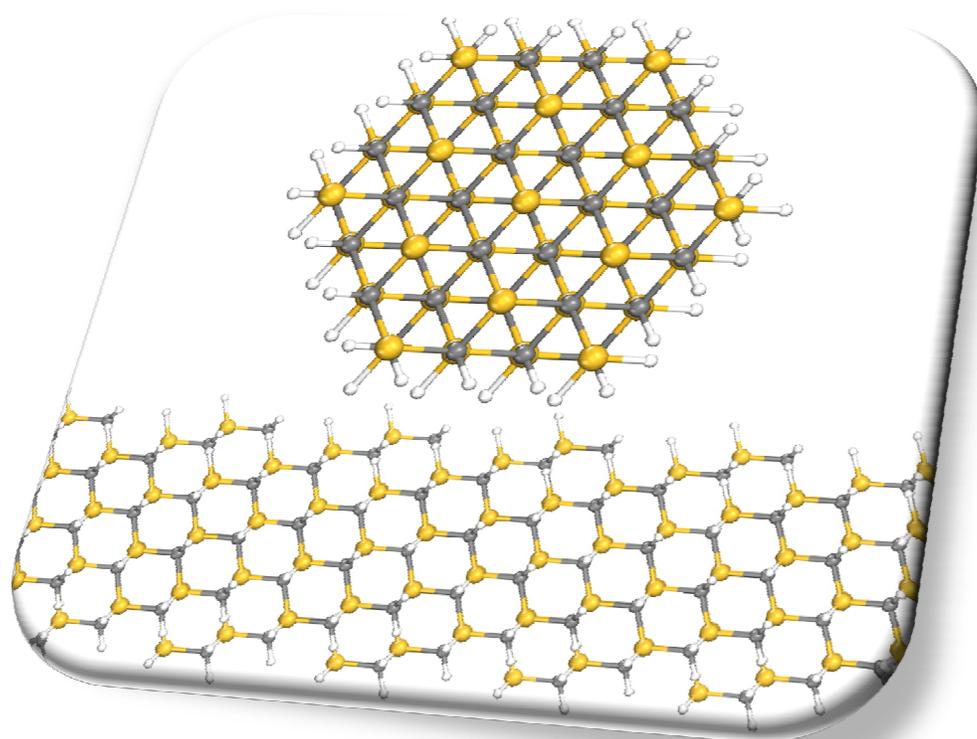


---

# CAPÍTULO III

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

---







### 3.1 Introducción

---

En este capítulo se reportan los resultados de los cálculos hechos para la estructura y las propiedades electrónicas de nanoalambres de  $\beta$ -SiC. Los cálculos se hicieron en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), utilizando la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Se construyeron nanoalambres empleando el modelo de superceldas, seleccionando cuatro direcciones de crecimiento [001], [110], [111] y [112]. Las nanoestructuras fueron pasivadas en la superficie, *i.e.* que los enlaces rotos fueron saturados con átomos de hidrógeno.

Así mismo, se estudió el efecto de la pasivación química de la superficie, con átomos de hidrógeno, en nanoestructuras de carburo de silicio poroso (PSiC). También se utilizó el modelo de superceldas para estas estructuras, donde, para construir la porosidad, se eliminan columnas de átomos de C y Si a lo largo de la dirección [001].

Este capítulo está conformado por el análisis de las propiedades electrónicas de nanoalambres de carburo de silicio y carburo de silicio poroso. Para hacer los cálculos se utilizó CASTEP, que es un código, el cual se encuentra dentro de la paquetería de Materials Studio.

Para realizar el análisis de estas estructuras se tomaron en cuenta algunos parámetros seleccionados a partir de un estudio previo realizado sobre el carburo de silicio en su forma cristalina con esta metodología de la DFT.

### 3.2 Cristales de Carburo de Silicio cúbico ( $\beta$ -SiC)

---

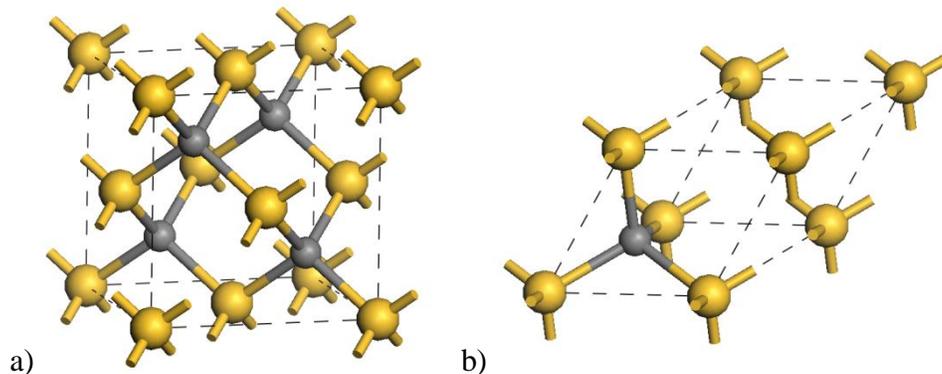
En el código CASTEP [50-51] existe gran variedad de parámetros que pueden ser modificados para realizar el cálculo de las propiedades de los materiales. En el caso del SiC, se realizaron varios cálculos sobre su forma cristalina.

Un primer cálculo consistió variar los funcionales de intercambio-correlación así como el pseudopotencial, seleccionando para los cálculos, a aquellos parámetros que



representaban mejor las propiedades intrínsecas de la forma cristalina (tamaño macroscópico-bulk) del  $\beta$ -SiC, es decir, los parámetros que proporcionaron el mismo tipo de brecha, indirecta e igual tamaño de la brecha de energía prohibida, de 2.36 eV.

Se modeló utilizando una celda de simulación, la celda primitiva que contiene 2 átomos (aunque la paquetería de Materials parte de una celda de 8 átomos que por medio de las herramientas del software, es transformada en una celda de dos átomos), esto para observar el comportamiento del sistema en su estado de mínima energía, donde en la Figura 3.1 se aprecia la representación gráfica de las dos celdas de simulación.



**Figura 3.1 a) celda de simulación cubica de ocho átomos b) celda de simulación primitiva de dos átomos**

Se realizaron sistemáticas variaciones del funcional, donde se partió primero del pseudopotencial “Ultrasuave”.

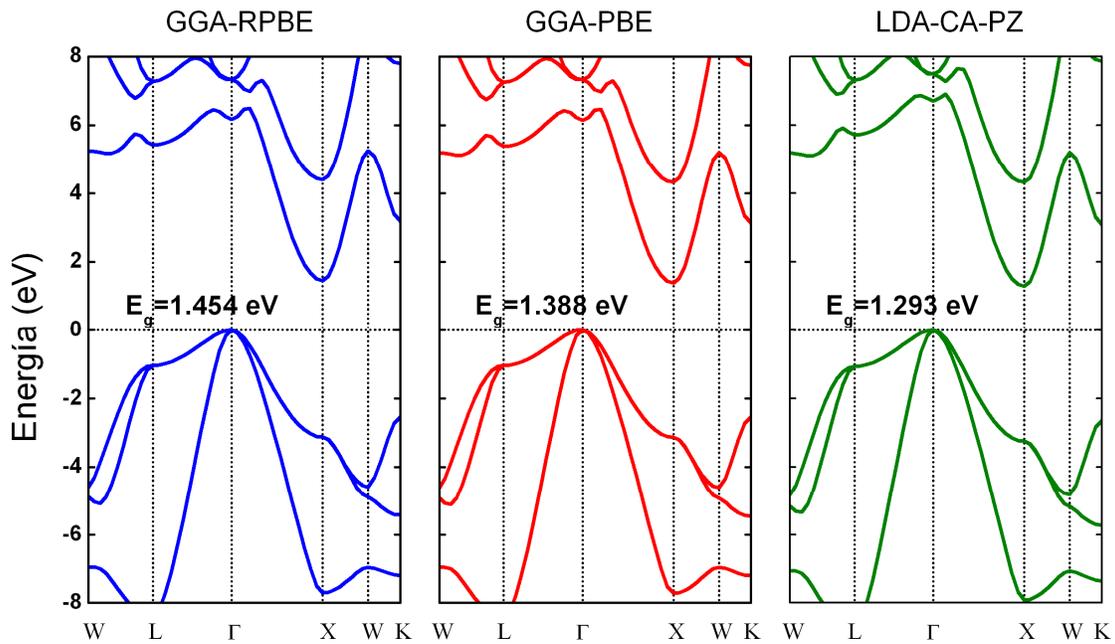
En la tabla III.1 se reportan los resultados obtenidos de la simulación. Puede verse en la Figura 3.2, que existe una diferencia en el tamaño de la brecha de energía prohibida, obtenida con cada uno de los distintos funcionales utilizados, los tres reproducen el tipo de brecha indirecto del  $\beta$ -SiC; sin embargo, al realizar la comparación de los resultados entre el dato experimental, no se obtuvo un buen resultado, por lo que la mejor aproximación es la realizada con el funcional RPBE.



**Tabla III.1 Análisis de la celda primitiva de  $\beta$ -SiC con Pseudopotencial Ultrasuave.**

Funcional	Brecha prohibida de energía (eV)	Tipo de Brecha	Parámetro de red
GGA-RPBE	1.45424	Indirecta	a= 3.090985
GGA-PBE	1.38801	Indirecta	a=3.089569
LDA-CA-PZ	1.29328	Indirecta	a=3.043607

**PSEUDOPOTENCIAL “U L T R A S U A V E”**



**Figura 3.2 Estructura de bandas del  $\beta$ -SiC cristalino. Para los cálculos se emplearon funcionales RPBE, PBE y CA-PZ.**

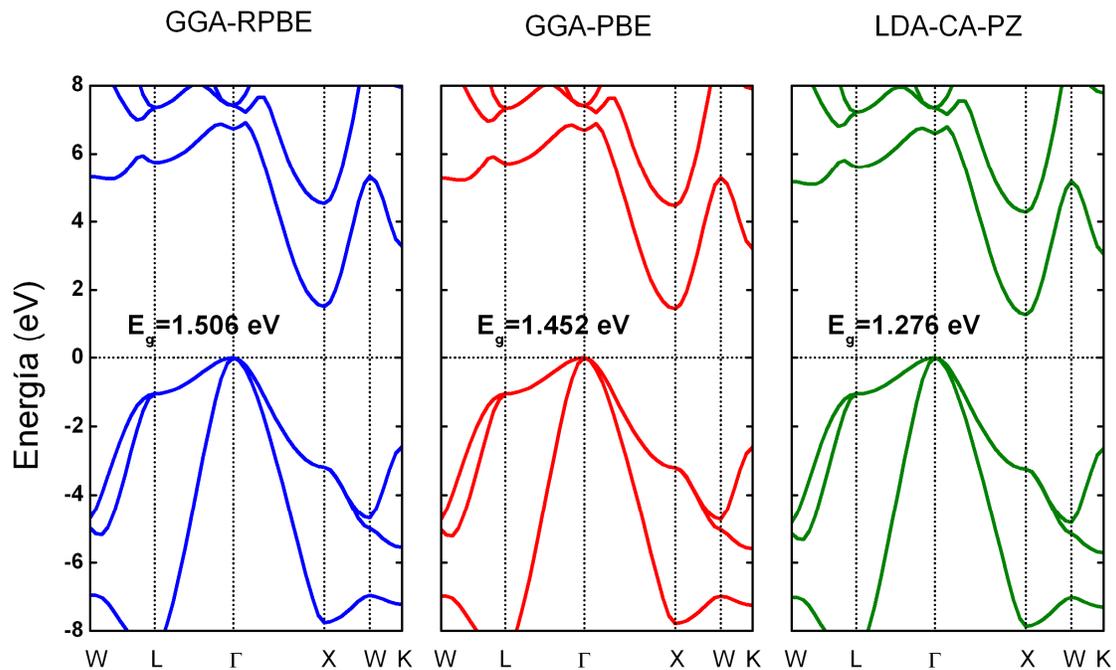
Se cambió el pseudopotencial a “Conservador de la norma”, variando de igual forma el funcional, como se aprecia en la Tabla III.2 Existe una diferencia significativa en la energía de la banda prohibida con respecto a la realizada con el pseudopotencial “Ultrasuave”.



**Tabla III.2 Análisis de la celda primitiva de  $\beta$ -SiC con Pseudopotencial Conservador de la norma.**

Funcional	Brecha prohibida de energía (eV)	Tipo de Brecha	Parámetro de red
GGA-RPBE	1.50636	Indirecta	a=3.057125
GGA-PBE	1.45298	Indirecta	a=3.054923
LDA-CA-PZ	1.27611	Indirecta	a=3.053241

**PSEUDOPOTENCIAL “C O N S E R V A D O R D E L A N O R M A”**



**Figura 3.3 Estructura de bandas del  $\beta$ -SiC cristalino. Para los cálculos se emplearon funcionales RPBE, PBE y CA-PZ.**

En la Figura 3.3 se muestra también una diferencia en el tamaño de la brecha de energía para los tres distintos funcionales utilizados, de igual forma, los tres representan el tipo de brecha indirecto propio del  $\beta$ -SiC, pero el tamaño de la brecha de energía no expresa el mismo valor comparándolo con el del  $\beta$ -SiC, aunque la mejor aproximación es también proporcionada por el funcional RPBE, incluso este pseudopotencial se acerca más



al tamaño del  $\beta$ -SiC macroscópico. Las variaciones de los parámetros del funcional y pseudopotencial fueron realizadas para conocer la estructura de bandas utilizando el recorrido del vector de onda que por defecto brinda el programa (W-L- $\Gamma$ -X-W-K), esto para posteriormente determinar el recorrido que será analizado.

Cabe mencionar que DFT subestima el tamaño de la brecha de energía por efectos de las cuasipartículas que no son contempladas en la metodología, por tanto se hace una corrección haciendo uso del valor experimental de la brecha de energía (2.36 eV). Esta corrección se realiza mediante un operador llamado Scissor, el cual recorre las bandas de conducción a un valor determinado por la diferencia entre el valor de la energía de la brecha teórica calculada y el tamaño de la brecha experimental, el valor del Scissor Operator calculado tiene un valor de 0.97.

El pseudopotencial Conservador de la Norma y el funcional RPBE son los óptimos para realizar las simulaciones de los nanoalambres, debido a que la corrección que se tiene que hacer es menor respecto a los demás funcionales, sin embargo, debido a la cantidad de átomos contenidos en las estructuras más grandes, se requiere de una mayor potencia y tiempo de cómputo, por lo que se utilizó el pseudopotencial Ultrasuave, el cual presenta resultados con una mínima diferencia en la estructura respecto a la proporcionada utilizando el Conservador de la norma en un menor tiempo de cómputo.

### 3.3 Modelo de superceldas aplicado nanoalambres

La estructura y las propiedades electrónicas de nanoalambres de SiC, en las direcciones de crecimiento [001], [110], [111] y [112] se llevaron a cabo por medio de la teoría de funcionales de la densidad (DFT), basado en la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Para el análisis de las nanoestructuras se utilizó el modelo de superceldas, donde, a partir de una celda de 8 átomos de SiC, (cuatro átomos de carbono y 4 átomos de silicio), se construyeron nanoalambres, utilizando la paquetería de materials studio®.



A partir de una superficie en la dirección de crecimiento con la que se requiera trabajar, se crea una celda "unidad" compuesta por átomos de C y de Si, esta se convierte en la base para construir superceldas mas grandes en la dirección de crecimiento elegida y, como resultado de la repetición de la supercelda, se pueden modelar nanoalambres con diferentes anchos. El procedimiento de la construcción de un nanoalambre en la dirección [111] y por ende, para cualquier dirección se encuentra descrito en el *apéndice A*. Para cada dirección, se modelados tres diámetros distintos, chico, mediano y grande, procurando que se mantuviera una relación en el tamaño del diámetro unos con otros.

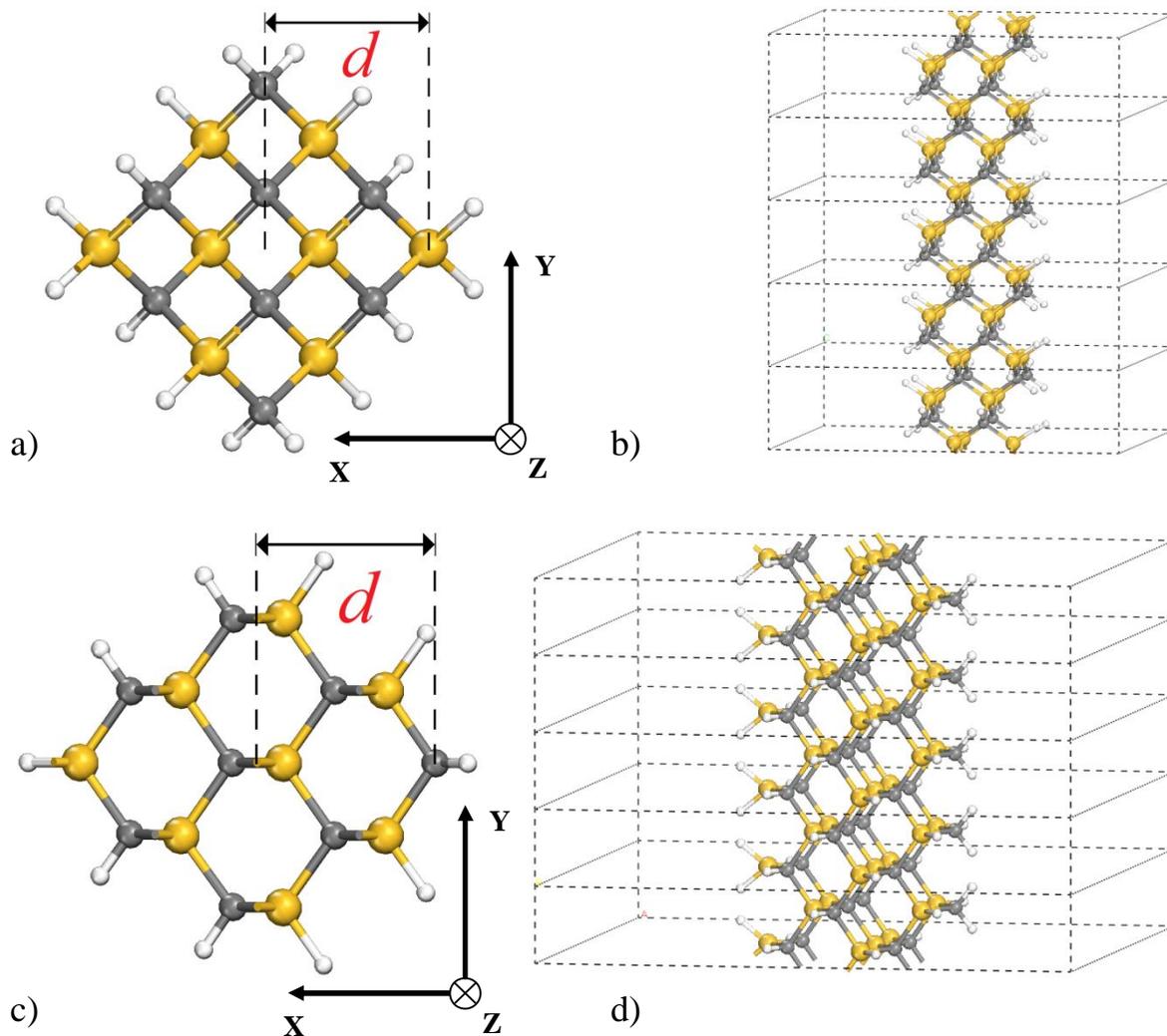


Figura 3.4 a) Vista superior y b) vista lateral del nanoalambre en la dirección [001], c) Vista superior y d) vista lateral del nanoalambre en la dirección [110] donde  $d$  corresponde al radio del nanoalambre.



Para las cuatro direcciones, se modeló cada alambre de forma que, los nanoalambres pequeños para cada una de las direcciones, tuviera un tamaño aproximadamente igual. Los nanoalambres pequeños, tienen entre si, un diámetro similar; los nanoalambres medianos mantienen una relación semejante y de igual forma los nanoalambres grandes. Se tomó un punto, ubicado en el centro de la sección transversal como referencia, a partir del cual se midió la distancia del centro hasta el centro del átomo más alejado, a esta distancia se le denominó " $d$ ", el cual sirve para estimar que los alambres mantengan una aproximación en cuanto al tamaño del corte transversal.

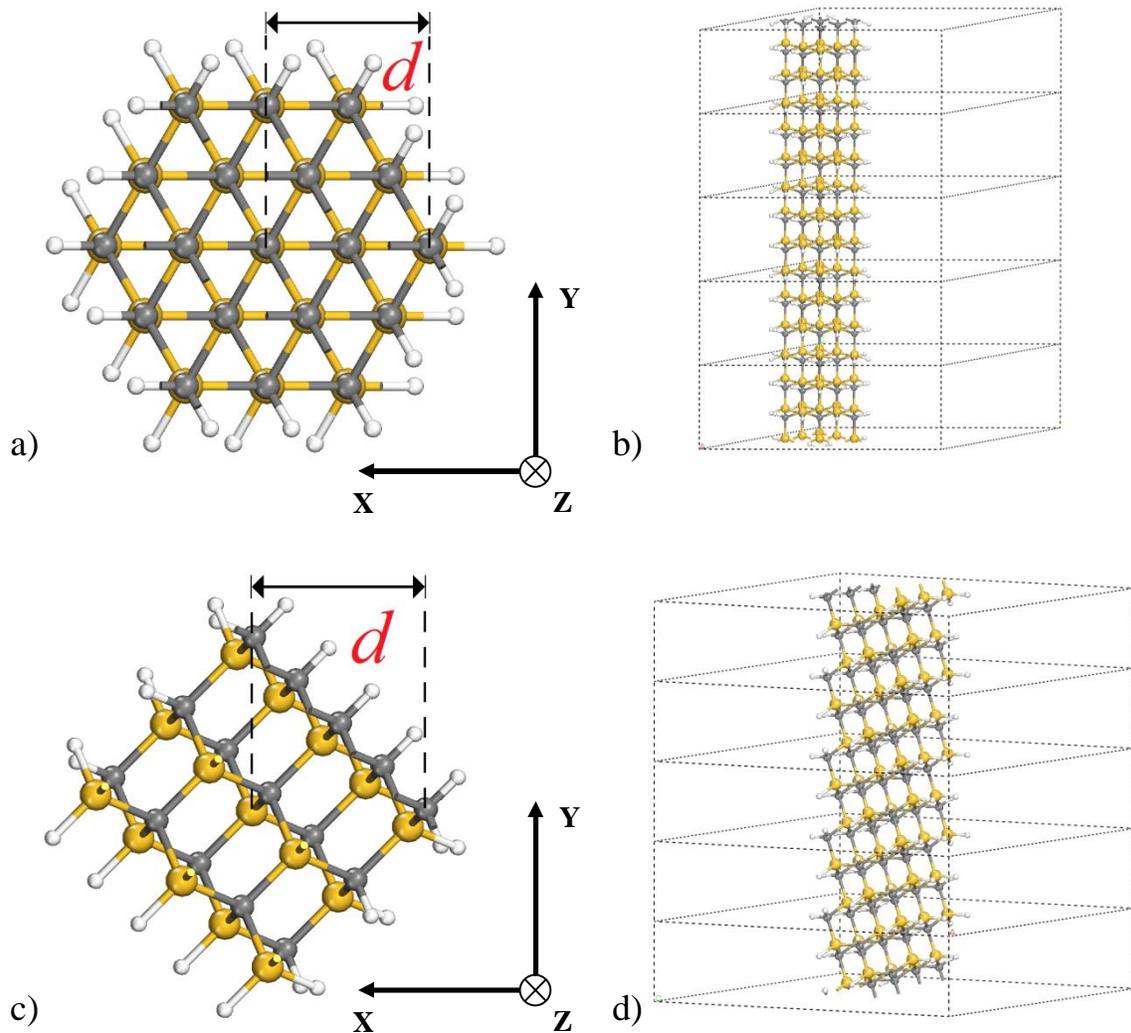


Figura 3.5 a) Vista superior y b) vista lateral del nanoalambre en la dirección  $[111]$ , c) Vista superior y d) vista lateral del nanoalambre en la dirección  $[112]$  donde  $d$  corresponde al radio del nanoalambre.



### 3.4 Estructura de bandas electrónicas de nanoalambres de $\beta$ -SiC

La tabla III.3 reporta los diámetros y número de átomos contenidos en los nanoalambres. De la tabla podemos observar que la distancia  $d$ , entre los alambres mas pequeños no es igual, sin embargo, las tres se encuentran cercanas a los 2Å, los nanoalambres medianos, se encuentran cercanos a los 3Å y finalmente, para los nanoalambres grandes, un par se encuentra cercano a los 4Å y el otro par rebasa los 5Å. El número total de átomos, es completamente distinto entre ellos, ninguno posee la misma cantidad de átomos.

**Tabla III.3 Características de los alambres analizados.**

Eje del nanoalambre [hkl]	$d(\text{Å})$	No. de átomos de C	No. de átomos de Si	No. de átomos de H
[001]	2.17	4	5	12
	3.26	8	8	16
	4.34	12	13	20
[111]	1.77	7	7	18
	3.55	19	19	30
	5.32	37	37	42
[110]	1.63	3	3	8
	3.25	8	8	12
	4.89	12	12	16
[112]	1.98	6	6	14
	3.96	15	15	22
	5.95	28	28	30

#### 3.4.1 Nanoalambres en la dirección [001]

El modelado de los nanoalambres en la dirección de crecimiento [001] puede verse en la Figura 3.6, que pertenece al nanoalambre mediano. La tabla III.4 reporta el tamaño de la brecha de energía que junto con la Figura 3.7 nos muestran que los nanoalambres en la dirección [001] poseen una brecha de tipo directo, asimismo se observa que el tamaño de la brecha disminuye conforme el tamaño del diámetro del nanoalambre aumenta.

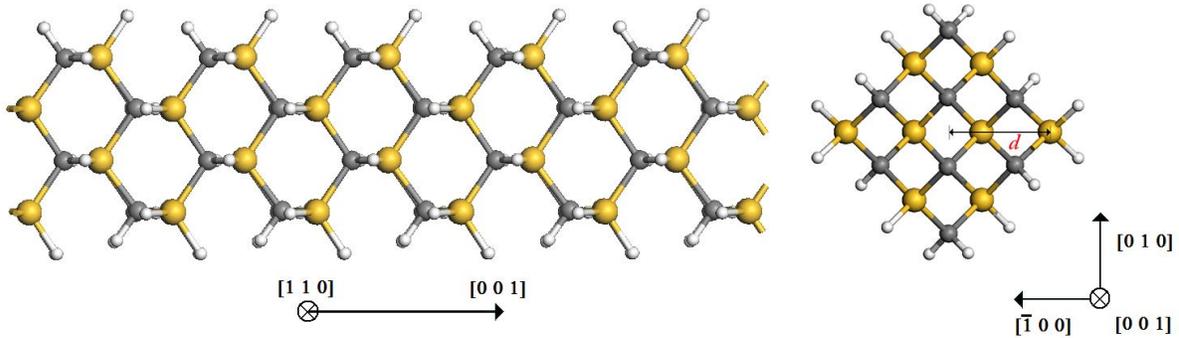


Figura 3.6. Vista superior y lateral del Nanoalambre en la dirección de crecimiento [001].

Tabla III.4 Tamaño de la brecha de energía del nanoalambre en la dirección [001].

Eje del Nanoalambre [hkl]	$d(\text{Å})$	$E_g \text{ (eV)}$
[001]	2.174	6.0594
	3.261	5.0480
	4.348	4.5862

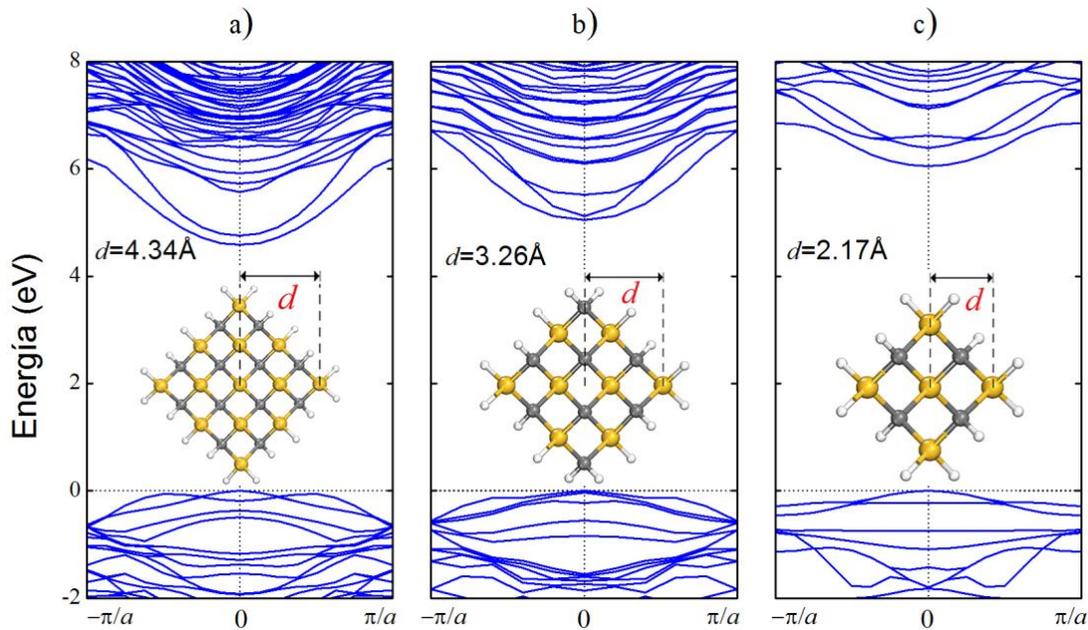
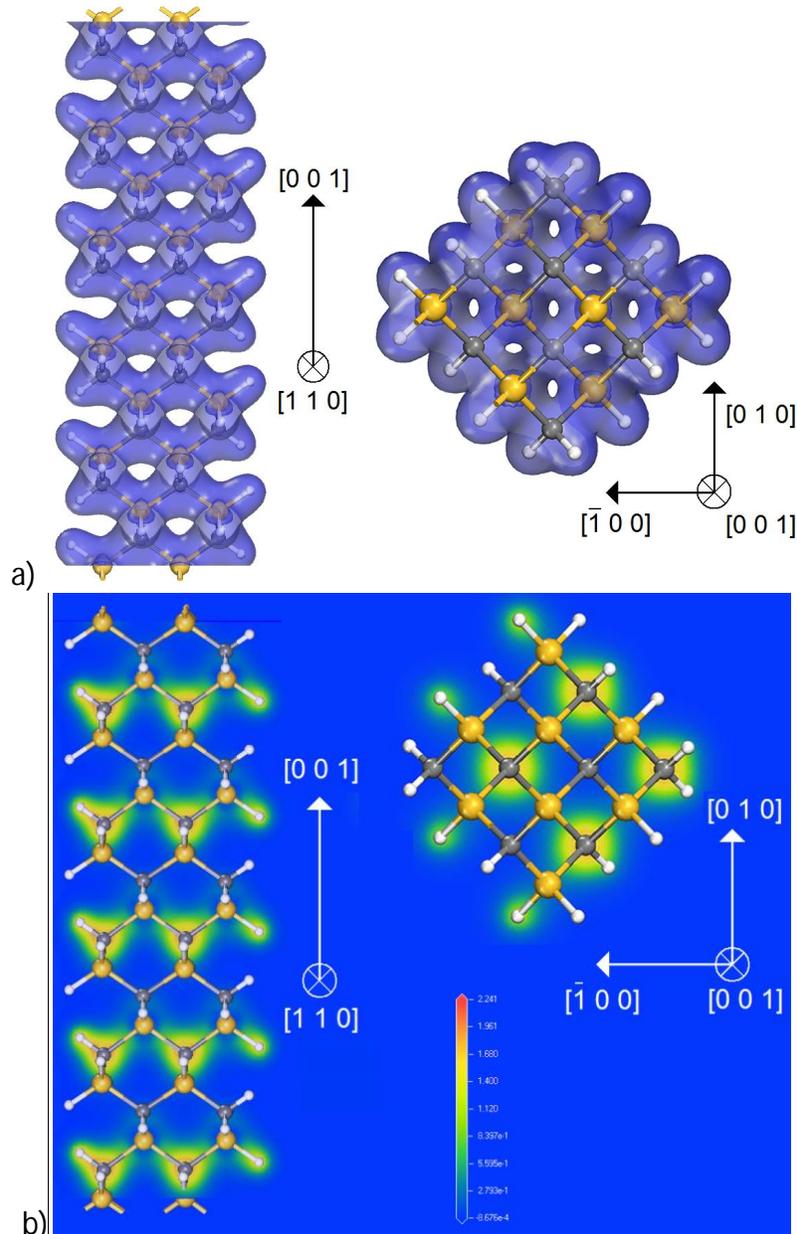


Figura 3.7 Estructura de bandas de los nanoalambres a) grande, b) mediano y c) chico en la dirección [001].

La Figura. 3.8 a) muestra la isosuperficie y la Figura 3.8 b) el contorno del mapa para la densidad electrónica total del nanoalambre. La densidad de electrones cubre regiones de los nanoalambres sólo por átomos de carbono en planos transversales (como se



observa desde la perspectiva  $[110]$ ) de la dirección de crecimiento. En la Figura 3.8 b) la región más iluminada del contorno del mapa, está asociada con un alto valor de campo, contrario a lo mostrado en las isosuperficies, el valor más oscuro corresponde a las regiones más pobladas. La magnitud del valor más grande está asociada con las regiones más cercanas al núcleo más electronegativo, que corresponde a los átomos de carbono.



**Figura 3.8** Vista longitudinal y transversal del nanoalambre  $[001]$  mostrando a) la densidad electrónica total, el valor de la isosuperficie usado es  $0.2\text{\AA}$ . b) Densidad de carga electrónica en el plano  $(110)$  únicamente a través de los átomos de C.



### 3.4.2 Nanoalambres en la dirección [110]

El modelado de los nanoalambres en la dirección de crecimiento [110] puede verse en la Figura 3.9 y pertenece al nanoalambre de tamaño mediano, en la tabla III.5 se reporta el tamaño de la brecha de energía, la Figura 3.10, nos muestra que los nanoalambres en la dirección [110] poseen una brecha de tipo indirecto, en el nanoalambre que posee la menor dimensión, se observa que al aumentar el tamaño del nanoalambre, éste adquiere estados que se pueden interpretar como metálicos.

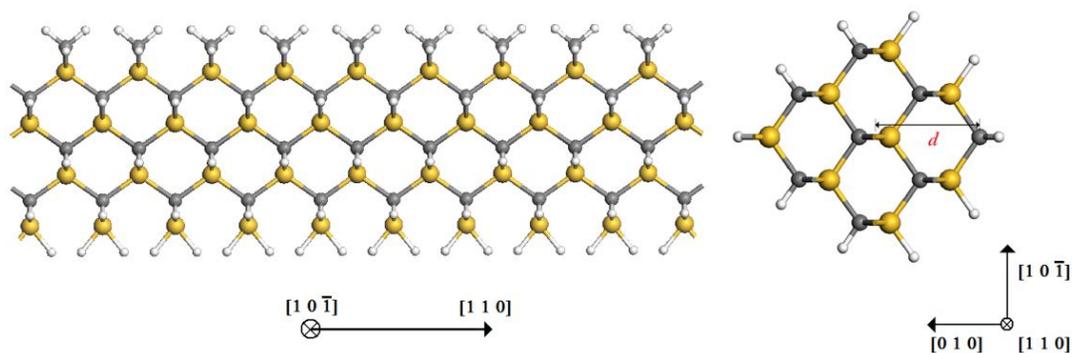


Figura 3.9 Vista superior y lateral del Nanoalambre en la dirección de crecimiento [110].

Tabla III.5 Tamaño de la brecha de energía del nanoalambre en la dirección [110].

Eje del Nanoalambre [hkl]	$d(\text{Å})$	$E_g$ (eV)
[110]	1.6304	1.1148
	3.2587	Estado metálico
	4.89	Estado metálico



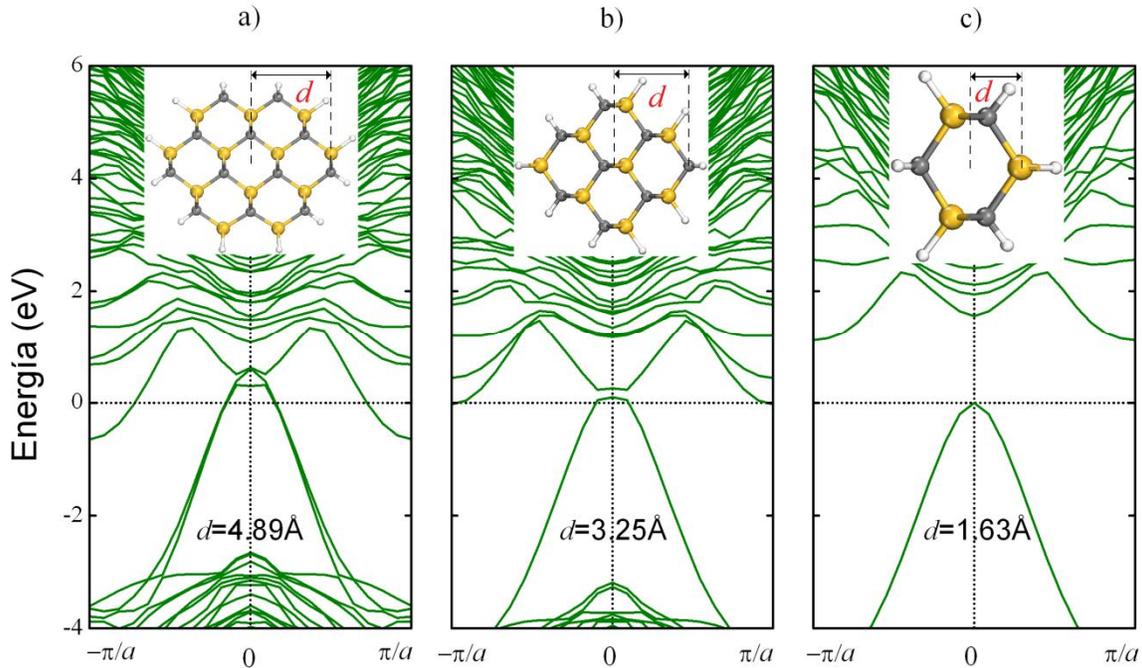
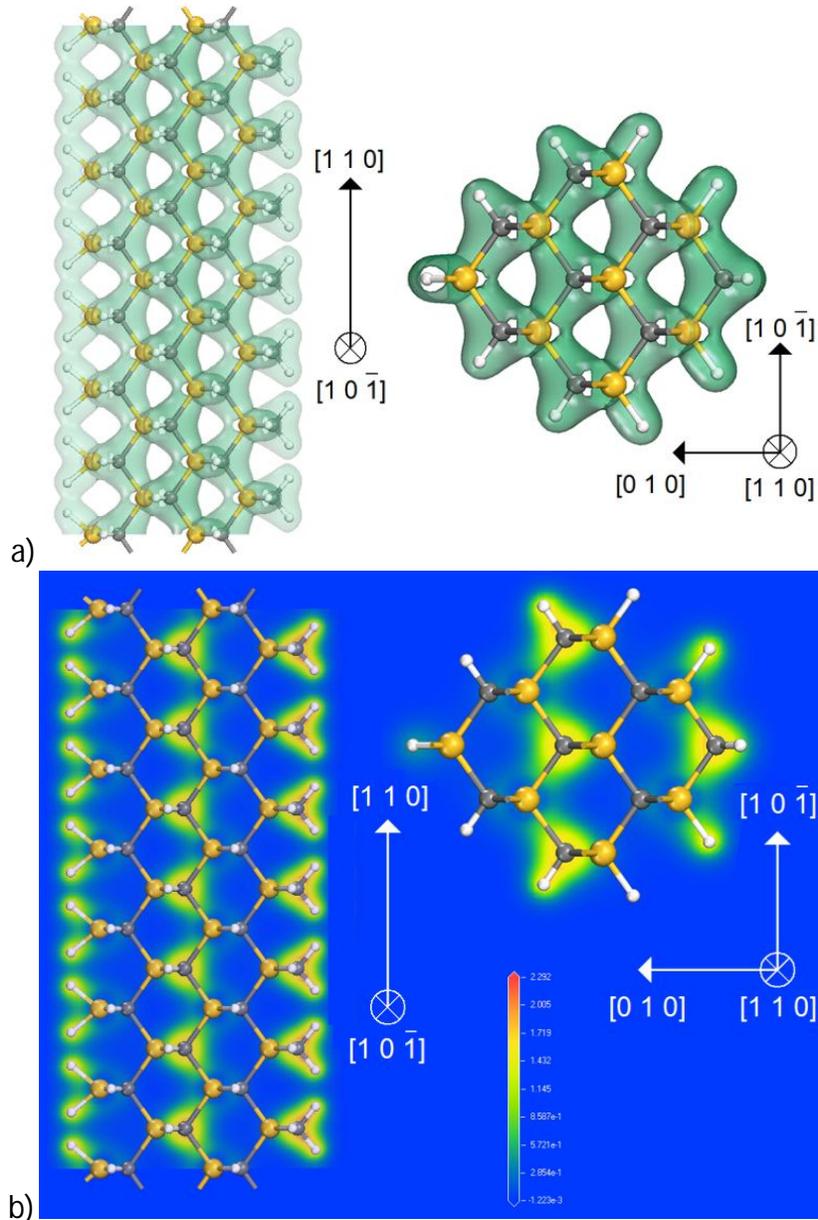


Figura 3.10 Estructura de bandas de los nanoalambres a) grande, b) mediano y c) chico en la dirección [110].

La Figura 3.11 a) muestra la isosuperficie y la Figura 3.11 b) el contorno del mapa para la densidad electrónica total del nanoalambre. Se puede observar de la Figura 3.11 a) que se forman canales columnares de la densidad de carga electrónica, estos se forman alrededor de los átomos de hidrógeno, pero únicamente en donde se presenta el enlace H-Si, al observar el mapa, vemos que estos canales no existen para los enlaces entre H-C, la morfología que presenta la dirección [110], provoca estos canales, ya que los enlaces H-Si son mas prolongados en comparación con los de H-C, haciendo que la interacción entre átomos, sea más elevada. En la Figura 3.11 b) se observa que la magnitud del valor más grande está asociada a las regiones más cercanas al núcleo más electronegativo, que corresponde como en el caso anterior, a los átomos de carbono, pero también, a los átomos de hidrógeno que forman el canal, motivo por el cual, esta dirección, presente estados o comportamiento metálico.



**Figura 3.11** Vista longitudinal y transversal del nanoalambre [110] mostrando a) la densidad electrónica total, el valor de la isosuperficie usado es 0.2Å. b) Densidad de carga electrónica en el plano (1 0 -1).

### 3.4.3 Nanoalambres en la dirección [111]

El modelado de los nanoalambres en la dirección de crecimiento [111] puede verse en la Figura 3.12, perteneciente al nanoalambre de tamaño mediano. La tabla III.6 reporta el tamaño de la brecha de energía y la Figura 3.13 nos muestran que los nanoalambres en la dirección [111] poseen un comportamiento similar a los nanoalambres en la dirección



[001], observando que el tamaño de la brecha disminuye conforme el tamaño del diámetro del nanoalambre aumenta.

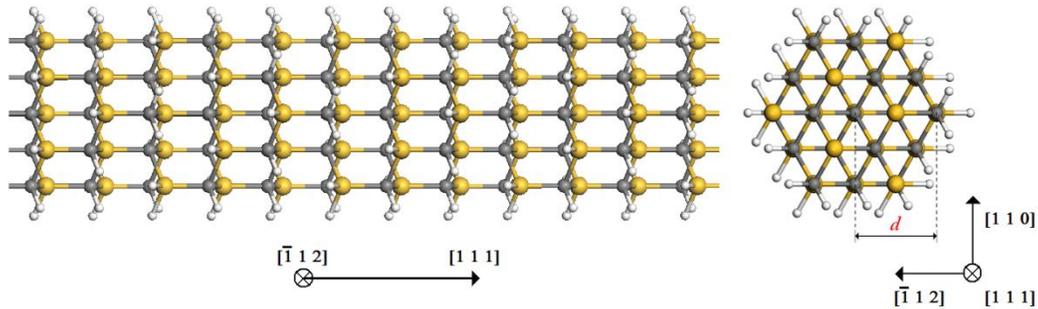


Figura 3.12 Vista superior y lateral del Nanoalambre en la dirección de crecimiento [111].

Tabla III.6 Tamaño de la brecha de energía del nanoalambre en la dirección [111].

Eje del Nanoalambre [hkl]	$d(\text{Å})$	$E_g \text{ (eV)}$
[111]	1.7753	5.8878
	3.55	4.3000
	5.325	3.6034

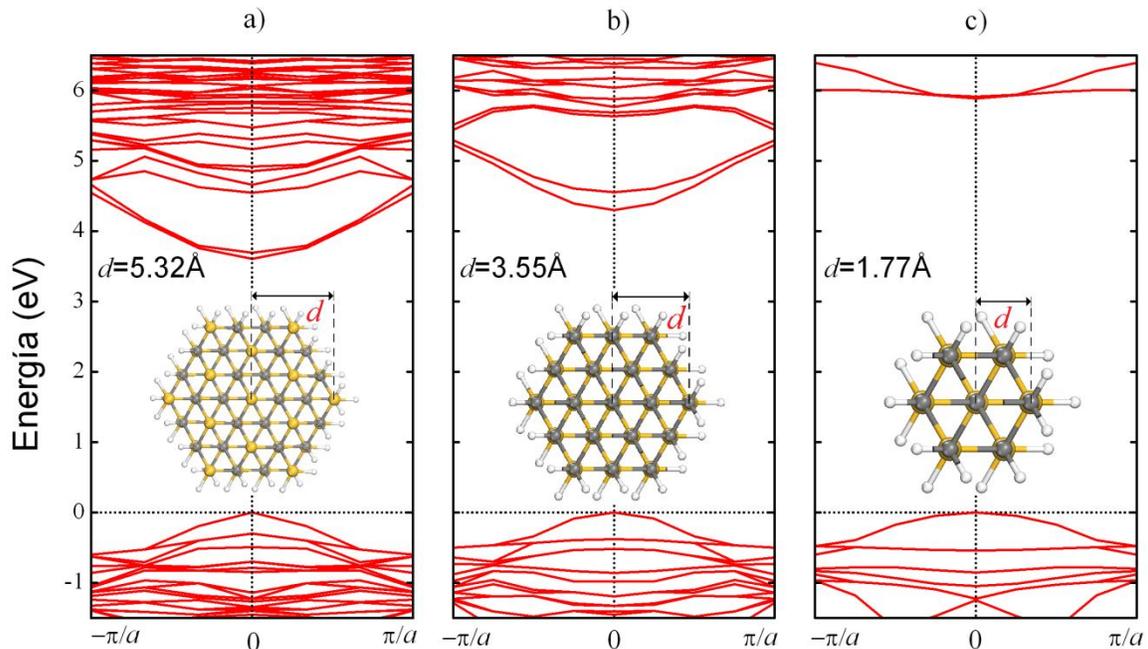
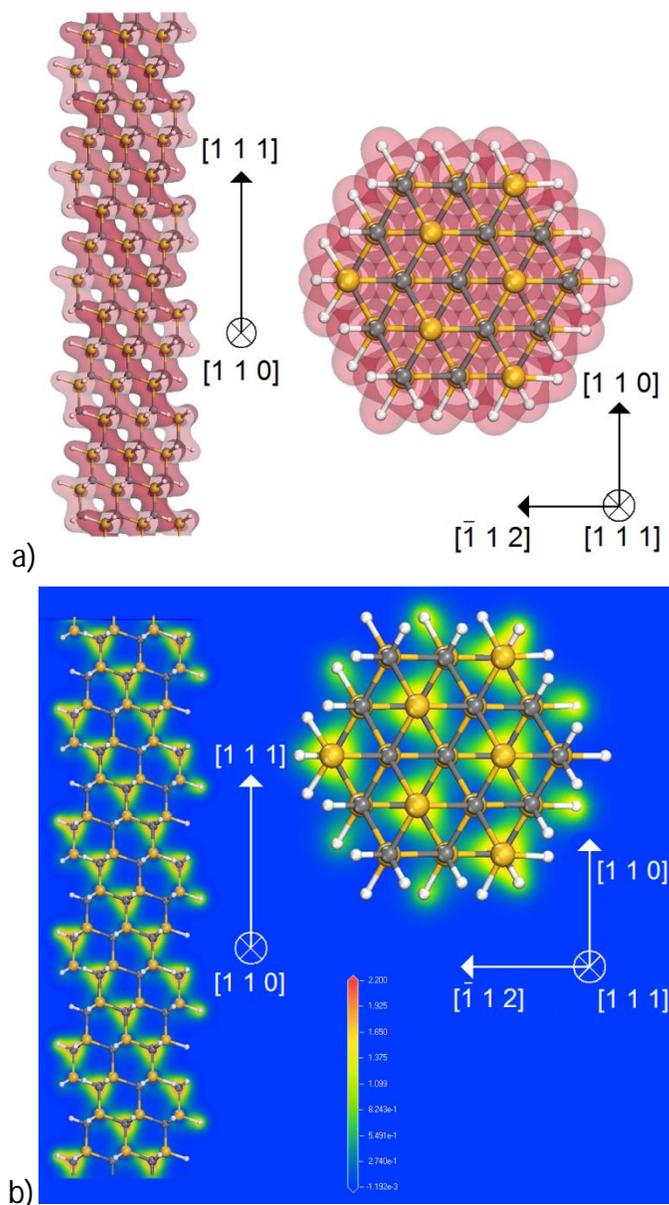


Figura 3.13 Estructura de bandas de los nanoalambres a) grande, b) mediano y c) chico en la dirección [001]



La Figura. 3.14 a) muestra la isosuperficie y la Figura 3.14 b) el contorno del mapa para la densidad electrónica total del nanoalambre. Al igual que con la dirección [001], se observa el mismo comportamiento en la densidad de electrones, cubriendo regiones del en planos transversales desde la perspectiva [110], en el contorno del mapa, solo existe una diferencia sustancial, y es la orientación de los planos, donde se forma una diagonal alineado por los átomos de carbono.



**Figura 3.14 Vista longitudinal y transversal del nanoalambre [111] mostrando a) la densidad electrónica total, el valor de la isosuperficie usado es 0.2Å. b) Densidad de carga electrónica en el plano (110).**



### 3.4.4 Nanoalambres en la dirección [112]

El modelado de los nanoalambres en la dirección de crecimiento [112] puede verse en la Figura 3.15 y pertenece al nanoalambre de tamaño mediano, en la tabla III.7 se reporta el tamaño de la brecha de energía, la Figura 3.16, nos muestra que los nanoalambres en la dirección [112] poseen una brecha de tipo indirecto, sin embargo, a diferencia del nanoalambre en la dirección [110], que también posee brecha de tipo indirecto, esta dirección no posee estados metálicos, por el contrario, su comportamiento es similar a las direcciones [001] y [111], cuanto menor es el diámetro del nanoalambre, mas grande es el tamaño de la brecha de energía prohibida.

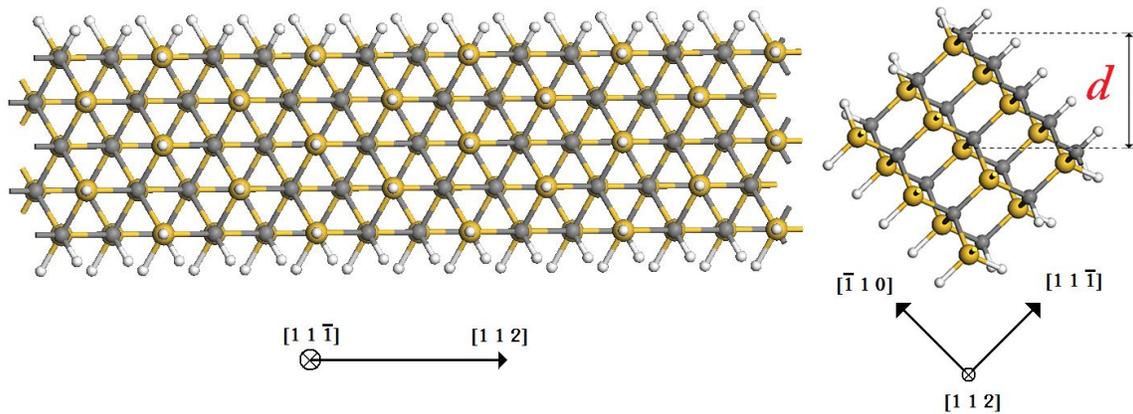
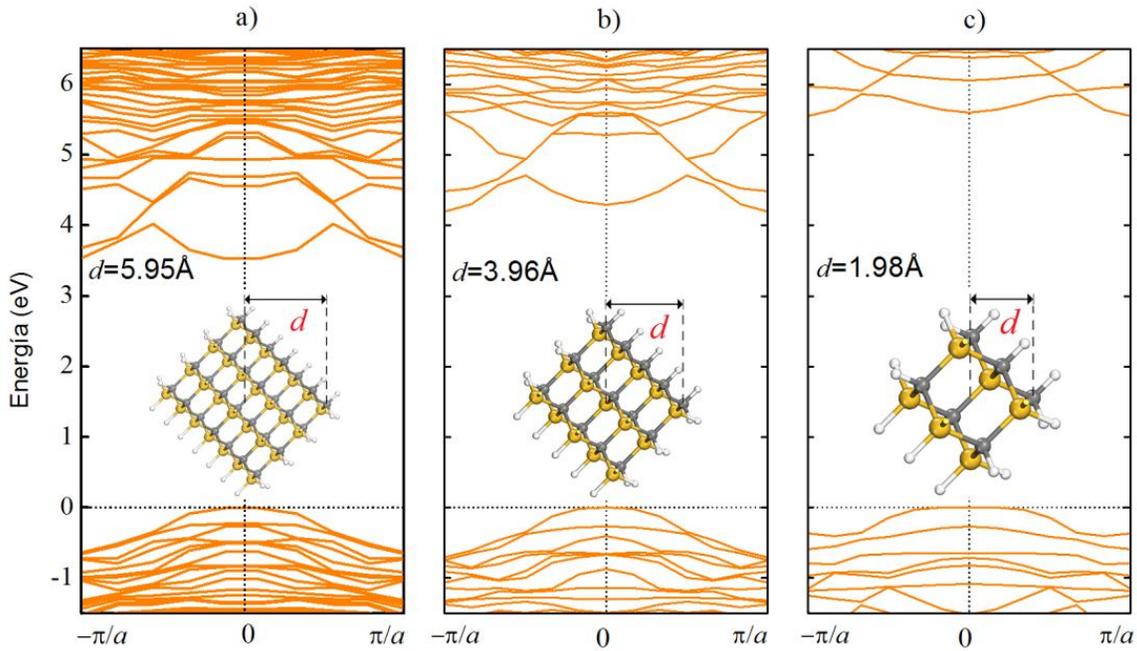


Figura 3.15 Vista superior y lateral del Nanoalambre en la dirección de crecimiento [112]

Tabla III.7 Tamaño de la brecha de energía del nanoalambre en la dirección [112].

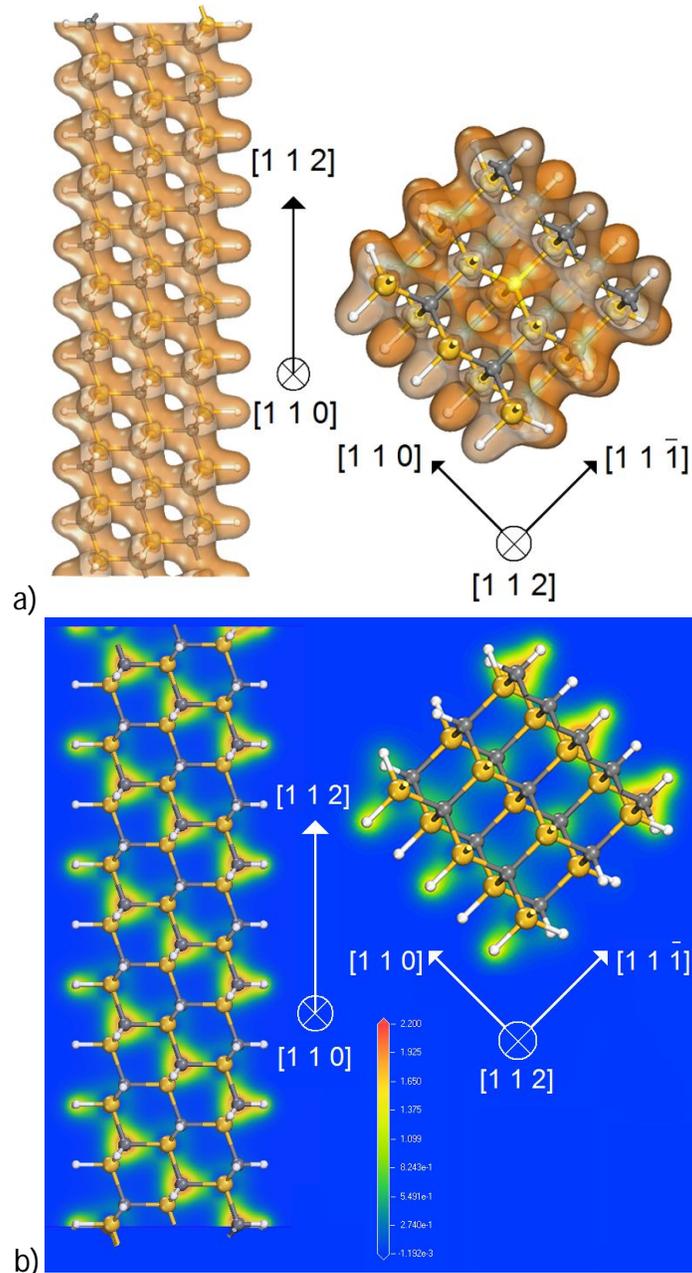
Eje del Nanoalambre [hkl]	$d(\text{Å})$	$E_g \text{ (eV)}$
[112]	1.9847	5.5511
	3.9695	4.1965
	5.954	3.5275



**Figura 3.16 Estructura de bandas de los nanoalambres a) grande, b) mediano y c) chico en la dirección [001].**

La Figura. 3.17 a) muestra la isosuperficie y la Figura 3.17 b) el contorno del mapa para la densidad electrónica total del nanoalambre. Al igual que los demás nanoalambres, la densidad de electrones cubre regiones de los nanoalambres sólo por átomos de carbono en planos transversales observado desde la perspectiva [110]. En la Figura 3.18 b), al igual que con la dirección [001] y [111], se observa el mismo comportamiento en la densidad de electrones, cubriendo regiones en planos transversales desde la perspectiva [110], en el contorno del mapa, se forma la misma diagonal por la electronegatividad de los átomos de carbono que en las dos direcciones anteriores.





**Figura 3.17** Vista longitudinal y transversal del nanocable [112] mostrando a) la densidad electrónica total, el valor de la isosuperficie usado es 0.2Å. b) Densidad de carga electrónica en el plano (110).

En general los cálculos muestran que el confinamiento cuántico tiene un efecto sustancial en la estructura de bandas electrónicas y, por tanto, en la banda prohibida.

Los alambres construidos a lo largo de la dirección [110], muestran un aparente comportamiento metálico, este comportamiento se manifiesta mas entre mayor sea el



diámetro del nanoalambre, debido a esto solo haremos una comparación particular entre los alambres medianos en las direcciones [001] y [111], ya que presentan un comportamiento similar en donde podemos ver la dispersión de las bandas (Fig. 3.18), en ambos casos se presenta una brecha de energía directa, que también presentan los demás alambres. Vale la pena señalar que como estados los enlaces colgantes no aparecen dentro de la región de la brecha de energía para los nanoalambres en las dos direcciones. Lo que indica que la pasivación de los enlaces con hidrogeno en la superficie proporciona una terminación lisa de los orbitales [52].

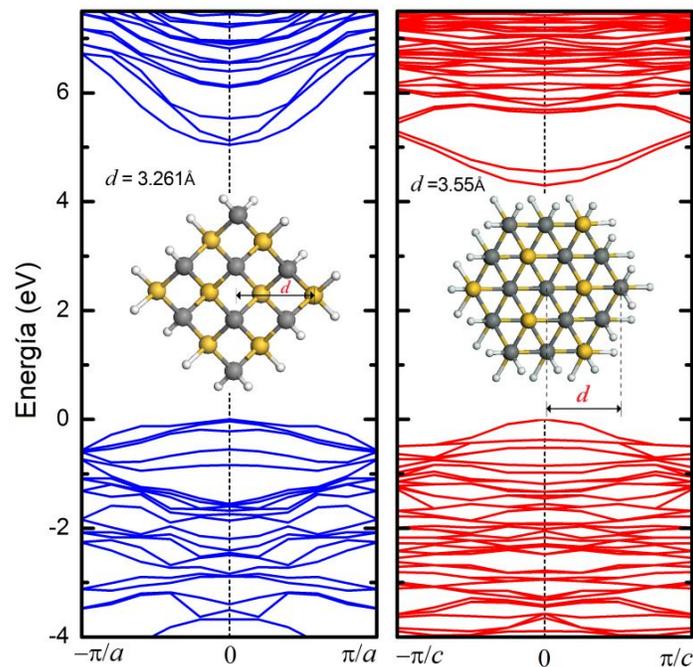


Figura 3.18 Bandas de energía para el nanoalambres crecidos en las direcciones [001] y [111], respectivamente. Las brechas calculadas son de 5.04 y 4.3 eV para el diámetro de 3.261 y 3.55 Å respectivamente. El valor máximo de la energía de la banda de valencia, el punto  $\Gamma$  (cero), se tomó como referencia [52].

### 3.4.5 Densidad de estados electrónicos

La Figura 3.19 muestra la densidad de estados total (DOS) y la densidad de estados parcial calculada que corresponde a la estructura de bandas electrónicas de la Figura anterior. Un análisis de las composiciones orbitales muestra que el valor propio cerca del máximo de la banda de valencia es puramente de estados p del núcleo de los átomos de



carbono. En todos los casos, el borde de la banda de conducción cercana al centro de la zona de Brillouin está formado principalmente por los estados  $p$ , la contribución de estados  $s$  es insignificante.

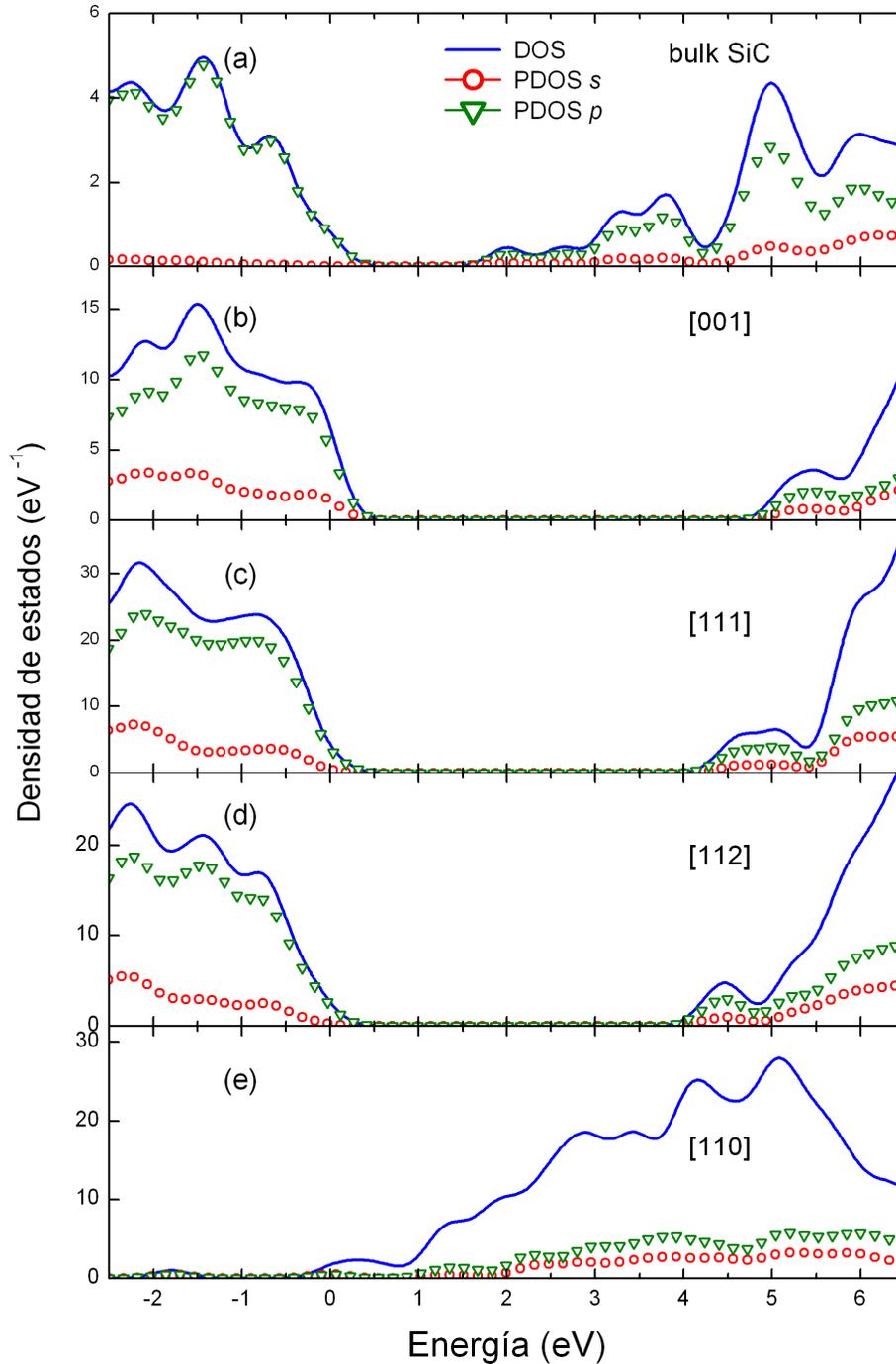


Figura 3.19 Densidad de estados total (línea continua) y parcial de estados  $s$  (círculos) y  $p$  (triángulos), (a) Bulk SiC, y nanoalambres en la dirección (b) [001], (c) [111], (d) [112] y (e) [110].



Como era de esperar de los efectos cuánticos del tamaño, se observa que el valor absoluto del máximo de la banda de valencia disminuye en energía, y el valor absoluto del mínimo de conducción aumenta cuando el espesor del alambre disminuye. Este efecto de confinamiento cuántico de electrones nos conduce a deducir que al aumentar la brecha de energía de la banda electrónica (por ejemplo) el diámetro del nanoalambre disminuye. En la Figura 3.20, para nanoalambres con un diámetro aproximadamente similar, pero diferente orientación observamos que  $E_g$  es mayor para alambres a lo largo de la dirección [001] y más bajo para los alambres a lo largo de [112].

Además de esta dependencia de  $E_g$ , en la distancia  $d$  y la orientación del eje de crecimiento, existen otras formas de modificar las propiedades electrónicas, que serían importantes para otras aplicaciones.

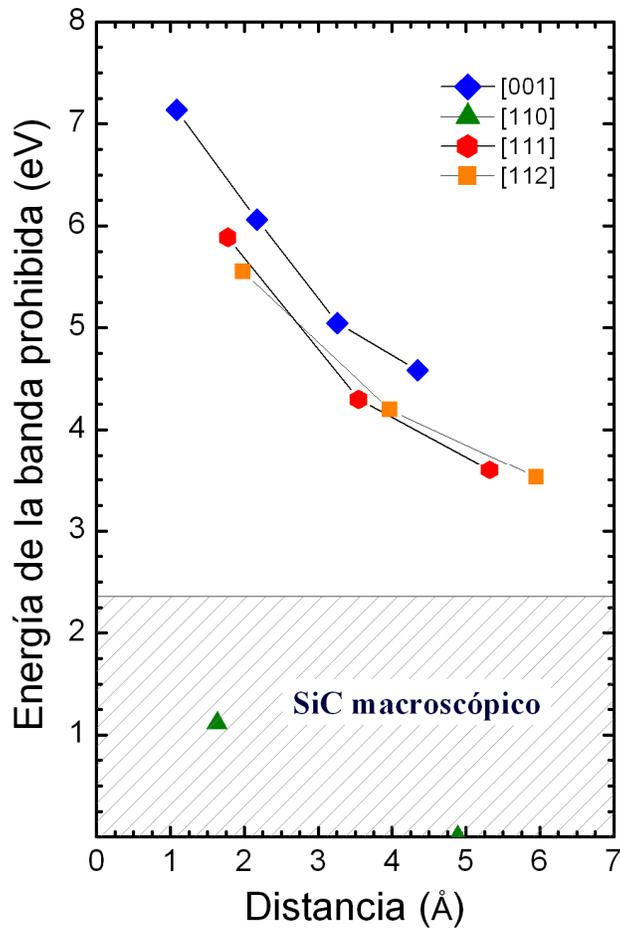


Figura 3.20 Energía de la banda prohibida de nanoalambres de SiC hidrogenados en función del diámetro. a) Alambres de SiC [001] (rombos), b) SiC [110] (triángulos), c) SiC [111] (hexágonos) y d) SiC [112] (cuadrados).



### 3.5 Nanoestructuras porosas de $\beta$ -SiC (PSiC)

Por lo general, los semiconductores porosos se modelan como un conjunto de nanoalambres en los que se enfatizan los efectos del confinamiento cuántico. Sin embargo, en la interconexión entre los nanoalambres presentes en muestras reales es ignorada en este tipo de modelos que podrían ser esenciales para el diseño de aplicaciones basadas en tales semiconductores porosos. Un modelo que incluye tanto confinamiento cuántico como la interconexión se desarrolla por medio del método superceldas, donde se quitan columnas de átomos.

La estructura y las propiedades electrónicas son estudiadas por medio de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) sobre la base de la aproximación de gradiente generalizado (GGA). En particular, se utilizó una versión revisada del Perdew, Burke, y Enzerhof (RPBE) funcional de intercambio-correlación [53-54], basado pseudopotencial de aproximación de ondas planas con la técnica de superceldas.

Los poros de carburo de silicio fueron construidos utilizando el método de superceldas, en la cual se puede ir escalando un sistema sencillo hasta llegar a uno más complejo, éste método se explica en el apéndice B. Se analizaron celdas de 8 átomos y 32 átomos, en este caso para construir una celda de 32 átomos, se unieron 4 celdas de 8 átomos.

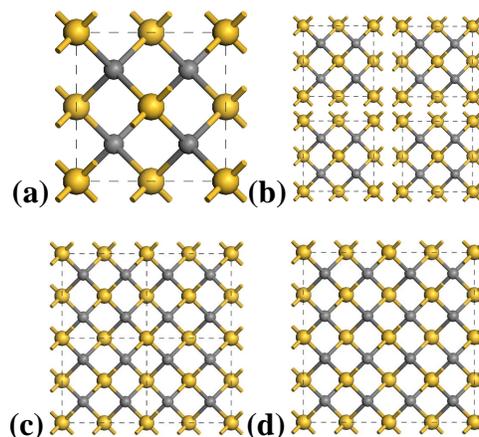


Figura 3.21 Construcción de la celda de 32 átomos mediante el método de superceldas.



Se crean distintas porosidades para observar el efecto del confinamiento cuántico debido a la misma porosidad.

### 3.5.1 Poros con superficie rica en silicio

Con el fin de lograr una superficie porosa rica en carbono, se eliminan átomos vecinos del mismo elemento de Si. En la figura 3.22 se muestra una supercelda de 8 átomos retirando 1-Si. Cada poro se satura con 4 átomos de hidrógeno, y el PSiC se modela mediante la repetición periódica de esta supercelda.

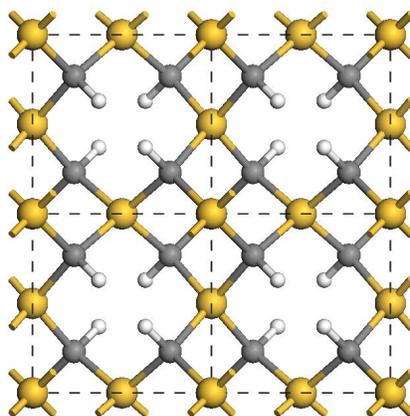
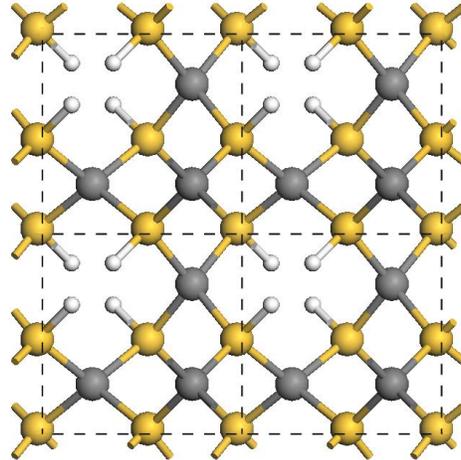


Figura 3.22 Sección transversal de la supercelda de 8 átomos retirando columnarmente 1-Si con la superficie pasivada químicamente con átomos de hidrógeno.

### 3.5.2 Poros con superficie rica en carbono

Por último, con el fin de lograr una superficie porosa rica en silicio, se eliminan átomos vecinos del elemento C. En la figura 3.23 se muestra una supercelda de 8 átomos retirando 1-C. Cada poro se satura con 4 átomos de hidrógeno, y el PSiC se modela mediante la repetición periódica de esta supercelda.





**Figura 3.23** Sección transversal de la supercelda de 8 átomos retirando columnarmente 1-C con la superficie pasivada químicamente con átomos de hidrógeno.

Como ya se mencionó anteriormente, los cálculos se realizaron con el método de la DFT-GGA con el funcional de intercambio-correlación RPBE. Los electrones internos se describen utilizando el pseudopotencial norm-conserving [55] dentro del código CASTEP, desarrollado en la Universidad de Cambridge, e implementado en la suite de programas de Materials de Studio.

### 3.5.3 Detalles del cálculo computacional

Los poros se modelaron a través del método de superceldas, en el cual, las columnas de átomos de silicio y/o de carbono son eliminados a lo largo de la dirección [001]. Dentro de este modelo de supercelda, los efectos de la morfología se pueden analizar en detalle. Se estudia la estructura de bandas electrónicas, esto se hace utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) con la aproximación de gradiente generalizado (GGA).

Se estudiaron dos tipos de poros: Los poros ricos en carbono y los ricos en Silicio en la superficie. La diferencia de la brecha de energía es mayor en los poros ricos de carbono que los ricos en silicio en la superficie.

Este modelo de supercelda hace hincapié en la interconexión entre los nanocristales de 3C-SiC, deslocalizando los estados electrónicos. Sin embargo, los resultados muestran



una clara evidencia de confinamiento cuántico, que contrasta con la de los sistemas de nanoalambres. El cálculo muestra una respuesta significativa a los cambios en la superficie cuando se pasiva con hidrógeno. El ajuste químico de la banda prohibida abre la posibilidad de muchas aplicaciones en el campo de la nanotecnología.

Los poros en PSiC se modelaron como columnas vacías en la dirección [001], donde se saturan los enlaces colgantes con átomos de hidrógeno. Una supercelda de 32 átomos se construye uniendo cuatro cubos en el plano  $X$ - $Y$ , lo que lleva a una celda unidad tetragonal con parámetros  $A = B = 2a$  y  $C = a$ .

Las condiciones periódicas de frontera se consideran en las tres direcciones  $X$ - $Y$ - $Z$ . Es importante mencionar que las superceldas se extienden desde el plano  $X$ - $Y$ , la eliminación de un átomo en la supercelda produce poros columnares de un átomo a lo largo de la dirección [001], y estas columnas forman una red periódica cuadrada en el plano  $X$ - $Y$ .

Con el fin de analizar los efectos de la morfología de los poros, se utilizaron columnas de varias formas en superceldas de 8 y 32 átomos. En las superceldas de 8 átomos con porosidad de un silicio menos y un carbono menos, se observó una morfología muy especial debido a que las columnas de poros están periódicamente alineadas en las tres direcciones  $X$ - $Y$ - $Z$ .

A partir de la supercelda de 32 átomos se removieron en este orden los átomos eliminaron átomos de la siguiente manera  $1C$ ,  $2Si+2C$ ,  $3C+3Si$ ,  $4Si+4C$ ,  $5Si+4C$ , y finalmente  $7C+7Si$ , con lo cual se obtuvieron sólo dos tipos de morfologías, poros cuadrados y rectangulares a lo largo del eje  $z$ .



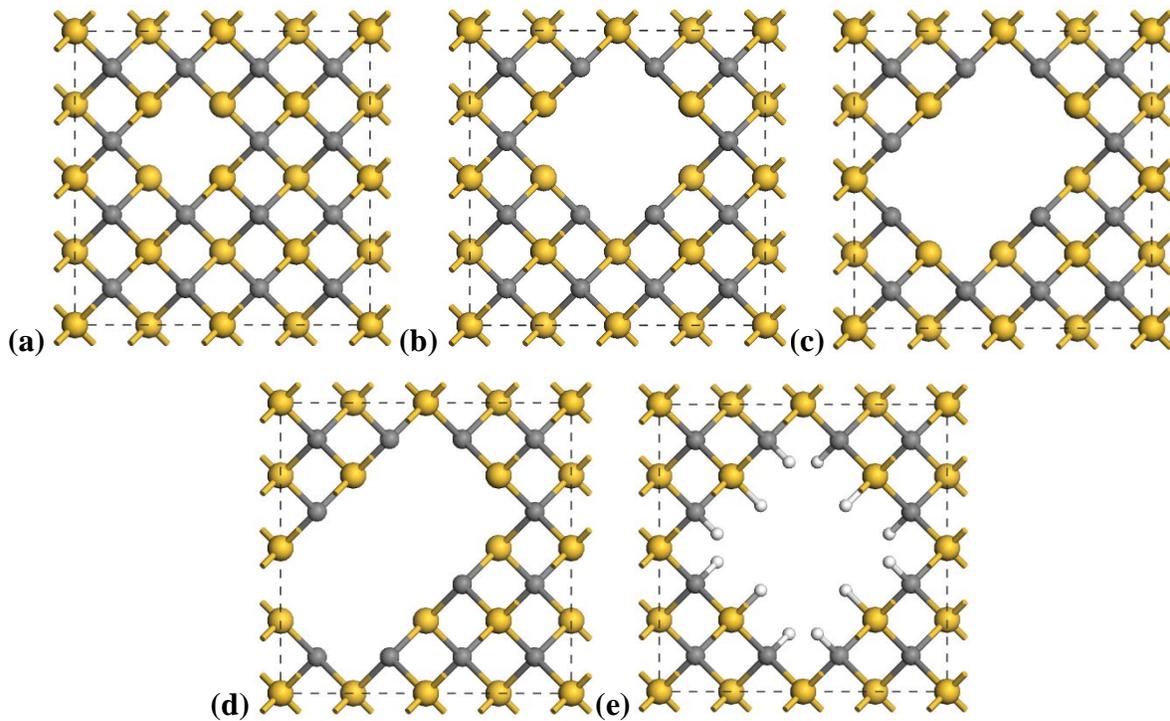


Figura 3.24 Porosidades de (a)1C,(b)2Si+2C, (c)3C+3Si,(d) 4Si+4C, (e)5Si+4C

Se debe tener un especial cuidado, esto debido a que existe un número limitado de átomos de silicio y carbono que se pueden retirar para cada supercelda antes de que la estructura sea destruida, donde el confinamiento cuántico parcial sería total. En la percolación como límite (para un régimen de alta porosidad, es decir, los bordes de los poros casi se toquen entre sí) del PSiC la nanoestructura se convierte en un arreglo periódico de nanoalambres.

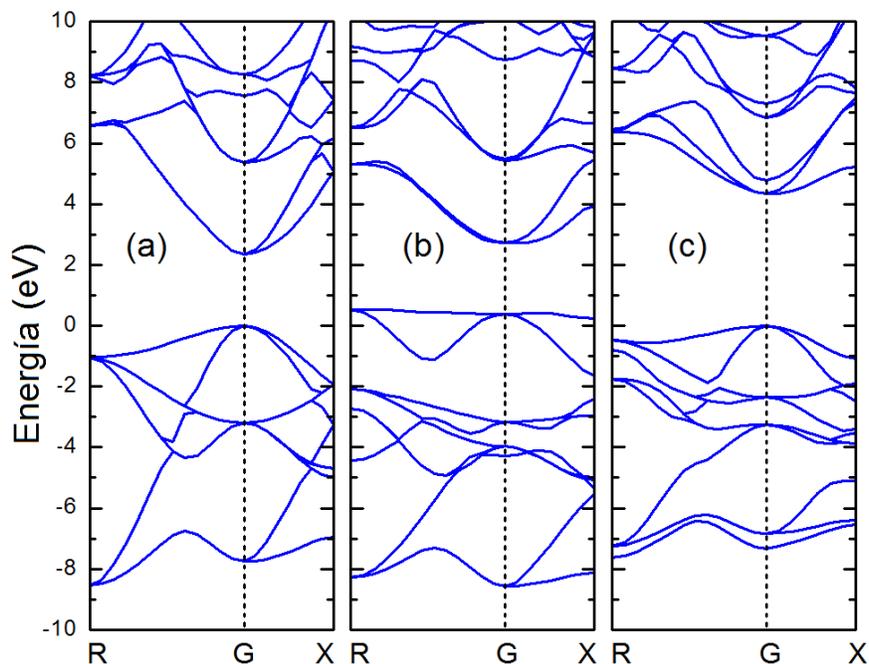
También se construyeron dos superceldas a las cuales se les retiraron 16 y 23 átomos (8-Si 8-C y 11-Si 12-C), que corresponden a nanoalambres libres, donde cada supercelda contiene 16 (8-Si, 8-C) y 9 (5-Si, 4-C) átomos, respectivamente.

### 3.5.4 Bandas de dispersión electrónica

Comenzamos considerando un poro en la menor supercelda, aquella que contiene 8 átomos (4Si+4C) como el primer paso para obtener un poro de 1 átomo. Las Figura 25 (a), 21 (b) y 21 (c) muestran la estructura de bandas de la supercelda de 8 átomos de SiC a



escala macroscópica (bulk), cuando se retira un átomo de Si con los enlaces sueltos y cuando los cuatro enlaces están saturados con átomos de hidrógeno, respectivamente [56].



**Figura 3.25 Estructuras de bandas para la supercelda de 8 átomos. (a) SiC macroscópico, (b) del poro sin saturación, cuando se retira un átomo de Si, y (c) del poro pasivado químicamente con átomos de hidrógeno [54]**

Se puede ver en la figura 3.25 (a) y 3.25(c) que la banda prohibida es directa. Los posibles efectos de superficie fueron investigadas mediante el estudio de la densidad electrónica total o parcial de los estados (DOS) de dos tipos de poros en la menor supercelda de 8 átomos. Cuando un átomo de C se elimina de la supercelda de 8 átomos, el poro presenta una superficie rica en Si. Del mismo modo, cuando un átomo de Si se quita de la supercelda de 8 átomos, la superficie de los poros es rica en C.

La densidad de estados total calculada (línea continua) y la densidad de estados parcial s y p (guion y puntos, respectivamente) de estos dos tipos de poros se muestran en la Figura 3.26, donde la línea vertical corresponde a la energía de Fermi. La superficie de cada poro se satura con átomos de hidrógeno. En la Figura 3.26 (c) se puede observar que en el caso de los poros ricos en Si no se presenta un comportamiento metálico, como podría suponerse, esto podría explicarse en términos de la diferencia de



electronegatividades de los enlaces de C-H y Si-H en la superficie de los poros. Además, la brecha de energía se correlaciona con la electronegatividad de tal manera que se produce una mayor electronegatividad en un estrecho intervalo de energía.

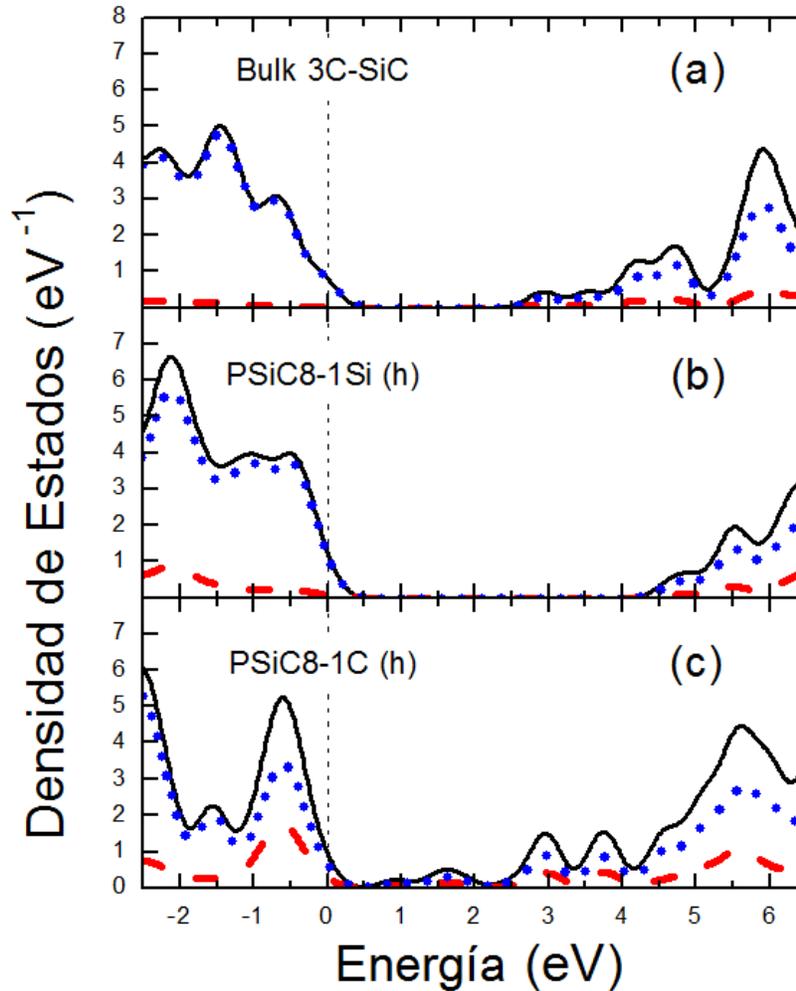
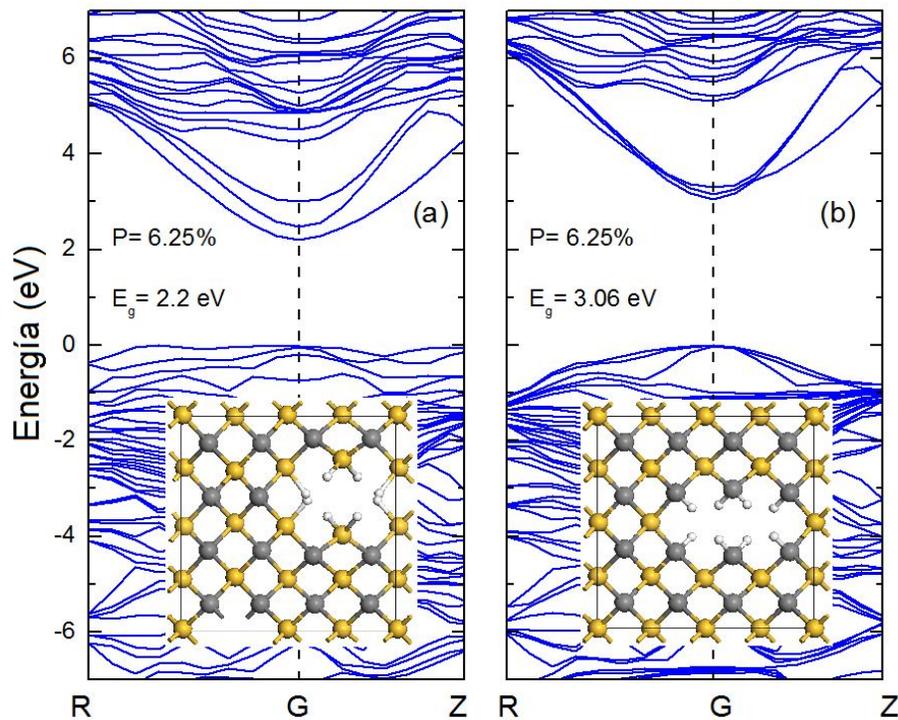


Figura 3.26 Densidad de estados (DOS, línea continua) y la densidad parcial de los estados proyecta sobre los orbitales s (línea discontinua) y P (línea punteada) orbitales, para la supercélula de 8 átomos (a) Bulk de SiC, (b) PSiC rico en carbono y (c) PSiC rico en silicio.

Las Figuras 3.27 (a) y 3.27 (b) muestran la relación de la banda de dispersión electrónica para los dos tipos de poros, ricos en Si y ricos en C respectivamente. En la figura 3.23 (a) se eliminaron átomos a segundos vecinos de carbono en la supercelda de 32 átomos y la figura 3.27 (b) se eliminaron dos átomos a segundos vecinos de silicio en la supercelda de 32 átomos. Es importante subrayar aquí que en ambos casos, la porosidad



es la misma (6.25%). Sin embargo se observa una diferencia de energía mayor para la superficie del poro rica en C (38.63%), comparaciones análogas se realizaron en PSiC con otras morfologías, por ejemplo, en la misma supercelda de 32 átomos podemos eliminar un átomo de Si o un átomo de carbono para producir superficies porosas similares. En el primer caso (un átomo de Si-retirado) la banda prohibida ( $E_g = 2.82$  eV) es más grande que el segundo de un (1 átomo de C-eliminado) (Por ejemplo, = 2.26 eV). En todos los casos la ampliación de la brecha de energía de la banda es mayor en los poros ricos en C que los ricos en Si.



**Figura 3.27** Estructura de banda para los dos tipos de poros: (a) la superficie del poro rica en Si y (b) la superficie del poro rico en C de una supercelda de 32 átomos.

Confinamiento cuántico parcial, significa que los electrones encuentran caminos a través de los poros. En el PSiC la distancia de confinamiento ( $L$ ) puede ser definida como la distancia entre los límites del poro (Recuadro Figura 3.28). Se debe tener en cuenta que no hay una relación directa entre la porosidad definida como el cociente de la masa del PSiC sobre la masa original del carburo de silicio cristalino. La distancia del confinamiento,





debido a la distribución de los poros puede modificarse. Por ejemplo, una porosidad del 12.5% puede obtenerse mediante la eliminación de un átomo de Si (o C) en la supercelda de 8 átomos ( $L = 2.9 \text{ \AA}$ ) o mediante la eliminación de cuatro átomos ( $2\text{Si}+2\text{C}$ ) en una supercelda de 32 átomos ( $L = 7.5 \text{ \AA}$ ), produciendo una brecha totalmente diferente.

En la figura 3.28, la brecha de energía se amplía con la porosidad, que no es un efecto de confinamiento cuántico convencional, porque no son funciones de onda de Bloch en el confinamiento plano. Sin embargo, las funciones de onda de electrones tienen nodos en las superficies de los poros y estos nodos adicionales ocasionan una especie de confinamiento cuántico y por lo tanto una amplia diferencia en la banda, ya que las funciones de ondas con longitudes de onda más larga que la distancia entre nodos no serán accesibles para el sistema. Vale la pena mencionar que el confinamiento cuántico parcial no es sólo una peculiaridad de este modelo, pero también ocurre en el PSiC real, donde las columnas interconectadas, producen conexiones alternativas, y por lo tanto pueden encontrar caminos de un nanoalambre a otro [57]. El confinamiento cuántico se completa en el límite donde los poros se tocan uno a otro, es decir, la nanoestructura de PSiC se convierte en una interacción periódica de nanoalambres.

Para la porosidad  $P = 50\%$  se llega a un límite, donde los bordes del poro se tocan entre sí. Por lo tanto, tenemos nanoalambres orientadas en la dirección [001] con un ancho  $d = 3.261 \text{ nm}$  y una energía  $E_g = 4.95 \text{ eV}$ . Del mismo modo para  $P = 71.8\%$  del PSiC, se convierte en un arreglo de nanoalambres con  $d = 4.348 \text{ nm}$  y una energía brecha  $E_g = 6.0 \text{ eV}$ . La ampliación de la brecha de energía en el caso poroso se debe a la disminución de la distancia ( $L$ ), entre los límites de los poros.



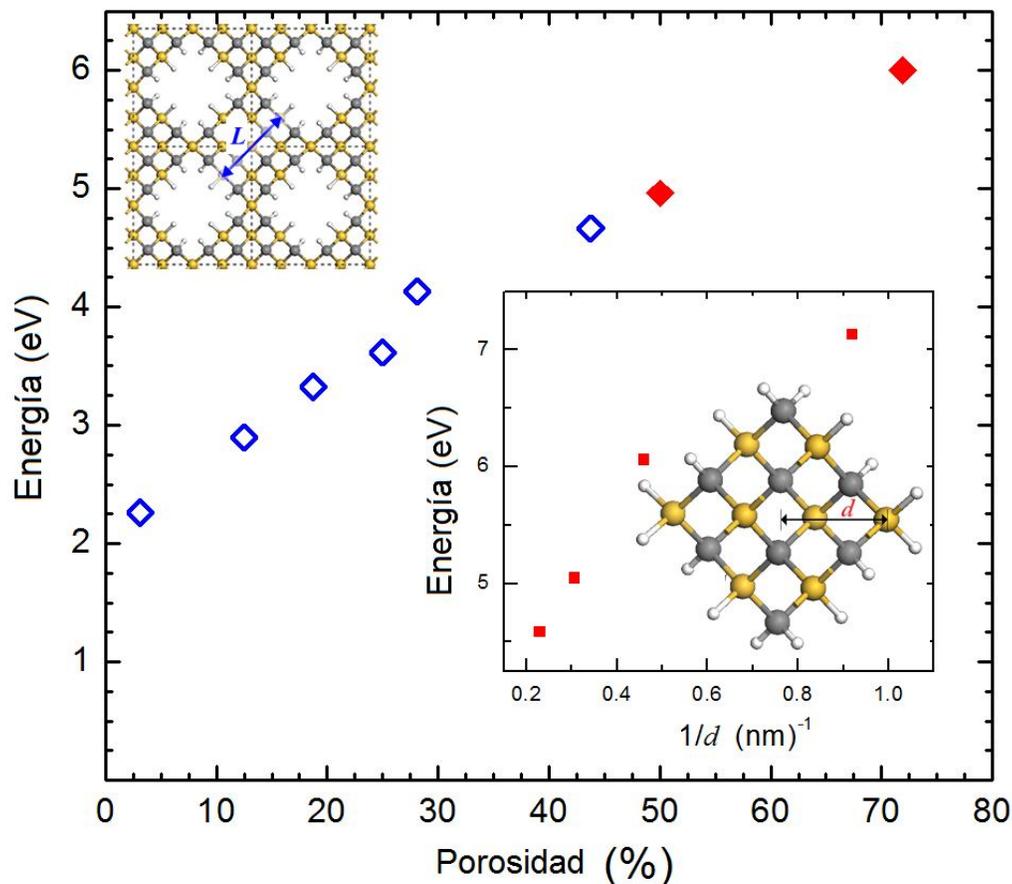


Figura 3.28 Brecha banda energía en función de la porosidad de los poros con diferentes morfologías. El rombo sólido corresponde a una porosidad al 50% y el rombo hueco a una porosidad al 71.8% de una supercelda de 32 átomos.

Se observa el comportamiento no lineal de la brecha de energía con el aumento de la porosidad. Esto se origina por la morfología de poros diferentes utilizada (cuadrados y rectángulos), con el fin de realizar un análisis más completo de la brecha con otras porosidades, sería necesario utilizar grandes superceldas, para mantener la morfología de los poros.







### 3.6 Conclusiones

---

Los resultados muestran que los nanoalambres en la dirección [001] y [111] presentan una brecha de energía directa en el centro de la zona de Brillouin, el cual es el punto  $\Gamma$ , mientras que los nanoalambres en la dirección de crecimiento [112] y [110] (el nanoalambre de menor tamaño) presentan una brecha de energía indirecta en el centro de la zona de Brillouin. La estructura de bandas electrónica y la brecha de energía muestran una significativa dependencia del diámetro, orientación y pasivación de la superficie. Estas propiedades también están fuertemente influenciadas por el confinamiento cuántico.

La energía de la brecha aumenta conforme disminuye el diámetro de los alambres, además los alambres en la dirección [001], en general tienen una brecha más grande respecto a los nanoalambres en la dirección [112].

Los nanoalambres de SiC con brecha directa son candidatos prometedores para las aplicaciones de la optoelectrónica, tales como dispositivos emisores de luz y fotodetectores. La longitud de onda de la luz emitida o detectada se puede sintonizar a través de la elección del ancho del nanoalambre.

Los cálculos de la estructura de la banda electrónica de PSiC hidrogenado muestran ser un semiconductor de brecha directa en todos los casos. Los resultados muestran una clara ampliación de la brecha. Este hecho no es un efecto cuántico convencional, porque no están deslocalizadas las funciones de onda de Bloch en el plano. Sin embargo, estas funciones de onda de electrones tienen nodos en las superficies de los poros y estos nodos adicionales causan un tipo de confinamiento cuántico y por lo tanto una diferencia en la banda, ya que las funciones de ondas con longitudes de onda más larga que la distancia entre nodos no serán accesibles para el sistema. Vale la pena mencionar que el confinamiento cuántico parcial no es sólo una peculiaridad del modelo de superceldas, pero también ocurre en los semiconductores porosos reales donde las columnas se mezclan.





Los cálculos indican que la brecha del PSiC puede ser semiconductor a semimetálico o metálicas, dependiendo del tamaño de la supercelda, la porosidad, la pasivación, la morfología y la química, así como combinaciones de estos factores.

La modificación de la brecha puede ajustarse cambiando la morfología, tamaño, así como la distribución de los poros que conducen a las posibilidades de la ingeniería de la banda prohibida. Una fuerte dependencia de la brecha de la banda fundamental en la morfología del PSiC implica que la determinación experimental de la morfología sería importante para sus aplicaciones ópticas. La brecha de energía es sensible a la composición química de la superficie de los poros.



## Referencias

---

- [1] R. Dingle, W. Wiegmann, C.H. Henry, "*Nanoelectronic*", Phys. Rev. Lett. **33**, 827 (1974).
- [2] J. P. McKelvey, "*Física del estado sólido y de semiconductores*", Primera edición LIMUSA (1989).
- [3] P. Y. Yu, M. Cardona, "*Fundamentals of semiconductors*", Segunda edición, SPRINGER (1999).
- [4] Xiumin Yao, Shouhong Tan, Zhengren Huang, Shaoming Dong, Dongliang Jiang, "*Growth mechanism of b-SiC nanowires in SiC reticulated porous ceramics*", Ceramics International **33**, 901–904, (2007).
- [5] W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S. N. Rashkeev, and B. Segall, "*Electronic Band Structure of SiC Polytypes: A Discussion of Theory and Experiment*" Phys. Stat. Sol. b **202**, 5 (1997).
- [6] S. Zangoie, J. A. Woollam, and H. Arwin, "*Self-organization in porous 6H-Si*," Journal of Materials Research, **15**, 9, 1860–1863 (2000).
- [7] J. S. Shor, L. Bemis, A. D. Kurtz, et al., "*Characterization of nanocrystallites in porous p-type 6H-SiC*", Journal of Applied Physics, **76**, 7, 4045–4049 (1994).
- [8] Pradyot Patnaik, "*Handbook of inorganic chemicals*", McGraw-Hill, USA, 822 (2002).
- [9] G. Acheson, "*Production of artificial crystalline carbonaceous material*", Patente 492,767, USA (1893).
- [10] David W. Richerson, "*Modern ceramics Engineering modern ceramic engineering: properties, processing and use in design*", Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1992
- [11] "The Manufacture of Carborundum - a New Industry":  
<http://www.scientificamericanpast.com/Scientific%20American%201890%20to%201899/5/lq/sci471894.htm>.



- 
- [12] H.H.C. Dunwoody, "*Wireless telegraph system*", Patente 837,616, USA (1906).
- [13] Hart, A. Jeffrey, S. A. Lenway, T. Murtha, "*A History of Electroluminescent Displays*" (1999).
- [14] Committee on Materials for High-Temperature Semiconductor Devices, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council, "*Materials for high-temperature semiconductor devices, national materials advisory board*", National academy press, Washington DC, 1995.
- [15] M. Tajima, "*Research activity on high-temperature electronics and its future application in space exploration in Japan*", Trans. Second Int. High Temperature Electronics Conf., 29 (1994).
- [16] J. W. Palmour, H. C. Carter Jr., Proc. Int. Semiconductor Device Research Symp., (1993), p. 695
- [17] R. J. Trew, J.B. Yan, P. M. Mock, "*The potential of diamond and SiC electronic devices for microwave and millimeter-wave power applications*" Proc. IEEE **79**, 598-620 (1991).
- [18] <http://www.elektor.es/noticias/diodos-schottky-de-carburo-de-silicio-de-elevada.1014959.lynkx>.
- [19] <http://www.geoscopio.com/escaparate/verproducto.cgi?idproducto=29562>
- [20] A. A. Lebedev "*Heterojunctions and superlattices based on silicon carbide*", Semicond. Sci. Technol. **21** R17 (2006).
- [21] W. van Haeringen, P. A. Bobbert, W. H. Backes, "*On the Band Gap Variation in SiC Polytypes*", phys. stat. sol. (b) **202**, 63 (1997).
- [22] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Kato, T-S Byun, S. Kondo, D. A. Petti, "*Handbook of SiC properties for fuel performance modeling*", J. Nucl. Mater. **371**, 329-377 (2007).
- [23] Guozhong Cao, "*Nanostructures & nanomaterials, synthesis, properties & applications*", Imperial college Press, London (2004).
- [24] Geim A.K., Novoselov K.S. "*The rise of grapheme*", Nature materials. (2007).





- 
- [25] C. Harris, S. Savage, A. Konstantinov, M. Bakowski, P. Ericsson, *"Progress towards SiC products"*, Appl. Surf. Sci. **184**, 393-398 (2001).
- [26] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, et al., *"Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals"*, Nature **430**, 1009-1012 (2004).
- [27] B.-C. Kang, S.-B. Lee, J.-H. Boo, *"Growth of  $\beta$ -SiC nanowires on Si (100) substrates by MOCVD using nickel as a catalyst"*, Thin Solid Films 464-465, 215-219 (2004).
- [28] D.H. Feng, T.Q. Jia, X.X. Li, Z.Z. Xu, J. Chen, S.Z. Deng, Z.S. Wu, N.S. Xu, Sol. Stat. Commun. 128-295 (2003).
- [29] Y. Baek, Y. Ryu, K. Yong, *"Structural characterization of  $\beta$ -SiC nanowires synthesized by direct heating method"*, Mater. Sci. Eng. C **26**, 805-808 (2006).
- [30] G. Attolini, F. Rossi, M. Bosi, B.E. Watts, G. Salviati, *"Synthesis and characterization of 3C-SiC nanowires"*, Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 5227–5229 (2008).
- [31] Q. Pang, L. Xu, Z. Ju, Z. Xing, L. Yang, Q. Hao, Y. Qian, *"3C-SiC nanowires and micro-scaled polyhedral: Synthesis, characterization and properties"*, Journal of Alloys and Compounds **501**, 60-66 (2010).
- [32] B. K. Agrawal, A. Pathak, S. Agrawal, *"An Ab-initio Study of Metallic and Semiconducting [001] SiC Nanowires"*, Journal of the Physical Society of Japan **78**, 3-034721 (2009).
- [33] R. Rurali, *"Electronic and structural properties of silicon carbide nanowires"*, Pys. Rev. B **71**, 205405 (2005).
- [34] V. Suwanmethanond, E. Goo, P.K.T. Liu, G. Johnston, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, *"Porous Silicon Carbide sintered substrates for high-temperature membranes"*, Ind Eng Chem Res **39**, 3264-3271 (2000).





- 
- [35] T. L. Rittenhouse, P. W. Bohn, I. Adesida, "*Structural and spectroscopic characterization of porous silicon carbide formed by Pt-assisted electroless chemical etching*" Solid State Comm. **126**, 245-250 (2003).
- [36] J-H. Eom, Y-W. Kim, I-H. Song, H-D. Kim, "*Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sintering process*", Mat. Sc. Eng. A **464**, 129-134 (2007).
- [37] R. A. Andrievski, "*Nano-sized silicon carbide: synthesis, structure and properties*" Rus. Chem. Rev. **78**, 821-831 (2009).
- [38] K. H. Lee, S. K. Lee, K. S. Jeon, Appl. Sur. Sc. **255**, 4414-4420, 2009.
- [39] D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, "*Norm-conserving Pseudopotentials*", Phys. Rev. Lett. **43**, 1494-1497 (1979).
- [40] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, "*First principles methods using CASTEP*", Zeits fuer Kristallogr **220**, 567-570 (2005).
- [41] B. G. Pfrommer, M. Côté, S. G. Louie, M. L. Cohen, "*Relaxation of crystals with the Quasi-Newton method*", J. Comput. Phys. **131**, 233-240 (1997).
- [42] H. Ehrenreich, F. Spaepen, Solid State Physics: Advances in Research Applications **54**, Academic Press, New York, 179 (2000).
- [43] Max Jammer, "*The Conceptual Development of Quantum Mechanics*", McGraw Hill, New York (1966).
- [44] George Gamow, "*Thirty Years that Shook Physics. The Story of Quantum Theory*", Doubleday, New York (1985).
- [45] John von Neumann, "*Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*", Springer, Berlin (1932).
- [46] John von Neumann, "*Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*", Princeton University Press, German (1983).
- [47] Linus Pauling y E. Bright Wilson, "*Quantum Mechanics*", Mc. Graw Hill, (1935).





- 
- [48] D. S. Sholl, J. A. Steckel, *"Density Functional Theory a practical introduction"*, Wiley, Hoboken, New Jersey (2009).
- [49] W. Koch, M. C. Holthausen, *"A chemist's guide to Density Functional Theory"*, Wiley-VCH, Weinheim, German (2001).
- [50] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **220**, 567-570 (2005).
- [51] Accelrys Inc., *CASTEP Users Guide* (San diego, Accelrys Inc.) (2001).
- [52] A. Trejo, M. Calvino, A. E. Ramos, E. Carvajal, and M. Cruz-Irisson, "Theoretical study of the electronic band gap in  $\beta$ -SiC nanowires", *Revista Mexicana S* **57**, 2, 22–25 (2010)
- [53] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892-7895 (1990).
- [54] Zhou, W. M.; Wu, Y. J.; Kong, E. S. W.; Zhu, F.; Hou, Z. Y.; Zhang Y. F. *Appl Surf Sc* **253**, 2056-2058 (2006).
- [55] Iyer, S. S.; Xie, Y. H. *Science* **260**, 40-46 (1993).
- [56] A. Trejo, M. Calvino, M. Cruz-Irisson, *"Chemical Surface Passivation of 3C-SiC Nanocrystals: A First-Principle Study"*, *International Journal of Quantum Chemistry*, **110**, 2455–2461 (2010).
- [57] Monkhorst H. J.; Pack J. D. *Phys Rev. B* **13**, 5188-5192 (1976).





---

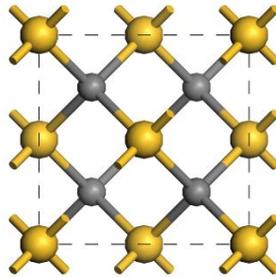
# Apéndice A

---



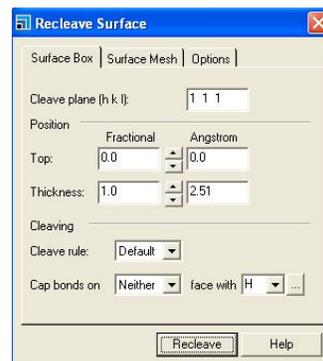
Se describirá el procedimiento de la construcción de un nanoalambre en la dirección [111], por lo que para modelar los nanoalambres de SiC, se utilizaron las herramientas de Materials Studio®, haciendo uso del modelo de superceldas, donde se requiere de una celda que será la base del modelado de los nanoalambres, esta celda base, consta de 8 átomos y es representada en la Figura A.1, la celda puede verse como un cubo cuyas aristas miden  $a=4.3\text{\AA}$ . Las esferas amarillas representan a los átomos de Si y las esferas negras a los átomos de C.

1. El primer paso consiste en importar la estructura semiconductor cristalina de SiC y esto nos permitirá obtener la celda de 8 átomos.



**Figura A.1.** Celda unidad de 8 átomos

2. Esta celda es la base para construir los nanoalambres en nuestra estructura (alambre en dirección [111]) utilizando las herramientas de Materials Studio. Cambiamos el parámetro de la opción "Cleave Plane (h, k, l)", la cual permite definir la dirección del plano de construcción, la dirección de crecimiento que deseamos para nuestra estructura como lo muestra la Figura A.2.

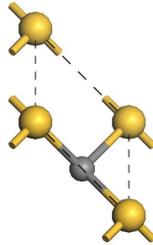


**Figura A.2.** Ventana que visualizamos para definir la dirección de crecimiento.



Esta acción nos proporciona la estructura ajustada a la dirección deseada, además de observar que también podemos obtener la celda mínima de repetición.

3. Se debe verificar que esta estructura sea periódica en la dirección de crecimiento deseada (girando la estructura), de no ser así, se ajusta el parámetro "Thickness".



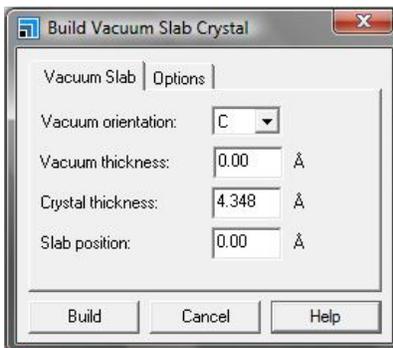
**Figura A.3.** Estructura de SiC en la dirección de crecimiento [111]

En este caso, tenemos que ajustar el Thickness, esto hasta ver que los átomos se repitan para lograr la periodicidad de la estructura (Figura A.4).

Position	Fractional	Angstrom
Top:	0.0	0.0
Thickness:	3.25	8.159

**Figura.A.4.** Ajuste de la periodicidad de la estructura.

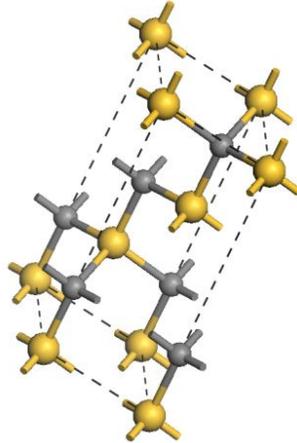
4. Se debe cambiar el valor de "Vacuum Thickness" que por default tiene un valor de 10Å a otro de 0 Å, debido a que queremos que la distancia entre la estructura y la red sea cero, esto para lograr la adecuada construcción del alambre.



**Figura A.5.** Ajuste del "Vacuum Thickness"

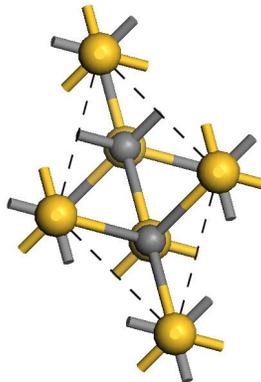


La nueva estructura tiene simetría P1 y los vectores de la red son múltiplos de los vectores de la celda unidad original. En la dirección de crecimiento [111], la celda unidad está conformada por 4 átomos, 2 átomos de silicio y dos de carbono (Figura. 3.9).



**Figura A.6.** Celda unidad base de SiC para la construcción del nanoalambre.

Para poder construir los alambres es necesario tomar condiciones periódicas a la frontera de la celda creada en la dirección de crecimiento, la cual posee una simetría translacional en la dirección [111] del SiC cristalino. La Fig. A.8 representa la proyección en el plano XY que corresponde a la dirección de crecimiento [111].

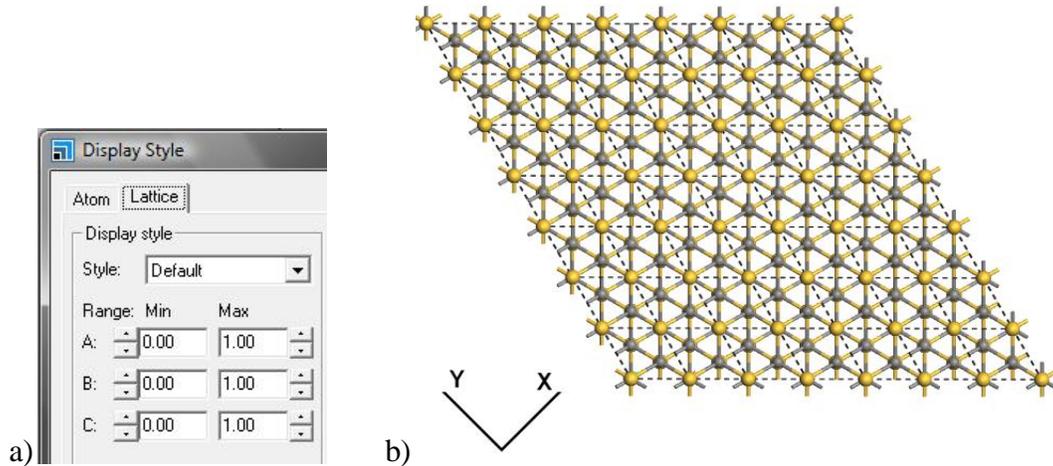


**Figura A.8.** Proyección en el plano XY de la celda unidad en la dirección de crecimiento [111].

Una vez hecho este procedimiento, nos dispondremos a construir el alambre a partir de esta última estructura condicionada y ajustada.

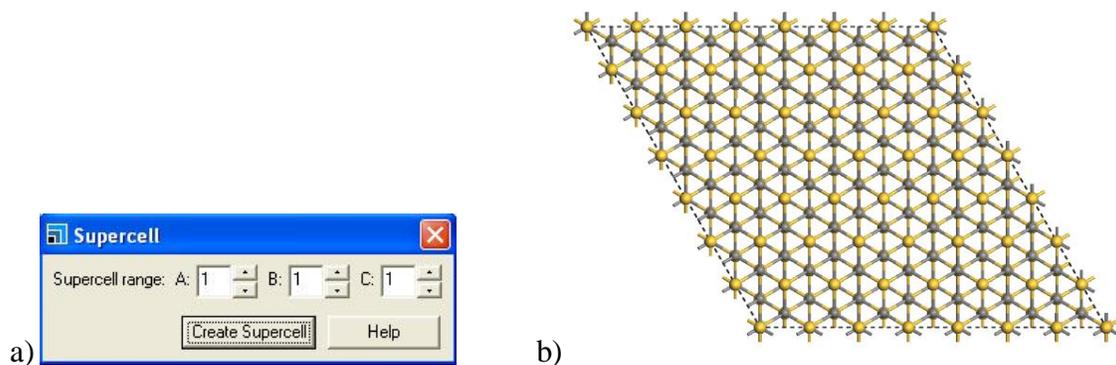


5. Modificamos la red, cambiando los parámetros de la misma, solo en A y B (plano XY), haciendo replicas de la celda base. Ya que queremos ensanchar el área de la estructura construyendo una supercelda mas grande.



**Figura A.9.** a) Ventana para ajustar el tamaño de la red, b) Replicas de la supercelda.

6. En este punto construimos una supercelda, rompiendo la red que separa cada una de las celdas base que se crearon. Dicho de otra forma, se crea una nueva supercelda “uniendo” celdas como la mostrada en la figura de manera que obtenemos una supercelda de n átomos. Así se logra ensanchar el área de la estructura.



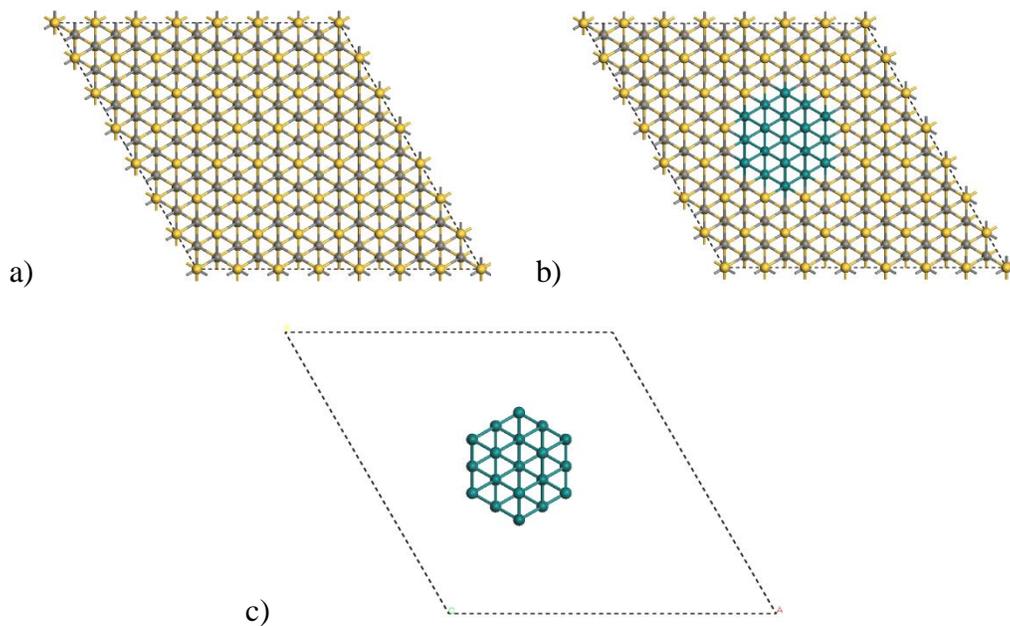
**Figura A.10.** a) Ventana del rango de la supercelda, b) Supercelda creada.

7. Una vez ensanchada el área, lo que sigue es cortar la superficie, hasta lograr el tamaño del nanoalambre que se quiera analizar, procurando que se coloque dicho



alambre en una celda de simulación con condiciones periódicas a la frontera, de forma tal que el tamaño de la celda de simulación se seleccionará de manera que la distancia entre el grupo y su réplica sea superior a 12 Å. Esto para asegurar que las fuerzas de interacción entre el nanoalambre y su réplica sean insignificantes.

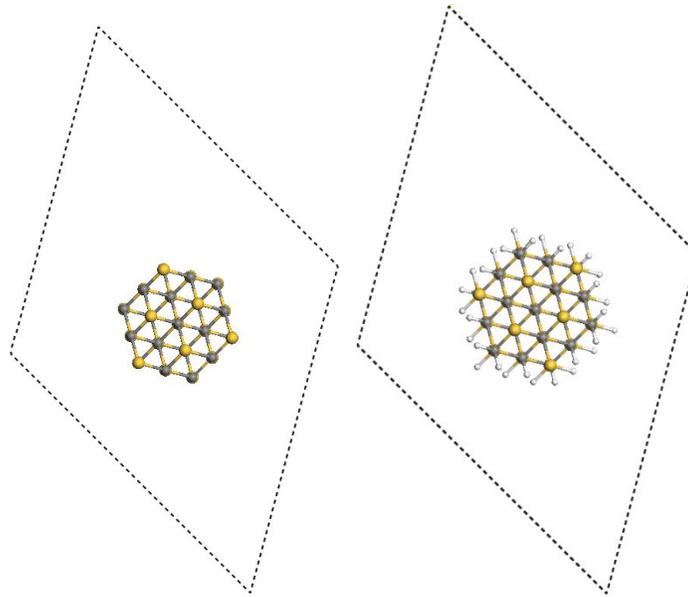
Comenzamos a “cortar”, es decir, eliminar átomos para obtener un nanoalambre de X número de átomos obteniendo un nanoalambre del tamaño deseado (ver Fig. A.11). Podemos utilizar algunas herramientas del software para facilitar el corte de la estructura, en este caso, ya determinamos el número de átomos y forma del alambre, por lo que al ubicarlo dentro de la supercelda, cambiamos el color de los átomos para facilitar el corte.



**Figura A.11.** a) Supercelda creada para realizar de corte del nanoalambre, b) Selección del contorno mediante el cambio de color de los átomos para realizar el corte de la supercelda, c) Nanoalambre considerado como el tamaño mediano.

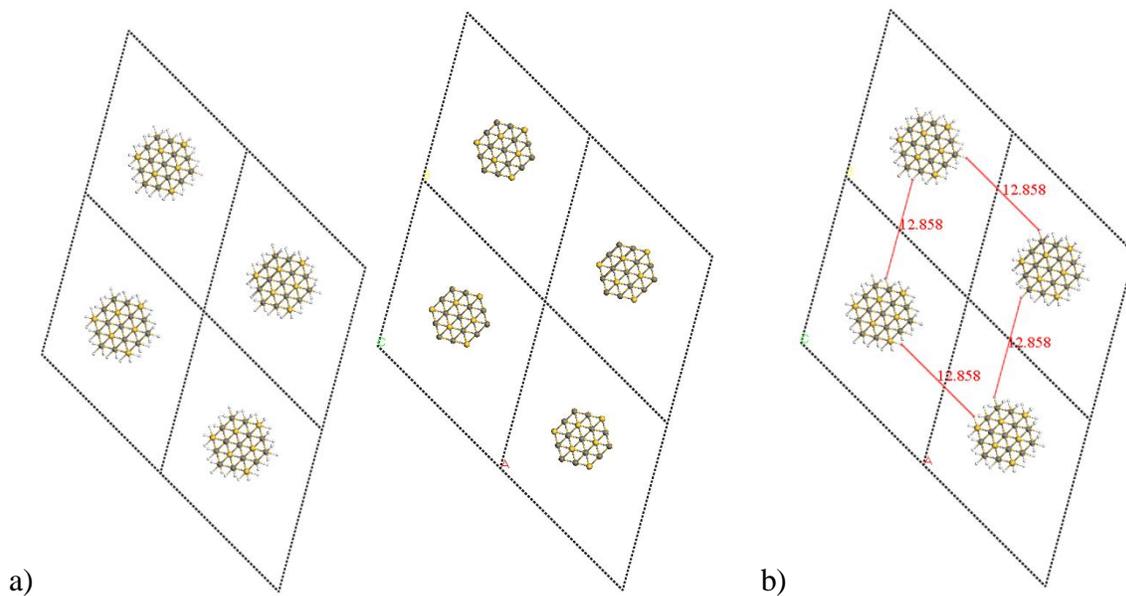
8. Los enlaces sueltos de los átomos de la superficie en los nanoalambres son pasivados con átomos de hidrógeno.





**Figura A.12.** Enlaces pasivados con Hidrógeno.

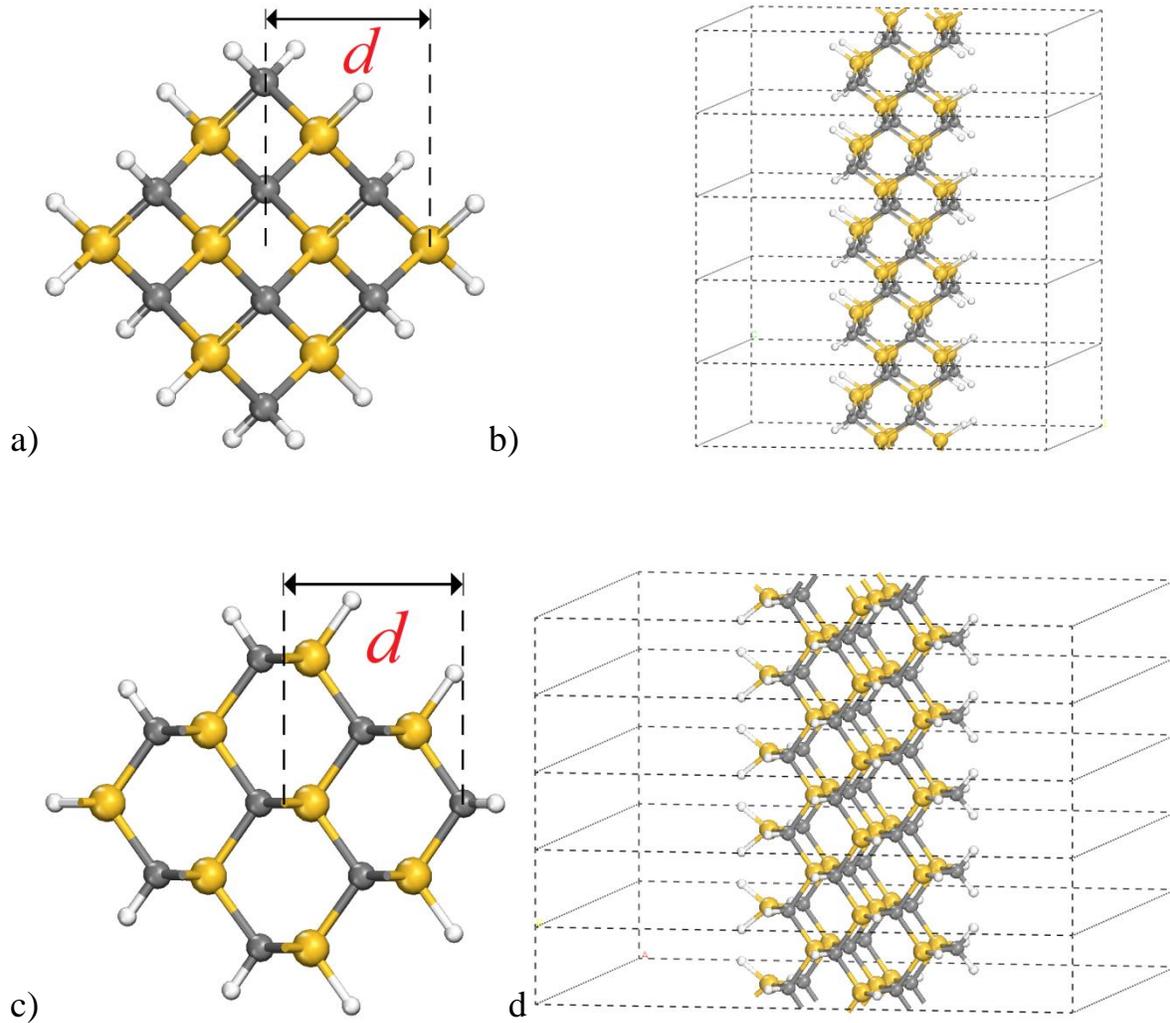
9. El nanoalambre es colocado en una celda de simulación con condiciones periódicas de frontera para el cual se verifica que la distancia entre el alambre y su réplica sea superior a los 12Å.



**Figura A.13.** a) Repetición de la celda de simulación, b) verificación de la distancia entre la celda y su réplica.

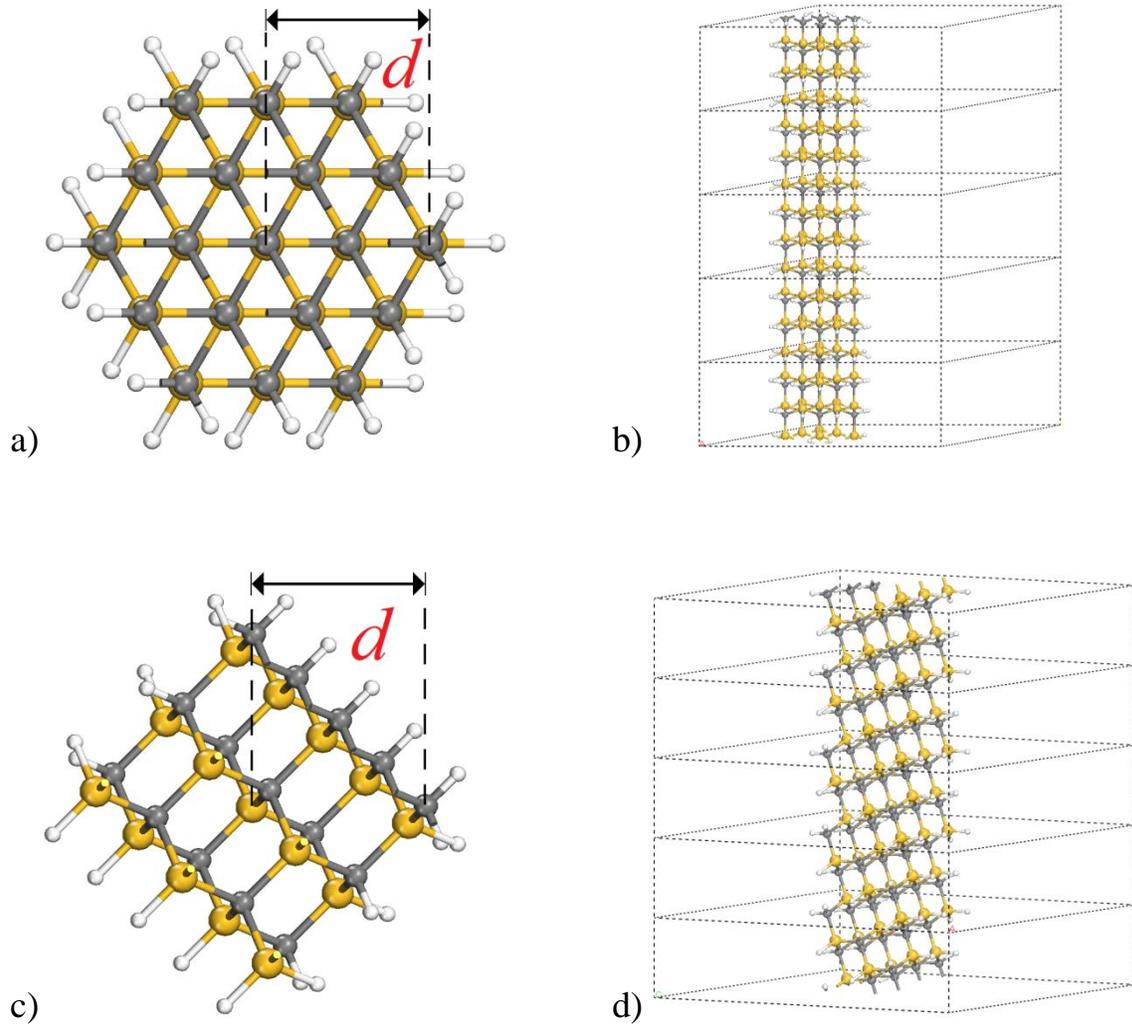


Para las otras direcciones se sigue un procedimiento similar, la única diferencia en el método radica en la dirección que se impondrá para el crecimiento del nanoalambre.



**Figura A.14.** a) Vista superior y b) vista lateral del nanoalambre en la dirección [001], c) Vista superior y d) vista lateral del nanoalambre en la dirección [110] donde  $d$  corresponde al radio del nanoalambre.





**Figura A.15.** a) Vista superior y b) vista lateral del nanoalambre en la dirección [111], c) Vista superior y d) vista lateral del nanoalambre en la dirección [112] donde  $d$  corresponde al radio del nanoalambre.



---

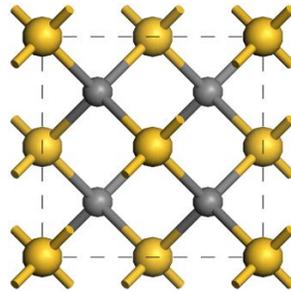
# Apéndice B

---



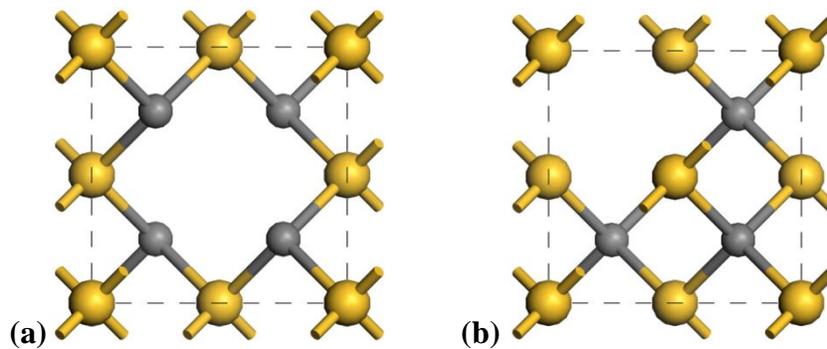
Los poros de carburo de silicio fueron construidos utilizando el método de superceldas, en la cual se puede ir escalando un sistema sencillo hasta llegar a uno más complejo.

El proceso de creación de los poros también utilizó la paquetería de Materials Studio. Para este proceso se utilizó una celda de 8 átomos (ver Figura. B.1) a la cual se le retiraron átomos para crear un poro columnar.



**Figura B.1.** Celda de 8 átomos para crear poros columnares

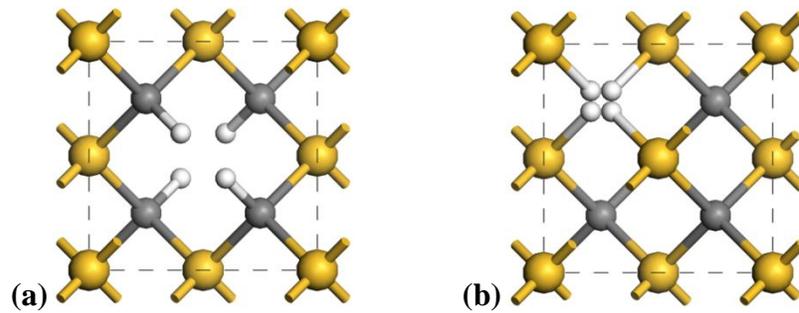
En el caso de esta celda se retira un átomo de silicio (también se puede retirar un átomo de carbono)



**Fig. B.2.** Poros columnares retirando un (a) átomo de silicio y (b) un átomo de carbono.

Posteriormente los enlaces sueltos producto de la remoción del átomo, son pasivadas con átomos de hidrogeno con la finalidad de evitar que aparezcan estados dentro de la brecha del material.

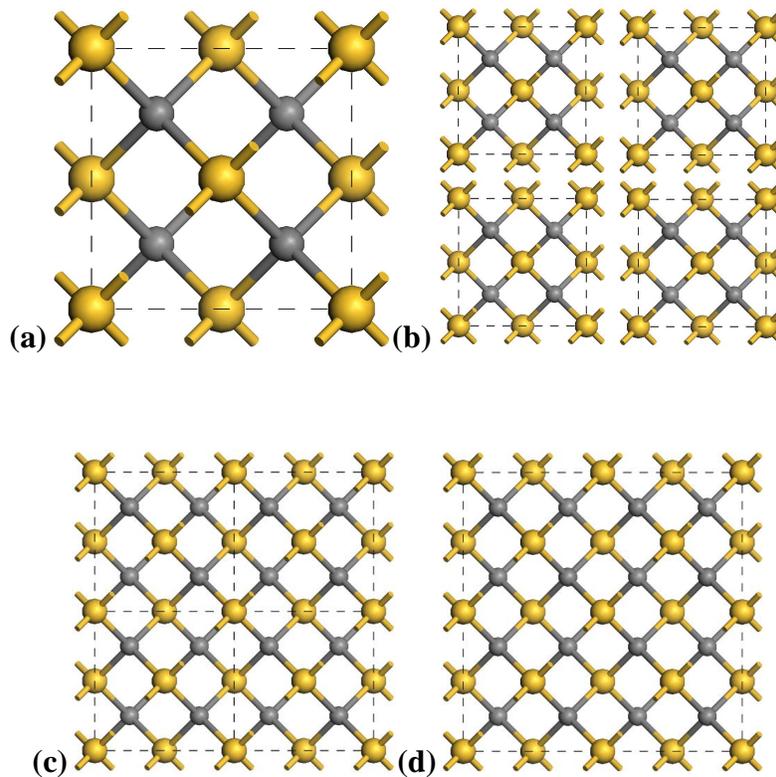




**Figura B.3.** Poros columnares retirando un (a) átomo de silicio y (b) un átomo de carbono pasivados con átomos de hidrógeno.

En el caso de los poros de mayor tamaño, se crean superceldas más grandes, realizando un proceso parecido al de los alambres. La celda más pequeña a la cual se le pueden hacer poros, es la celda de ocho átomos, posteriormente, usando el modelo de superceldas, se unen celdas de 8 átomos.

Para la construcción de celdas de 32 átomos, se unen 4 celdas de 8 átomos.



**Figura B.4.** Construcción de la celda de 32 átomos mediante el método de superceldas.



---

# Publicaciones

---



## Theoretical study of the electronic band gap in $\beta$ -SiC nanowires

A. Trejo<sup>a</sup>, M. Calvino<sup>a</sup>, A. E. Ramos<sup>b</sup>, E. Carvajal<sup>a</sup>, and M. Cruz-Irisson<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESIME-Culhuacan,  
Av. Santa Ana 1000, México, 04430, D.F., México,  
e-mail: irisson@unam.mx

<sup>b</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales,  
Apartado Postal 70-360, México, 04510, D.F., México,  
e-mail: eramos@iim.unam.mx

Recibido el 7 de diciembre de 2009; aceptado el 14 de julio de 2010

The structure and electronic properties of  $\beta$ -SiC nanowires in the directions of growth [111] and [001] are carried out by means of density functional theory (DFT) based on the generalized gradient approximation (GGA). The dangling bonds of the surface atoms in the quantum wires are passivated using hydrogen atoms. The calculations show that both nanowires exhibit a direct energy band gap at center of Brillouin zone. The electronic band structure and band gaps show a significant dependence on the diameter, orientation and surface passivation.

**Keywords:** Density functional theory; nanowires; silicon carbide.

La estructura y las propiedades electrónicas de nanoalambres de  $\beta$ -SiC crecidos en las direcciones [111] y [001] son calculadas a través de la teoría del funcional de la densidad (DFT) basada en la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Los enlaces rotos de los átomos de la superficie en los alambres cuánticos son pasivados usando átomos de hidrógeno. Los resultados muestran que ambos tipos de nanoalambres presentan una brecha de energía directa en el centro de la zona de Brillouin. La estructura de bandas electrónica y la brecha de energía muestran una significativa dependencia del diámetro, orientación y pasivación de la superficie.

**Descriptores:** Teoría del funcional de la densidad; nanoalambres; carburo de silicio.

PACS: 71.15.Mb; 73.21.Hb; 62.23.Hj

### 1. Introduction

The study of low-dimensional quantum structures has attracted great attention recently in the field of semiconductors research [1–3]. Nanowires are one of the most common one-dimensional (1-D) structures and many kinds of materials can be synthesized into nanowires structures. They present remarkable different properties and applications from their corresponding bulk forms [4]. An example, of these 1-D systems are SiC nanowires (NWs), due to their wide band gap with high electron mobility, SiCNWs would be favorable for applications in high temperature, high power, and high frequency nanoscale devices [5, 6]. In recent years SiC have been intensively studied for their potential applications in electronic devices and sensors [7]. In this work, we study the hydrogen-passivated  $\beta$ -SiC NWs oriented along both [001] and [111] directions [Figs. 1(a) and 1(b), respectively] using the density functional theory (DFT) based on the pseudopotential plane-wave approach with the supercell technique. The generalized gradient approximation (GGA) exchange-correlation functional used is a revised version of Perdew, Burke, and Enzerhof (RPBE) [8]. We are focusing on the electronic structure and energy gap and their dependence on wire diameter and orientation. Also, the total and partial density of states (DOS) as well as the total electron density are calculated.

### 2. Calculation procedure

As we have mentioned above, our calculations were performed in the framework of DFT-GGA utilizing the RPBE

exchange and correlation functional. The core electrons are described using ultrasoft Vanderbilt pseudopotentials [9] within the CASTEP code [10, 11], as implemented in the Materials Studio software suite. The kinetic energy cutoff for the plane-wave basis set is 280 eV. The Brillouin zone has been sampled with a highly converged set of  $\mathbf{k}$  points, using grids up to  $(1 \times 1 \times 6)$  points according to the Monkhorst Pack scheme [12], the initial bond lengths of Si-H and C-H are 0.147 nm and 0.107 nm, respectively. Nanowires are then placed in a cubic simulation cell with periodic boundary conditions. The size of the simulation cell is chosen so that

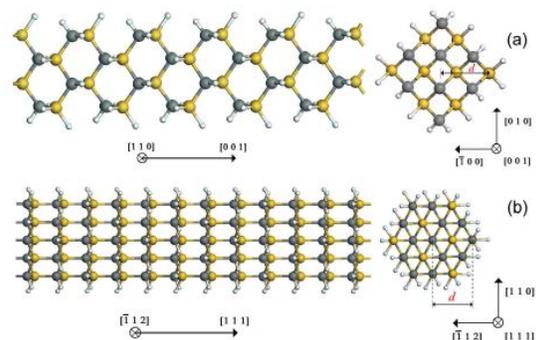


FIGURE 1. Side and top view of relaxed structural models grown in the directions (a) [001] and (b) [111] SiCNWs passivated with H (small spheres). C and Si are represented by dark and light gray spheres.

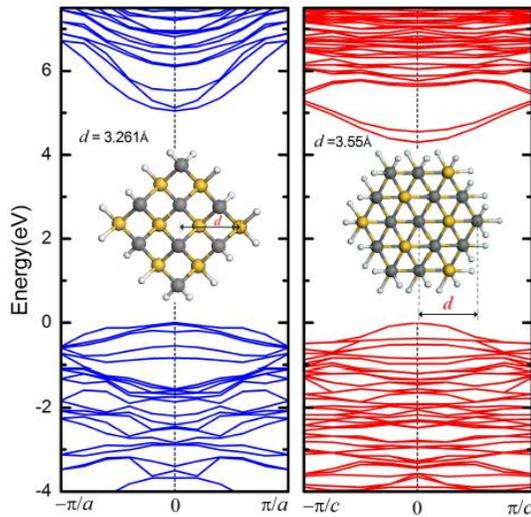


FIGURE 2. Energy bands for the SiCNWs grown in the directions [001] and [111], respectively. The calculated gaps are 5.04 and 4.3 eV for the diameters 3.261 and 3.55 Å, respectively. The maximum value of the valence band energy, at the  $\Gamma$  point, was taken as the (zero) reference.

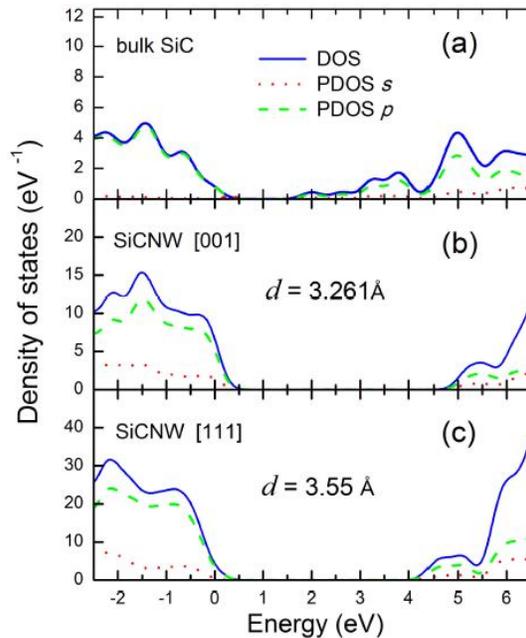


FIGURE 3. Calculated density of states (DOS, solid line) and partial density of states (PDOS) projected onto  $s$  (dotted line) and  $p$  (dashed line) orbitals. (a) Bulk  $\beta$ -SiC, (b) [001], and (c) [111] SiCNWs.

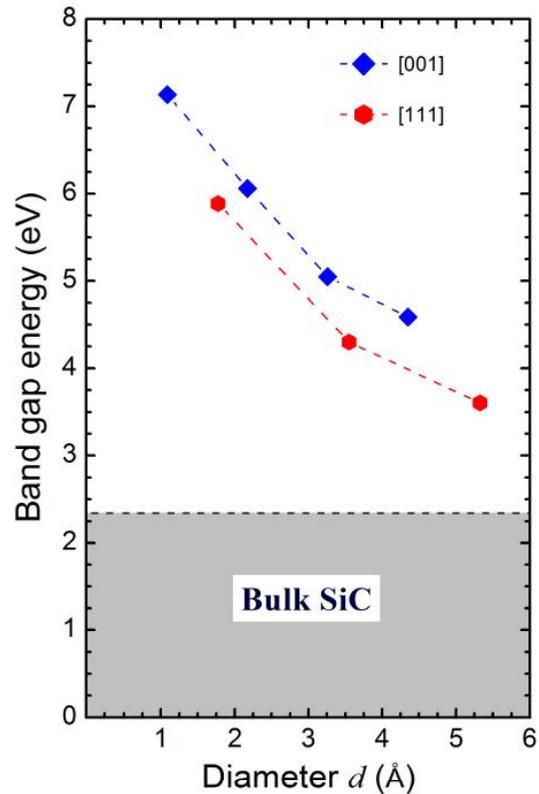


FIGURE 4. Band gap energy of hydrogenated SiCNWs as a function of diameter: (a) [001] SiCNW (solid diamonds) and (b) [111] SiCNW (solid hexagons). The dash line is a guide for the eyes.

the distance between the cluster and its replica (due to the periodic boundary conditions) is more than 12 Å. Under this consideration, the interactions between the nanowires and their replicas are negligible. Finally all the wires are relaxed to minimize the total energy using the conjugate gradient algorithm [13]. The local minimum is achieved when all residual forces acting on the atoms are less than 0.03 eV/Å. It is known that DFT systematically underestimates the semiconductor band gap energy [14]. A scissors operator of 0.97 eV has been considered, which is corresponding to the difference between experimental (2.34 eV) [15] and our calculated value (1.37 eV) for the energy bandgap of bulk crystalline  $\beta$ -SiC.

### 3. Results

We present here the electronic band structure for  $\beta$ -SiC nanowires (SiCNWs) oriented along the [001] and [111] directions. The atomic positions of all atoms were fully relaxed using the first principles methods described above. Calculation of electronic properties performed in one-dimensional Brillouin zone along the wires axis. Figures 2(a) and 2(b) shows the band dispersion along the

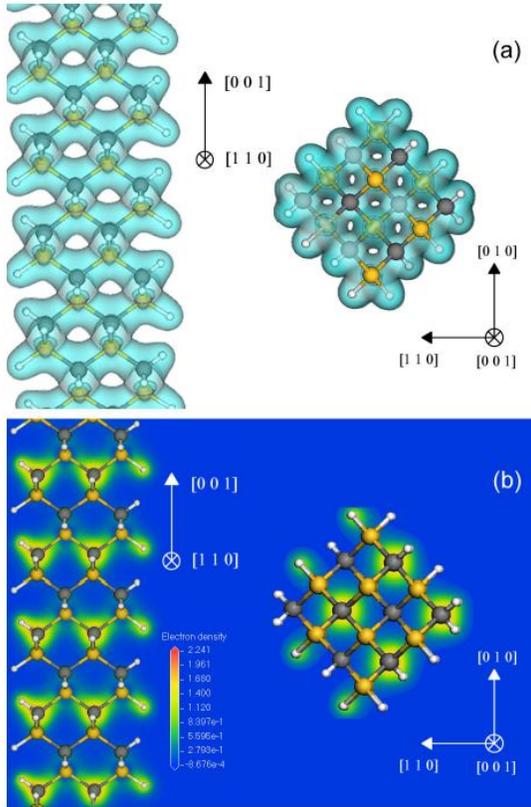


FIGURE 5. (a) Longitudinal and cross sectional view of [001] relaxed SiCNWs showing the total electron density, the isosurface value used was  $0.2 \text{ \AA}^{-3}$ . (b) Electron charge density in a (110) plane through only C atoms of bulk, showing the ropelike structure resulting from the relaxation.

nanowire direction for SiCNWs with similar width  $d$ . Notice that in both cases the SiCNWs have a direct band gap. This is true for all NWs widths considered here. It is worth noting that dangling bond-like states do not appear within the energy band gap region for SiCNWs in the two directions. This is an indication of hydrogen passivation of the surface dangling bonds that provides a smooth termination of the orbitals.

Figure 3 shows the calculated total density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) corresponding to electronic band structure of Fig. 2. An analysis of the orbital contributions shows that the eigenvalue near the valence-band maximum are pure carbon atom  $p$  states. Notice that in all cases, (a)-(c), the conduction band edge near the Brillouin zone center is primarily formed by  $p$  states, the contribution of  $s$  states being negligible.

As expected from quantum size effects, we observed that the absolute value of the conduction band minimum increases in energy as the thickness of the wire decreases. This effect of quantum confinement of electron is observed all widths

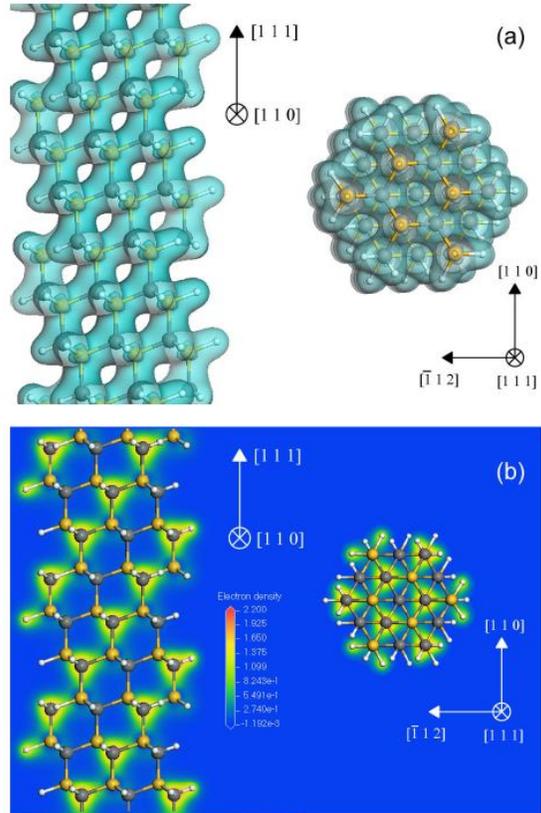


FIGURE 6. (a) Longitudinal and cross sectional view of [111] relaxed SiCNWs showing the total electron density. The isosurface value used was  $0.2 \text{ \AA}^{-3}$ . (b) Electron charge density in a (110) plane through only C atoms of bulk, showing the ropelike structure resulting from the relaxation.

we studied. This leads to an increase in the electronic energy band gap ( $E_g$ ) with decreasing NWs diameter.

For NWs with similar diameter but different orientation we observed, in Fig. 4, that  $E_g$  is greater for wires along [001] and lower for wires along [111] directions. Besides this dependence of  $E_g$  on the diameter  $d$  and the orientation of growth axis, other ways for modifying the electronic properties would be important for applications. The orientation anisotropy in  $E_g$  reduces with the nanowire width and is expected to disappear for very thick wires when the  $E_g$  approaches that of the bulk material.

Figures 5 and 6 show the isosurface (a) and the contour map (b) for the total electron density of the two kinds of nanowires [001] and [111], respectively. The electron densities cover regions in the [001] nanowire only for carbon atoms in transversal planes (observed from the [110] perspective) of growth direction. The substantial difference with [111] nanowire is the orientation of these planes, which is diagonal (observed from the same perspective) to the growth direction. In the contour maps, the lighter regions

are associated with higher field values. In the isosurfaces, the darker values correspond to more populated regions. This information could be corroborated observing the contour maps for both wires. As was expected the greater magnitude values are associated with the nearest regions of the more electronegative nucleus (carbon atoms). Consistently, partial density of states [Fig. 3 (a)-(c)], for the superior edge of valence band has a primordial  $p$  character contribution, which are related with carbon atoms shown in the electron density maps. Similarly, the partial density of states for the lower edge of conduction band has a  $p$  character, we suppose that these are related with unoccupied  $p$  orbitals of Si atoms.

#### 4. Conclusions

In summary we have studied, in the framework of density functional theory within the generalized gradient approximation, the structures of  $\beta$ -SiC nanowires oriented in the [001]

and [111] and their electronic band structure as a function of diameter. These properties are strongly influenced by quantum confinement. Direct fundamental band gaps are found at Gamma point for both wires, which enlarge as diameter shrinks. It is also found that [001] wires have overall a larger gap than [111] wires. SiC nanowires with direct band gap are promising candidates for optoelectronics applications such as light emitting devices and photodetectors. The wave length of the emitted or detected light can be tuned through the choice of the NWs width.

#### Acknowledgments

This work was partially supported by SIP-IPN 20090652 and 25231-F from CONACyT. The computing facilities of DGSCA-UNAM are fully acknowledged

- 
1. R. Rurali, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 205405.
  2. X.H. Peng *et al.*, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 024304.
  3. E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 075433.
  4. F. Fabbri *et al.*, *Mat. Sci. Semicond. Process.* **11** (2008) 179.
  5. B.K. Agrawal, A. Pathak, and S. Agrawal, *J. Phys. Soc. Jap.* **78** (2009) 034721.
  6. Z. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 12731.
  7. H. Kohmo *et al.*, *Nanoscale* **1** (2009) 344.
  8. B. Hammer, L.B. Hansen and J.K. Norskov, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 7413.
  9. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
  10. S.J. Clark *et al.*, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **220** (2005) 567.
  11. Accelrys Inc., CASTEP Users Guide (San diego, Accelrys Inc. 2001).
  12. H.J. Monkhorst, and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
  13. B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, and M.L. Cohen, *J. Comp. Phys.* **131** (1997) 233.
  14. H. Ehrenreich and F. Spaepen, *Solid State Physics* eds. Advances in Research Applications **54** (Academic Press, USA, 2000). p. 179.
  15. W. M. Zhou *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 2056.

---

# Chemical Surface Passivation of 3C-SiC Nanocrystals: A First-Principle Study

---

A. TREJO, M. CALVINO, M. CRUZ-IRISSON

*Instituto Politécnico Nacional, ESIME-Culhuacan, Av. Santa Ana 1000, 04430 D.F., México*

*Received 29 December 2009; accepted 8 February 2010*

*Published online 2 June 2010 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).*

*DOI 10.1002/qua.22647*

---

**ABSTRACT:** The effect of the chemical surface passivation, with hydrogen atoms, on the energy band gap of porous cubic silicon carbide (PSiC) was investigated. The pores are modeled by means of the supercell technique, in which columns of Si and/or C atoms are removed along the [001] direction. Within this supercell model, morphology effects can be analyzed in detail. The electronic band structure is performed using the density functional theory based on the generalized gradient approximation. Two types of pores are studied: C-rich and Si-rich pores surface. The enlargement of energy band gap is greater in the C-rich than Si-rich pores surface. This supercell model emphasizes the interconnection between 3C-SiC nanocrystals, delocalizing the electronic states. However, the results show a clear quantum confinement signature, which is contrasted with that of nanowire systems. The calculation shows a significant response to changes in surface passivation with hydrogen. The chemical tuning of the band gap opens the possibility plenty applications in nanotechnology. ©2010 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 110: 2455–2461, 2010

**Key words:** porous silicon carbide; density functional theory; silicon carbide nanowires

---

## Introduction

Cubic silicon carbide (3C-SiC) is a kind of binary compound existing in solid phase formed by group IV elements. It is a wide band-gap semiconductor, which presents high hard-

ness, electron mobility, thermal conductivity, and resistance to chemical attack [1]. On the other hand, during the last years, porous silicon carbide (PSiC) has been investigated because it is a potentially attractive material for fabricating LEDs, photodetectors, and hydrocarbon gas sensors [2–6]. In these applications, the surface chemical and physical properties are very important because they directly determine the photoluminescence (PL) properties [7, 8]. Because the

*Correspondence to:* M. Cruz-Irisson; e-mail: irisson@unam.mx  
Contract grant sponsor: CONACyT.  
Contract grant numbers: SIP-IPN 20101142, 25231-F.

surfaces of PSiC consist of carbon or silicon atoms, they exhibit interesting and complicated surface chemistry in different surroundings. Also, chemical passivation of surface dangling bonds with a monovalent atom such as hydrogen impacts noticeably on the physical and chemical properties [9]. One reason for some of this interest is the much higher PL emission efficiency from PSiC than that from bulk SiC. The energy of the peak PL emission in PSiC is below the band gap of the bulk SiC. If quantum confinement were important, as it may be in porous silicon, the PL energy would be above the band gap energy. While the origin of visible PL from porous Si has not been identified definitively, the differences in the PL from porous and bulk SiC might offer important insight into the origin of PL in porous semiconductors.

There are two principal models explaining the mechanisms involved in the PL process from PSiC. One of them emphasizes the quantum confinement [10] effect and the other suggests the essential participation of the localized surface states and oxide covering on the surface of the silicon carbide nanostructures [6, 11]. Both approaches strongly depend on the geometry of the skeleton created during the formation process. The quantum confinement is not isotropic in a complex interconnected morphology and the surface curvature could affect the surface states and the charge distribution.

Usually, porous semiconductors are modeled as a collection of nanowires in which the quantum confinement effects are emphasized. However, the interconnection between nanowires present in real samples is ignored in this kind of models and it could be essential in the design of applications based on such porous semiconductors. Hence, a model that includes both quantum confinement and interconnection is developed by means of the supercell method, where columns of atoms are removed [12].

There are experimental evidences that PSiC exhibits a very large surface, mainly hydrogen (H) passivated. Where the H attaches predominantly to C-terminated pore surface [13, 14], then the effect of the chemical surface passivation of porous in PSiC, by hydrogen atoms is investigated. The structure and electronic properties are studied by means of density functional theory (DFT) based on the generalized gradient approximation (GGA). In particular, we have used a revised version of Perdew, Burke, and Enzerhof

(RPBE) exchange-correlation functional [15], based on the pseudopotential plane-wave approach with the supercell technique.

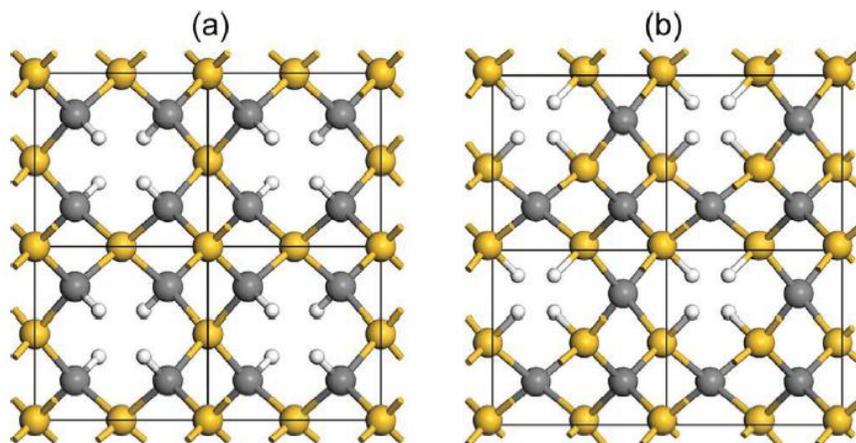
---

## Model and Computational Details

The pores in PSiC are modeled as empty columns in the direction [001] dug into an otherwise perfect 3C-SiC crystal, where the surface dangling bonds are saturated with hydrogen atoms. An 8-atom supercell is a cube of side  $a = 4.3 \text{ \AA}$ : a 32-atom supercell is built by joining four such cubes in the X-Y plane, leading to a tetragonal unit cell with parameters  $A = B = 2a$  and  $C = a$ . Periodic boundary conditions are considered in the three directions X-Y-Z. It is important to mention that, since the supercells are XY plane extended, removing one atom in such supercells produces one-atom columnar pores along the [001] direction, and these columns form a periodical square lattice on the XY plane. To analyze the effects of the pore morphology, columns of various shapes in supercells of 8 and 32 atoms are used. For the cubic 8-atom supercell, 1-Si atom and 1-C atom pores have a very special morphology because the columnar pores are periodically aligned in the three directions X-Y-Z. Additionally, we have removed 1C, 2Si +2C, 3Si +3C, 4Si +4C, 5Si +4C, and 7Si +7C, from a 32-atom supercell, obtaining only two kinds of morphologies, square and rectangular pores along z-axis.

Special care should be taken as there are a limited number of Si and C atoms that can be removed for each supercell, beyond which the solid structure would be destroyed, where partial quantum confinement would be total. In the percolation like limit (for high-porosity regime, that is, pores edges almost touch each other) of the PSiC the nanostructure becomes a periodical nanowires arrangement [12]. In the case of 16 and 23 atoms removed (8Si +8C and 11Si +12C), this correspond to free standing nanowires, where each supercell contains 16 (8Si +8C) and 9 (5Si +4C) atoms, respectively. Finally, to achieve a C-rich and Si-rich pore surface, second neighbor Si and C atoms, are removed.

In Figures 1(a) and (b), a supercell of 8 atoms is shown with 1-Si and 1-C atoms removed, respectively. Each pore is saturated with 4 hydrogen atoms, and PSiC is modeled by repeating this supercell periodically.



**FIGURE 1.** Showing cross section of the full relaxed 8-atom supercell with (a) 1-Si and (b) 1-C columnar atoms removed, respectively. The surface of pores is chemically passivated with H atoms. The PSiC is modeled by repeating this sort of supercell periodically. The C, Si, and H atoms correspond to gray, yellow, and white balls. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

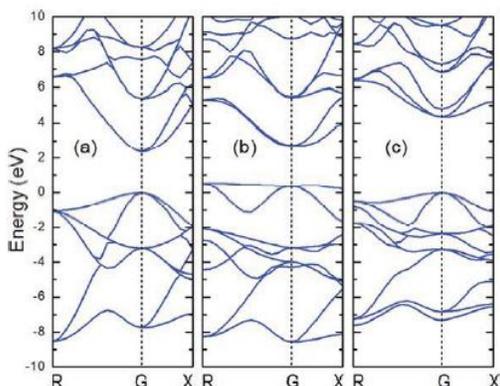
As we have mentioned above, our calculations were performed in the framework of DFT-GGA with the RPBE exchange-correlation functional. The core electrons are described using norm-conserving pseudopotentials [16] within the CASTEP code [17, 18] developed in Cambridge University, implemented into the suite of programs Materials Studio. The kinetic energy cutoff for the plane-wave basis set is 600 eV. The Brillouin zone has been sampled with a highly converged set of  $k$  points, using grids up to  $(3 \times 3 \times 6)$  points according to the Monkhorst Pack scheme [19]. Where the initial bond lengths of Si–H and C–H are 0.154 nm and 0.114 nm, respectively. Finally, all the PSiC are relaxed to minimize the total energy modifying both; the coordinates of the atoms and the unit cell shape using the BFGS algorithm [20]. The local minimum is achieved when all residual forces acting on the atoms are less than that 0.03 eV/Å, the maximum energy change is less or equal to  $10^{-5}$  eV/atom, the stress is in the range of 0.05 GPa, and finally, the maximum displacement is about 0.001 Å. It is known that DFT systematically underestimates the semiconductor band gap energy [21]. A scissors operator of 0.97 eV has been considered, which is corresponding to the difference between experimental [22] (2.34 eV) and our calculated value (1.37 eV) for the energy bandgap of bulk crystalline 3C-SiC. This underestimation can be corrected by introducing the GW approximation, where at the

nanoscale, the correction depends on the diameter and the crystallographic orientation [23].

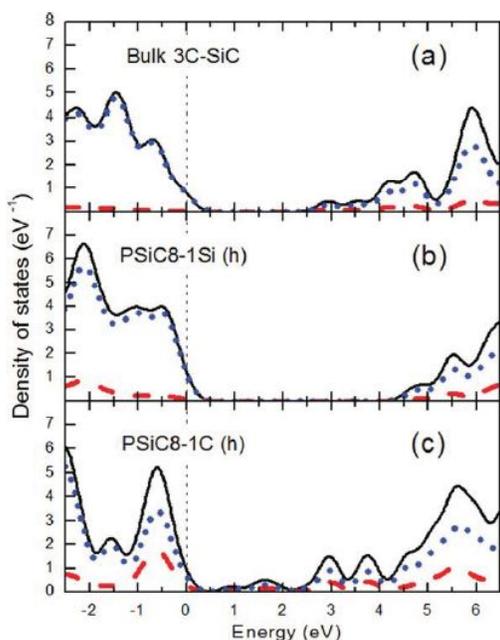
## Electronic Band Structure

We start by considering a pore in the smallest supercell containing 8 atoms (4Si + 4C) as the first step to obtain a 1-atom pore. Figures 2(a)–(c) show the band structure of the 8-atom supercell for the bulk SiC, when one Si atom is removed [Fig. 1(a)] and when the four dangling bonds are saturated with hydrogen atoms, respectively. Notice that the band gap is broadened as we produce a pore structure, and that the dangling bond states are removed from the gap when they are passivated with hydrogen atoms. The observed gap broadening is in agreement with the quantum confinement scheme. It can also be seen in Figures 2(a) and (c) that the band gap is direct. One of the most effective means to convert an indirect optical transition into a direct one is to form a supercell structure by which the size of the Brillouin zone is reduced and the conduction band bottom is folded onto the  $\Gamma$  point, resulting in a direct-gap material [24].

Possible surface effects were investigated by studying the total and partial electronic density of states (DOS) of two kinds of pores in the smallest 8-atom supercell. When one C atom is removed



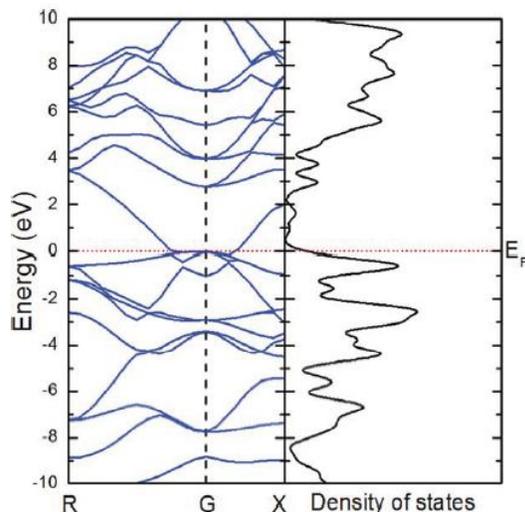
**FIGURE 2.** Electronic band structures for the 8-atom supercell. (a) Bulk SiC case, (b) pore without saturation when one Si-atom is removed, and (c) pore chemically passivated with hydrogen atoms. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]



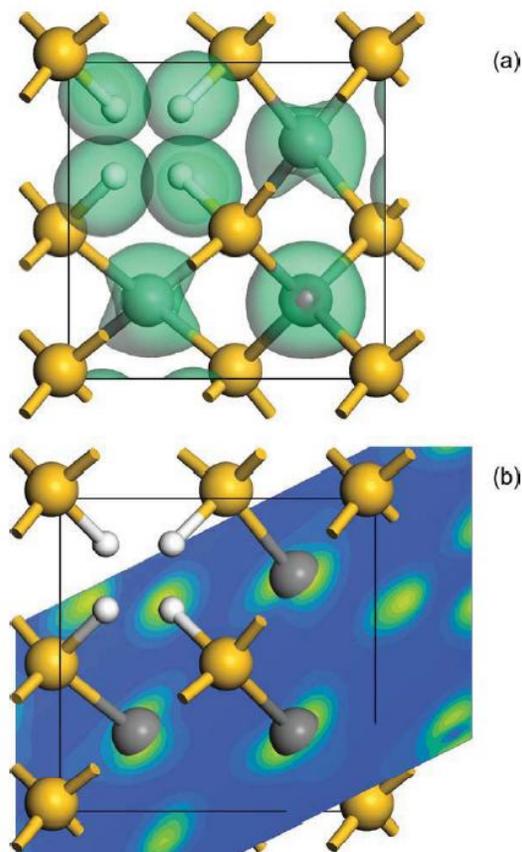
**FIGURE 3.** Calculated density of states (DOS, solid line) and partial density of states (PDOS) projected onto *s* (dashed line) and *p* (dotted line) orbitals; for the 8-atom supercell, (a) Bulk 3C-SiC, (b) PSiC, one Si-atom is removed [Fig. 1 (a)], and (c) PSiC, one C-atom is removed [Fig. 1 (b)]. The surface of each pore is terminated with H atoms. The vertical dashed line correspond the Fermi energy. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

from the 8-atom supercell [Fig. 1(b)] the columnar pore present a Si-rich surface. Similarly, when one Si atom is removed from the 8-atom supercell [Fig. 1(a)] the surface of the pores is C-rich. The calculated total DOS (solid line) and partial DOS (orbitals *s* and *p*: short dot and dash lines, respectively) of these two types of pores are depicted in Figure 3, where the vertical dashed line correspond to Fermi energy. The surface of each pore is terminated with H atoms. From Figure 3(c), it can be seen that in the case of pore Si-rich there is a metallic behavior corresponding the dispersion band crossing the Fermi level as is shown in Figure 4. This divergence could be explained in terms of the difference of electronegativities of the C–H and Si–H groups on the surface of pores. Also, the energy gap is correlated to the electronegativity of the passivating species in such way that a higher electronegativity results in a narrower energy gap.

To reveal the origin of this metallic behavior, we calculated the wave function [Figs. 5(a) and (b)] of the electron states corresponding to the bands of energy:  $[-0.81, 0.0]$  eV more near to Fermi level at Gamma point of this pore Si-rich. The wave function isosurface is mainly distributed around carbon and hydrogen atoms in the



**FIGURE 4.** Electronic band dispersion and total density of states corresponding Si-rich pore surface (one C-atom removed in 8-atom supercell and passivated with H atoms). The horizontal dotted line represents the Fermi energy. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]



**FIGURE 5.** (a) Cross sectional view of PSiC showing the wave function isosurface. The isosurface value used was  $0.002 \text{ \AA}^{-3}$ . (b) Electron charge density in a plane through only C atoms, showing the ropelike structure resulting from the relaxation. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

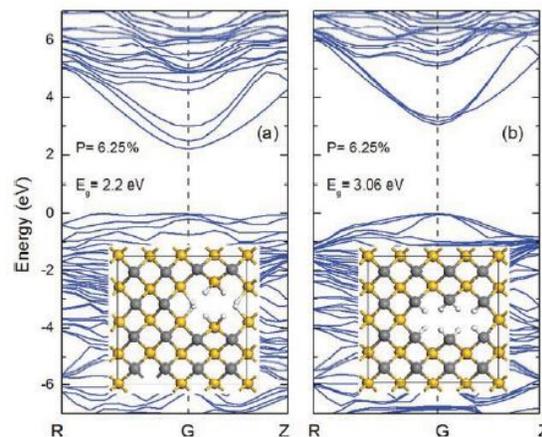
surface of the pore. This also consistent with the orbital-resolved partial DOS, Figure 3(c), which show that the electron states mainly originate from the orbitals type  $p$  of carbon atoms. It is important to address that for the 8-atom supercell case the pores structure is only conformed by surface atoms, and this chemical shell could affect the semiconducting behavior in PSiC.

Figures 6(a) and (b) show the electronic band dispersion relation for the two types of pores; Si-rich and C-rich, respectively. In Figure 6(a), two—second neighbor—carbon atoms are removed from 32-atom supercell, and in Figure 6(b), two—second neighbor—Si atoms are removed from 32-

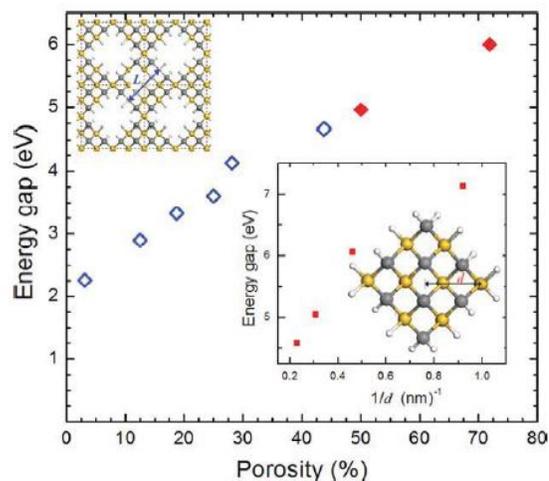
atom supercell. It is important to stress here that in both cases the porosity is the same (6.25%). Notice the greater energy gap for the C-rich pore surface (38.63%). Analogous comparisons were performed in PSiC with other pores morphologies, for example, in the same 32-atom supercell, we can remove one Si or C atoms to produce similar pore surfaces. In the first case (1 Si-atom removed), the band gap ( $E_g = 2.82 \text{ eV}$ ) is bigger than the latter one (1 C-atom eliminated) ( $E_g = 2.26 \text{ eV}$ ). In all cases, the enlargement of energy band gap is greater in the C-rich than Si-rich pores surface.

### Partial Quantum Confinement

This concept, partial quantum confinement, means that the electrons can find ways out through the necks between the pores. In PSiC, the confinement distance ( $L$ ) can be defined as the distance between pore boundaries (Inset Fig. 7). Notice that there is not a direct relationship between the porosity, defined as the ratio of the PSiC mass over the original crystalline SiC mass, and the confinement distance, because the pore distribution could modify it. For instance, a porosity of 12.5% can be obtained by removing one Si (or C) atom in a 8-atom supercell ( $L = 2.9 \text{ \AA}$ ) or by removing four atoms (2Si + 2C) in a 32-



**FIGURE 6.** Electronic band structure for the two types of pores: (a) Si-rich pore surface and (b) C-rich pore surface. Inset: (a) Two C atoms and (b) two Si atoms are removed from 32-atom supercell, respectively. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]



**FIGURE 7.** Energy band gap as function of porosity for pores with different morphologies. The solid rhombus corresponding to 50% and 71.8% porosities for a 32-atom supercell. In this case, the PSiC reach a percolationlike limit; the pore edges touch each other. Inset: the energy band gap versus the inverse of diameter ( $1/d$ ) for isolated free standing SiC nanowires. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com).]

atom supercell ( $L = 7.5 \text{ \AA}$ ), producing a totally different band gap enlargement. Observe that in Figure 7, the fundamental energy band gap broadens with the porosity, which is not a conventional quantum confinement effect, because there are Bloch wave functions on the confinement plane. However, the electron wave functions have nodes at the pore surfaces and these extra nodes cause a sort of quantum confinement and consequently a band-gap broadening, because wave functions with wavelengths longer than the distance between nodes will not be accessible for the system.

It is worth mentioning that the partial quantum confinement is not only a peculiarity of this model but also occurs in the real PSiC where interconnected columns skeleton, producing alternative connections, and therefore, carriers could find paths from one nanowire to another [12]. The quantum confinement becomes complete at the limit where the pores touch each other, that is, the PSiC nanostructure becomes a periodical interacting nanowires arrangement. In Figure 7, the solid rhombus corresponding to 50% and 71.8% porosities for a 32-atom supercell. For the

porosity  $P = 50\%$ , we reach a percolationlike limit: the pore edges touch each other. Thus, we have [001]-orientated SiC nanowires with width  $d = 3.261 \text{ nm}$  and energy gap  $E_g = 4.95 \text{ eV}$ . Similarly for  $P = 71.8\%$  the PSiC is a SiC nanowires array with  $d = 4.348 \text{ nm}$  and energy gap  $E_g = 6.0 \text{ eV}$ . In the Figure 7, inset the energy band gap versus the inverse of diameter ( $1/d$ ) for isolated free standing SiC nanowires is depicted. To achieve this, the nanowires were placed in a tetragonal simulation cell with periodic boundary conditions. The size of the simulation cell is chosen so that the distance between the cluster and its replica (due the periodic boundary conditions) is more than  $12 \text{ \AA}$ . Notice that the band gap values decrease with the increase of wire diameters due to a total quantum confinement. Similarly the enlargement of the energy gap in the porous case is due to decrease in the distance ( $L$ ) between pore boundaries.

Notice the nonlinear behavior of the energy Gap with the increasing porosity in Figure 7. This is originated by the different pore morphologies utilized (squares and rectangles), in order to perform a more complete analysis of gap broadening with increasing porosities, would be necessary to utilize bigger supercells, to maintain the pore morphology.

## Conclusions

In summary, the ab initio calculations on electronic band structure of hydrogenated porous 3C-SiC show them to be direct band gap semiconductors in all cases. The results show a clear broadening of the band gap. This fact is not a conventional quantum confinement effect, because there are delocalized Bloch wave functions on the confinement plane. However, these electron wave functions have nodes at the pore surfaces and these extra nodes cause a type of quantum confinement and consequently a band-gap broadening, since wave functions with wavelengths longer than the distance between nodes will not be accessible for the system. It is worth mentioning that this partial quantum confinement is not only a peculiarity of supercell model but also occurs in the real porous semiconductors where columns intermingle; producing alternative connections, and therefore carriers could find paths from one nanowire to another. The calculations indicate

that the band gap of PSiC may be semiconducting to semimetallic or metallic, depending upon the supercell size, pore morphology, and chemical passivation, following combinations of these factors.

The band gap enlargement can be tuned by changing morphology, size as well as distribution of pores leading to the possibilities of band gap engineering. A strong dependence of the fundamental band gap on the morphology of the PSiC implies that experimental determination of the morphology would be important for their optical applications. The energy band gap is sensitive to the chemical surface composition of pores and bonding structure of PSiC. The complex surface on PSiC provides a several sites for various potential species to attach, making it an ideal host for sensing applications such as luminescent probes in medical imaging.

#### ACKNOWLEDGMENT

The computing facilities of DGSCA-UNAM are fully acknowledged.

#### References

- Harris, G. L., Ed. *Properties of Silicon Carbide*; INSPEC-emisdatareviews Series No. 13: London, 1995; Chapter 1.
- Suwanmethanon, V.; Goo, E.; Liu, P. K. T.; Johnston, G.; Sahimi, M.; Tsotsis, T. T. *Ind Eng Chem Res* 2000, 39, 3264.
- Rittenhouse, T. L.; Bohn, P. W.; Adesida I. *Solid State Commun* 2003, 126, 245.
- Eom, J. H.; Kim, Y. W.; Song, I. H.; Kim, H. D. *Mater Sci Eng A* 2007, 464, 129.
- Andrievski, R. A. *Russ Chem Rev* 2009, 78, 821.
- Lee, K. H.; Lee, S. K.; Jeon, K. S. *Appl Surf Sci* 2009, 255, 4414.
- Rurali, R. *Phys Rev B* 2005, 71, 205405.
- Peng, X.-H.; Nayak, K.; Alizadeh, A.; Varanasi, K. K.; Bhate, N.; Rowland, L. B.; Kumar, S. K. *J Appl Phys* 2007, 102, 024304.
- Agrawal, B. K.; Pathak, A.; Agrawal, S. *J Phys Soc Jpn* 2009, 78, 034721.
- Wang, Z.; Zhao, M.; He, T.; Zhang, H.; Zhang, X.; Xi, Z.; Yan, S.; Liu, X.; Xia, Y. *J Phys Chem C* 2009, 113, 12731.
- Fabbri, F.; Cavallini, A.; Attolini, G.; Rossi, F.; Salviati, G.; Dierre, B.; Fukata, N.; Sekiguchi, T. *Mater Sci Semicond Proc* 2008, 11, 179.
- Rurali, R.; Suñé, J.; Cartoixà, X. *Appl Phys Lett* 2007, 90, 083118.
- Shin, W.; Seo, W.; Takai, O.; Koumoto, K. *J. Electron Mater* 1998, 27, 304.
- Fan, J. Y.; Wu, X. L.; Chu, P. K. *Prog Mater Sci* 2006, 51, 983.
- Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K. *Phys Rev B* 1999, 59, 7413.
- Hamann, D. R.; Schluter, M.; Chiang, C. *Phys Rev Lett* 1979, 43, 1494.
- Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. *Z Kristall* 2005, 220, 567.
- Accelrys. *CASTEP Users Guide*; Accelrys Software Inc.: San Diego, 2005.
- Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys Rev B* 1976, 13, 5188.
- Frommer, B. G.; Côté, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. *J Comput Phys* 1997, 131, 233.
- Ehrenreich, H.; Spaepen, F., Eds. *Solid State Physics: Advances in Research Applications* 54; Academic Press: New York, 2000; p 179.
- Zhou, W. M.; Wu, Y. J.; Kong, E. S. W.; Zhu, F.; Hou, Z. Y.; Zhang Y. F. *Appl Surf Sci* 2006, 253, 2056.
- Bruno, M.; Palumbo, M.; Marini, A.; Del Sole, R.; Ossicini, S. *Phys Rev Lett* 2007, 98, 036807.
- Iyer, S. S.; Xie, Y. H. *Science* 1993, 260, 40.