



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

UNIDAD CULHUACAN

**Absorción y Emisión de Ondas Electromagnéticas
en Nanoestructuras de Silicio y Germanio.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN COMUNICACIONES Y ELECTRÓNICA**

P R E S E N T A

P E D R O A L F A R O C A L D E R Ó N

ASESOR:

Dr. MIGUEL CRUZ IRISSON



MEXICO D.F.

ENERO 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D. F., siendo las 10:00 horas del día 29 del mes de septiembre del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de SEPI-ESIME-CULHUACAN para examinar la tesis titulada:
"Absorción y Emisión de Ondas Electromagnéticas en Nanoestructuras de Silicio y Germanio"

Presentada por el alumno:

<u>Alfaro</u> <small>Apellido paterno</small>	<u>Calderón</u> <small>Apellido materno</small>	<u>Pedro</u> <small>Nombre(s)</small>							
		Con registro: <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">B</td> <td style="padding: 2px 5px;">0</td> <td style="padding: 2px 5px;">5</td> <td style="padding: 2px 5px;">1</td> <td style="padding: 2px 5px;">3</td> <td style="padding: 2px 5px;">8</td> <td style="padding: 2px 5px;">7</td> </tr> </table>	B	0	5	1	3	8	7
B	0	5	1	3	8	7			

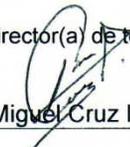
aspirante de:

Doctorado en Comunicaciones y Electrónica

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

LA COMISIÓN REVISORA

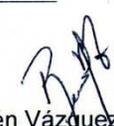
Director(a) de tesis



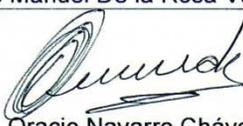
Dr. Miguel Cruz Irisson



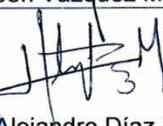
Dr. José Manuel De la Rosa Vázquez



Dr. Rubén Vázquez Medina



Dr. Oracio Navarro Chávez



Dr. José Alejandro Díaz Méndez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



Dr. Gonzalo Isaac Duchen Sanchez

S. E. R
SECRETARÍA DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN
SEPI-ESIME-CULHUACAN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México Distrito Federal el día 12 del mes de noviembre del año 2010, el (la) que suscribe Pedro Alfaro Calderón alumno (a) del Programa de Doctorado en Comunicaciones y Electrónica con número de registro B051387, 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 “Emisión y absorción de ondas electromagnéticas en nanoestructuras de Silicio y Germanio”, 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 palfaro@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

PEDRO ALFARO CALDERÓN

Nombre y firma

Agradecimientos

*A la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) y al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) del Instituto Politécnico Nacional, por el apoyo económico brindado durante el desarrollo de esta tesis, por parte de los proyectos de investigación con registro **20070455**, **20080929** y **20090652**.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la **Beca de Estudios** proporcionada para la realización de mis estudios de doctorado.*

*Al **CONACyT** por la **Beca Tesis** para la culminación de este trabajo de tesis otorgada a través del proyecto de investigación **25231-F**.*

A Dios por el aliento de vida que me ha otorgado y por encontrarse a mi lado en cada momento.

A mis **PADRES** por ser los pilares de mi desarrollo personal y profesional, forjarme el carácter necesario para seguir adelante, enseñarme el difícil camino de la vida, sus regaños, cariños y experiencias transmitidas y ser para mí los mejores padres y por que sin su ayuda no sería la persona que ahora soy.

A mis hermanas Susana y Fabiola que han compartido tantos momentos a mí lado, por formar parte importante de mi vida y en especial por todo el apoyo que me han dado.

Al **INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL** que me ha proporcionado los pilares de mi educación profesional durante mis estudios de Bachillerato Licenciatura y Doctorado.

A la **E.S.I.M.E. Culhuacan** por brindarme un espacio dentro de sus aulas, laboratorios y cubículos en donde he adquirido gran cantidad de conocimiento que día a día me ayuda a crecer como profesionista.

Al Dr. Miguel Cruz Irisson por el constante apoyo, preocupación, regaños y paciencia que ha tenido conmigo, por los consejos que me ha proporcionado y por compartir sus conocimientos académicos, personales y profesionales.

Al Dr. Chumin Wang y su equipo de trabajo por las mediciones experimentales proporcionadas para la realización de este trabajo de tesis.

A mi novia Ariadna Valverde, quien me ha enseñado que aun existen personas honestas e integras, que con su ejemplo me ha enseñado que cada momento que vivimos es mejor si se comparte con los demás, por el tiempo que hemos pasado juntos y el apoyo incondicional que me ha dado.

A los miembros del **GIN** (Grupo de Investigación en Nanociencia): Álvaro Miranda, por los momentos que hemos vivido juntos a lo largo de los estudios de posgrado, por ser muy buen amigo y cómplice de aventuras, David Guzmán compañero y amigo de quien he aprendido que la vida sigue siendo bella y divertida, Ulises Corona, que a pesar de nuestras diferencias compartimos grandes momentos cuando formo parte de este grupo de amigos, Fernando Serrano por sus constructivas pláticas y discusiones, José Luis, Marbella, Alejandro y Jorge por ser amigos y compañeros de los que escasean, y al Dr. Eliel Carvajal por los consejos que atinadamente me ha dado.

A mis compañeros y profesores especialmente a las maestras María Helideé Castillo Peralta, Lourdes Beltrán Lara, Rosa María Velázquez, María del Refugio Armenta Ortiz y a los maestros Francisco Rodríguez Neyra, Andrés Raúl López y Rodríguez que han sido parte importante en mi formación académica, personal y profesional.

A todo el personal de Biblioteca de la UNAM y del IPN por ayudarme en la recopilación de información para la realización de este trabajo.

Al los directores de la ESIME Culhuacan Fermín Valencia Figueroa y Ernesto Mercado Escutia por el apoyo proporcionado durante mi estadía en el plantel.

A todos mis familiares que de forma indirecta me apoyaron en cada paso que he dado, en especial a mis abuelos vivos y finados ya que sus consejos y experiencias me ayudaron en muchos aspectos de mi vida.

Finalmente a mis amigos y compañeros de aventuras, Norberto, Pedro, Claudio, Janet, Ricardo, Diana, Guillermo, Amadeo, Aide, Carmen, Mariana, por su apoyo y paciencia.

RESUMEN

Durante los últimos años el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología se ha incrementado, gracias a innumerables investigaciones que tratan de explicar el origen de fenómenos físicos de los cuales no se tenía conocimiento. En este contexto, los materiales nanoestructurados ofrecen nuevas características y propiedades que anteriormente no se habían descubierto, mismas que abarcan estudios sobre conductividad térmica, transporte electrónico, redes vibracionales, fotoluminiscencia entre otros. Por otro lado, la creciente necesidad humana de contar con herramientas tecnológicas que puedan proporcionar una mejor calidad de vida, hace que sea posible llevar a cabo dichos estudios y aplicar los conocimientos obtenidos en el desarrollo de nuevas tecnologías, como dispositivos sólidos luminiscentes, celdas solares más eficientes, sensores bioquímicos, filtros solares, por mencionar algunos.

Los materiales nanoestructurados como nanoalambres, estructuras porosas, nanotubos, puntos cuánticos, películas delgadas, entre otros; han saltado al interés de científicos que actualmente desarrollan investigaciones, enfocadas a entender cuáles son las causas que hacen posible que se presenten nuevas propiedades en elementos en los cuales anteriormente era difícil imaginárselas. En el campo de la electrónica y las comunicaciones los semiconductores juegan un papel fundamental, en particular el Silicio y Germanio nanoestructurados que ofrecen diversas propiedades prometiendo un cambio en el desarrollo de tecnologías futuras.

Este trabajo de tesis forma parte de una investigación teórica que busca ayudar a esclarecer el origen de la luminiscencia en nanoalambres y estructuras porosas de Silicio y Germanio, por medio del estudio de las propiedades fonónicas (vibracionales) durante la absorción y emisión de ondas electromagnéticas en dichos materiales.

Se utilizó el análisis de la estructura de bandas fonónicas ya que proporciona información sobre los procesos vibracionales ópticos y acústicos dentro de las nanoestructuras y el modelado del espectro Raman que asociado a excitaciones vibracionales durante la emisión y absorción de una onda electromagnética (luz) permite obtener información sobre el tipo de estructura, el tamaño y la amorficidad que presentan.

Utilizando del modelo de Born para potenciales interatómicos, el modelo de superceldas y las funciones de Green de desplazamiento, se realizó el modelado de la estructura de bandas fonónicas y espectro Raman de nanoalambres y estructuras porosas de Silicio y Germanio, como medio para ayudar a esclarecer el origen de la luminiscencia en dichos materiales.

Los resultados obtenidos de este trabajo, se compararon con datos experimentales obtenidos por otros grupos de investigación, encontrando que los resultados derivados del modelo propuesto en esta tesis, para el cálculo de la estructura de bandas fonónicas y espectro Raman, son cuantitativamente aceptables con los datos experimentales.

ABSTRACT

In recent years the nanoscience and nanotechnology development has increased thanks to actual investigations that seek to explain the origin of physical phenomena. In this context, nanostructured materials offer new features and properties that had previously not been discovered, these studies covering thermal conductivity, electron transport, vibrational networks, photoluminescence and others. On the other hand, the increasing human need for technological tools that can provide a better quality of life, makes possible to carry out these studies and apply the obtained knowledge in the development of new technologies such as solid luminescent devices, more efficient solar cells, biochemical sensors, sunscreens.

Nanostructured materials such as nanowires, porous structures, nanotubes, quantum dots, thin films, among others, have awakened the interest of scientists which currently conducting researches works to understanding the causes that make possible the presence of new properties which previously was difficult to imagine. In the electronics and communications field semiconductors play a key role, in particular Silicon and Germanium nanostructures because offers interesting properties that promise a significant change in the development of future technologies.

This thesis work is a theoretical part research that seeks to help in the clarification of the origin of luminescence in Silicon and Germanium nanowires and porous structures, studying phononic properties (vibrational) during electromagnetic absorption and emission phenomenon in such materials.

In this analysis was used the phononic band structure because it provides information of optical and acoustic vibrational processes in nanostructures, and modeling Raman spectrum associated with vibrational excitation during emission and absorption of electromagnetic wave (light) leads to obtain information about structure, size and amorphous contribution in the structure.

Using Born model for interatomic potentials, the supercell model and displacement Green's functions to modeling of the phononic band structure and Raman spectrum of Silicon and Germanium nanowires and porous structures, this thesis try to clarify the origin of luminescence in these materials.

Results of this study were compared with experimental data obtained by other research groups, founding that results from the model proposed to calculate the phononic band structure and Raman spectrum in this thesis, are quantitative acceptable with experimental data.

Los resultados de las investigaciones realizadas durante el doctorado, han sido publicados en los siguientes artículos arbitrados e indizados en el Journal Citation Reports:

1. P. Alfaro, A. Miranda, A. E. Ramos and M. Cruz-Irisson,
“Hydrogenated Ge Nanocrystals: Band Gap Evolution with Increasing Size”,
Brazilian Journal of Physics, **36**, 2A (2006)
2. P. Alfaro, M. Cruz-Irisson, C. Wang,
“The one Phonon Raman Spectrum of Silicon Nanostructures”,
IEEE Transactions of Nanotechnology, **5**, 466 (2006)
3. P. Alfaro, M. Cruz-Irisson, C. Wang,
“Vibrational states in low-dimensional structures: An application to silicon quantum wires”,
Microelectronics Journal, **39**, 472 (2008)
4. P. Alfaro, M. Cruz-Irisson, C. Wang,
“Theory of Raman Scattering by Phonons in Germanium Nanostructures”,
Nanoscale Research Letters, **3**, 55 (2008)
5. P. Alfaro, R. Cisneros, M. Bizarro, M. Cruz-Irisson, C. Wang,
“Raman Scattering by Confined Optical Phonons in Si and Ge Nanostructures”,
Nanoscale, En prensa, DOI: 10.1039/CONR00623H (2010)

Índice.

Introducción	1
Objetivo.....	4
1 Fundamentos	5
1.1 Introducción	7
1.2 Vibraciones en cristales	8
1.2.1 Cadena Lineal Monoatómica.	8
1.2.2 Cadena Lineal Diatómica.....	10
1.2.3 Generalización en tres dimensiones.....	13
1.3 Espectroscopia Raman.....	17
2 Nanoestructuras de Silicio y Germanio.....	23
2.1 Introducción	25
2.2 Silicio y Germanio Cristalinos.....	26
2.3 Silicio y Germanio Porosos.....	26
2.3.1 Síntesis y caracterización de Silicio y Germanio Poroso.	28
2.4 Nanoalambres de Silicio y Germanio.....	30
2.4.1 Síntesis y caracterización de Nanoalambres de Silicio y Germanio.....	32
2.4.1.1 Vapor-liquido-sólido.....	32
2.4.1.2 Ablación láser	32
2.4.1.3 Deposición de vapor químico.....	33
2.5 Luminiscencia en Nanoestructuras de Silicio y Germanio.....	33
2.6 Modelo de Keating.....	39
2.7 Modelo de confinamiento de fonones	42

3	Modelo y Resultados.....	53
3.1	Introducción	55
3.2	Modelos de superceldas	56
3.2.1	Estructuras Porosas.....	57
3.2.2	Nanoalambres.....	60
3.3	Modelado de Born	62
3.4	Respuesta Raman.....	66
3.5	Resultados.....	67
3.5.1	Silicio	67
3.5.2	Germanio	73
3.5.3	Silicio vs Germanio	80
3.5.4	Asimetría	92
	Conclusiones	95
	Apéndice A: Teoría clásica del efecto Raman	97
	Apéndice B: Teoría cuántica Raman	101
	Apéndice C: Modelo de Polarizabilidad local de enlaces	109
	Apéndice D: Zona de Brillouin.....	115
	Apéndice E: Artículo Publicados	123
	Referencias.....	149

Índice de figuras.

Figura 1.1	Cadena lineal monoatómica	8
Figura 1.2	Curvas de dispersión fonónicas para el caso de una cadena lineal monoatómica	10
Figura 1.3	Cadena lineal diatómica	10
Figura 1.4	Curvas de dispersión fonónicas para el caso de una cadena lineal diatómica	12
Figura 1.5	Curvas de dispersión fonónicas para una red tridimensional	15
Figura 1.6	Dispersión de luz por un momento dipolar inducido debido a una onda incidente [29]	17
Figura 1.7	Longitudes de onda de diversas ondas electromagnéticas	18
Figura 1.8	Representación del fenómeno de dispersión	19
Figura 1.9	Representación de líneas Stokes y anti-Stokes [33]	20
Figura 1.10	. Diferencia de intensidades de líneas Stokes y anti-Stokes, dependientes de la temperatura	21
Figura 1.11	(a) Diagrama esquemático de un sistema de espectrometría Raman [34], (b) Fotografía de laboratorio de espectrometría Raman [35]	22
Figura 2.1	Representación esquemática de la recombinación electrón-hueco para el caso de un semiconductor de (a) brecha directa y (b) brecha indirecta	26

Figura 2.2	Imágenes SEM de Silicio poroso con morfologías y tamaño diferentes obtenidos por medio de ataque electroquímico. Los poros de la muestra A no son distinguibles en la actual escala y en cambio los macroporos de las muestras B-H son perfectamente distinguibles, por otro lado el diámetro de los poro, la forma y el espesor también son diferentes. La escala en todas las imágenes es aproximadamente de 5 micrones [37].....	27
Figura 2.3	Esquemas básicos utilizados para la preparación de Silicio Poroso	28
Figura 2.4	Silicio poroso producido por medio de ataque químico	29
Figura 2.5	Germanio poroso, producido mediante ataque químico [42]	29
Figura 2.6	a) Sección transversal de poros de Germanio, b) paredes entre poros cercanos [42]	30
Figura 2.7	Nanoalambres de Silicio producidos mediante deposición de vapor químico [48, 49].....	31
Figura 2.8	Nanoalambre de Germanio fabricados a base de catálisis metálica asistida por el método de vapor-liquido-solido [50]	31
Figura 2.9	Dispositivos optoelectrónicos a base de materiales porosos [39]	34
Figura 2.10	Comparación de espectros Raman de Ge poroso y cristalino [68].....	35
Figura 2.11	Respuesta Raman de Ge poroso experimental y teórico [69].....	36
Figura 2.12	Comparación de respuesta Raman de nanoestructuras de Ge [69].....	36
Figura 2.13	Corrimiento de picos Raman de nanoestructuras de Si [70].....	37
Figura 2.14	Comparación entre Silicio cristalino y nanoalambres de Silicio [71].....	38

Figura 2.15	Representación esquemática de los enlaces de un átomo (círculo vacío) con sus cuatro vecinos más cercanos (círculos negros) en la estructura del Diamante, tomada de ref. [74]	40
Figura 2.16	Bandas Fonónicas del Silicio calculadas con el modelo de Keating (línea continua) [76], en comparación con datos obtenidos de dispersión de neutrones (círculos y cuadrados) [76]	41
Figura 2.17	Respuesta Raman medida y calculada de un microcristal de Silicio, la línea punteada representa la frecuencia del caso cristalino [72]	43
Figura 2.18	Gráfica comparativa de respuesta Raman de Si Nw , (a) muestra experimental "a" (línea continua) y calculado (puntos) (b) muestra experimental "b" (línea continua) y calculado (puntos) [78].....	44
Figura 2.19	Corrimiento de (A) picos Raman y (B) FWHM en función del diámetro [79]	45
Figura 2.20	(A)Evolución del espectro Raman de nanoalambres de Si excitados a una potencia de laser de 3 mW (B) Comparación del espectro Raman de nanoalambres de Si y Silicio cristalino medidos a una potencia de laser de 0.02 mW con longitudes de onda de 514, 633 y 785 nm [79].....	46
Figura 2.21	Ajustes de muestras experimentales de Germanio [80]	47
Figura 2.22	Corrimiento de picos Raman experimentales contra modelo teórico [80]	48
Figura 2.23	Corrimiento de picos Raman experimentales y ajustados de Ge [81].....	49
Figura 2.24	Comparación de respuestas Raman experimentales y ajustados de Ge [81]	49
Figura 2.25	Espectro Raman Stokes y anti-Stokes de nanoalambres de Silicio medidos con dos potencias de laser diferentes las líneas sin distorsión son resultados calculados [82]	50

Figura 3.1	Celda de 8 átomos	56
Figura 3.2	Supercelda de 32 átomos	57
Figura 3.3	Supercelda de 128 átomos	57
Figura 3.4	Celda de 8 átomos	58
Figura 3.5	Celda de 8 átomos con poro en el átomo 8	58
Figura 3.6	Celda de 32 átomos	59
Figura 3.7	Celda de 32 átomos con poro en los átomos 29, 30, 31, 32	59
Figura 3.8	Estructura porosa a partir de una supercelda de 32 átomos, el poro fue hecho removiendo columnas de átomos en la dirección (0 0 1)	60
Figura 3.9	Nanoalambre de 8 átomos (a) vista en tres dimensiones (b) vista en el plano x, y	61
Figura 3.10	Nanoalambre de 32 átomos (a) proyección en el plano x, y, (b) estructura en tres dimensiones	62
Figura 3.11	Representación de dos átomos (i, j) paralelos al eje z	63
Figura 3.12	Posiciones de los cuatro vecinos cercanos alrededor del átomo central	64
Figura 3.13	Representación de las matrices de interacción en una celda primitiva correspondiente a la celda unitaria fcc del diamante.....	65

Figura 3.14	Representación de una supercelda de Silicio de ocho átomos	66
Figura 3.15	(a) Bandas de dispersión fonónicas comparadas con datos experimentales [90], L Γ y X son puntos de alta simetría de la red fcc, (b) Respuesta Raman para el c-Si [91]	68
Figura 3.16	Bandas de dispersión y espectro Raman de P-Si (8-1 átomos) [92]	69
Figura 3.17	Bandas de dispersión y espectro Raman de P-Si (32-4 átomos) [92]	69
Figura 3.18	Corrimiento Raman de los picos de más alta energía para una celda de 648 átomos de Silicio Poroso	70
Figura 3.19	Representación de un nanoalambre de 8 átomos con condiciones periódicas en la dirección del eje z y condiciones de frontera libres en los ejes x – y [91]	71
Figura 3.20	Representación en el plano de un nanoalambre de 392 átomos [91]	72
Figura 3.21	Espectro Raman teórico de un nanoalambre de Silicio (línea continua roja) [90], comparado con medidas experimentales [94] de espectroscopia Raman (círculos azules)	73
Figura 3.22	(a) Bandas de dispersión fonónicas (resultados de esta tesis) comparadas con datos experimentales [94, 95], (b) Respuesta Raman calculada para el Germanio Cristalino	74
Figura 3.23	Bandas de dispersión y espectro Raman de P-Ge (8-1 átomos).....	75
Figura 3.24	Bandas de dispersión y espectro Raman de P-Ge (32-4 átomos).....	75
Figura 3.25.	Corrimiento Raman de los picos de más alta energía para una celda de 648 átomos de Germanio Poroso.....	76
Figura 3.26.	Representación de poros cuadrados vista en el plano x – y	76

Figura 3.27	Variación de los picos Raman en función de la porosidad [94].....	77
Figura 3.28	Pico Raman principal para P-Ge [94]	77
Figura 3.29	Respuesta Raman en función de la porosidad [94].....	78
Figura 3.30	$\Delta\omega$ en función de la inversa de la distancia parcial de confinamiento [94]	78
Figura 3.31	Corrimiento Raman para nanoalambres de Ge, se graficó ω_R respecto del diámetro (L) con forma cuadrada (cuadrados rojos), rombo (rombo abierto), y octogonal (círculos abiertos), en comparación con los datos experimentales (cuadrados sólidos) obtenidos de [80]	79
Figura 3.32	Representación en el plano x, y de nanoalambres cuadrados, rombos y octagonales	79
Figura 3.33	Respuesta Raman de un nanoalambre de Ge con L = 2,11 nm (línea continua) en comparación con los datos experimentales (círculos abiertos) [81].....	80
Figura 3.34	Corrimiento Raman de los picos de más alta energía para una celda de 648 átomos de Silicio y Germanio Poroso (poros rombos).....	81
Figura 3.35	Morfología de poros en forma de rombos [94]	81
Figura 3.36	Corrimiento Raman de los picos de más alta energía para una celda de 648 átomos de Silicio y Germanio Poroso (nanoalambres cuadrados) [96].....	82
Figura 3.37	Corrimiento de $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_R$ en función de la inversa de la distancia de cuasi-confinamiento, siendo $\omega_0 = \omega_{Si}$ o ω_{Ge} [96]	83

Figura 3.38	Variación de los picos de frecuencia más alta (ω_R) en función de la porosidad para poros cuadrados de Si (cuadrados abiertos naranjas) y Ge (cuadrados abiertos verdes), dentro, vista en el plano x-y de una supercelda porosa [96]	86
Figura 3.39	Gráfica de $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_R$ en función de la inversa de la porosidad, siendo $\omega_0 = \omega_{Si} \circ \omega_{Ge}$, la imagen dentro muestra la representación en el plano x-y de una supercelda porosa [96]	87
Figura 3.40	Variación normalizada de los picos de frecuencia más alta (ω_R / ω_0) en función de la porosidad para poros cuadrados de Si (cuadrados abiertos naranjas) y Ge (cuadrados abiertos verdes) y ω_R / ω_0 en función de la distancia de confinamiento (d) para nanoalambres de Si (cuadrados anaranjados) y Ge (cuadrados verdes a medio llenar) [96]	88
Figura 3.41	Espectro Raman de las muestras II (triángulos abiertos en cian) y IV (círculos abiertos violetas) comparados con c-Si (esferas anaranjadas) [96]	89
Figura 3.42	Posición de los picos de espectro Raman del c-Si y de las muestras I a IV de Silicio poroso y (círculos azules) en comparación con el valor de los picos de Silicio Poroso obtenidos por el método teórico propuesto (cuadrados anaranjados). El recuadro muestra el espectro Raman obtenido de la muestra III (círculos azules) comparado con el obtenido con el modelo microscópico presentado (círculos naranja) [96]	90
Figura 3.43	Espectro Raman de la muestra III (círculos abiertos azules) en comparación con resultados teóricos (cuadrados abiertos naranjas) [96]	91
Figura 3.44	Grafica de evolución del tercer momento para el Silicio poroso de una supercelda de 128-72 átomos, (A) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E)$, (B) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E) \times 3$, (C) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E) \times 5$, (D) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E) \times 7$, (E) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E) \times 9$	92
Figura D1	Representación de los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de una red cúbica centrada en las caras	117
Figura D2	Representación de los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de una red cúbica simple	118

Figura D3	Representación de una red tetraédrica	119
Figura D4	Vectores primitivos de una red tetraédrica.	120
Figura D5	Representación de los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de una red tetraédrica.....	120

Índice de tablas.

Tabla 2.1	Tabla comparativa de nanoalambres de Silicio [73].	39
Tabla 2.2	Parámetros utilizados al aplicar el modelo de Keating [75].	41
Tabla 2.3	Tabla comparativa de Nanoestructuras de Silicio [78].....	44
Tabla 2.4	Tabla comparativa de nanoalambres de Ge [81].	50
Tabla 3.1	Dimensiones para construcción de superceldas	57
Tabla 3.2	Tabla comparativa de porosidades para diversas superceldas	60
Tabla 3.3	Distancia y valores picos Raman de nanoalambres cuadrados [96].....	83
Tabla 3.4	Descripción y picos Raman de poros rombos en una supercelda de 648 átomos [96].	85
Tabla 3.5	Descripción y picos Raman de poros cuadrados en una supercelda de 648 átomos [96].	85

Tabla 3.6	Condiciones preparación y propiedades estructurales de muestras de Silicio Poroso [96].	89
Tabla D1	Definición de puntos de alta simetría de una red cúbica simple	118
Tabla D2	Definición de puntos de alta simetría de una red cúbica simple	119
Tabla D3	Definición de puntos de alta simetría de una red tetraédrica.	121

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años los semiconductores de baja dimensión a escala nanométrica han desencadenado notable interés científico y tecnológico debido a las propiedades de fotoluminiscencia que presentan, hecho que ha motivado una gran cantidad de investigaciones experimentales y teóricas [1], [2] debido a que presentan potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [3-6]. Recientemente se ha investigado el desarrollo de diodos basados en este tipo de materiales [7], o la interconexión de nanocircuitos mediante nanoalambres, y en medicina, el desarrollo de sensores bioquímicos, también se reportan aplicaciones como filtros, o capas antireflejantes [8, 9] y propuestas como la creación de memorias basadas en nanoestructuras de Silicio, [10, 11]. Por otro lado y en particular, los alambres cuánticos de Silicio y Germanio podrían ser utilizados como bloques de construcción para nanodispositivos utilizados en microelectrónica [12], también se pueden incorporar islas de Ge en celdas solares basadas en Si para obtener una absorción de luz más eficiente. Nanoestructuras de Germanio poroso [13–15] y nanoalambres de Ge [16] han sido producidos con el fin conducir a una mejora en la eficiencia cuántica [17] de la estructura de una celda solar.

Recientemente, se han hecho esfuerzos para fabricar estructuras cuánticas de Silicio o Germanio, en los cuales la transición óptica indirecta en la brecha de energía tiene una eficiencia radiactiva que está limitada a un valor muy pequeño. Sin embargo se espera que el comportamiento fonónico en nanoestructuras de Silicio o Germanio sea significativamente diferente al caso cristalino, esto debido al confinamiento cuántico que ha sido propuesto como principal responsable de la luminiscencia visible de estos materiales.

Por otro lado una capa uniforme de Silicio o Germanio Poroso puede ser obtenida a partir de un sustrato cristalino cuando es anodizado en una solución de ácido fluorhídrico, esta capa porosa consta de un esqueleto de Silicio o Germanio cuyo espesor típico es de orden nanométrico. El tamaño, morfología y distribución de los poros varían de acuerdo con las condiciones de preparación de las muestras, dicha observación fue realizada en 1990 por Canham [5].

El Silicio (Si) es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y hoy en día es la base de la microelectrónica. En contraste, el Germanio (Ge) tiene una constante dieléctrica y una movilidad electrón-hueco mayor que el Si, lo que sugiere una ventaja para transistores de alto rendimiento con longitudes a escala nanométrica y es especialmente adecuado para aplicaciones en cristales fotónicos, además en Germanio el valor de la brecha directa ($E_0 \approx 0.9$ eV) es cercano al de brecha indirecta ($E_g \approx 0.76$ eV), por lo cual se considera que los efectos de confinamiento cuántico aparecerán más pronunciados en Germanio que en Silicio.

Sin embargo, estos dos semiconductores tienen brecha electrónica indirecta, es decir, la recombinación electrón-hueco sólo es posible mediante emisión o absorción de fonones, debido a que la diferencia del vector de onda entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia debe ser compensada. Esta desventaja parece ser superada en contraparte por las nanoestructuras [18], dado que uno de los medios más eficaces para convertir una transición óptica indirecta en una directa es formar una estructura de superceldas en la cual el tamaño de la zona de Brillouin sea reducido y el mínimo de la banda de conducción se traslade hacia el punto Γ , dando como resultado un material de brecha directa [19]. Por ejemplo, fotoluminiscencia a temperatura ambiente en el rango visible ha sido observada en Silicio poroso (P-Si)[5] y recientemente en Germanio poroso (P-Ge)[20]. En general, los materiales nanoestructurados presentan dos características inusuales: (1) un alto porcentaje de superficie por unidad de volumen, lo que podría aplicarse en potentes catalizadores químicos, o bien, en sensores biológicos y de gas ultrasensibles; (2) una reducción significativa del tamaño del sistema, llegando a escalas nanométricas y también los niveles de energía de las excitaciones más elementales se vuelven suficientemente discretos para ser medidos en escala macroscópica. Takeoka y sus colaboradores [21] observaron que la fotoluminiscencia en semiconductores con brechas indirectas depende del tamaño de las nanoestructuras, es decir, dicho comportamiento es compatible con el modelo de confinamiento cuántico.

Por otra parte, los niveles de energía localizados en la superficie de las nanoestructuras de Si y Ge durante la fotoluminiscencia, han sido señalados por varios autores [22, 23] como factores de gran importancia que influyen en la emisión óptica de dichos materiales. Es importante clarificar teóricamente las propiedades electrónicas intrínsecas de estas estructuras confinadas cuánticamente y la comparación de los resultados teóricos con datos experimentales, arrojará nuevos puntos de vista sobre el mecanismo de luminiscencia.

La comunidad científica ha dedicado un gran esfuerzo para comprender los mecanismos de formación de los poros y el origen de su luminiscencia. Sin embargo, se ha prestado poca atención al estudio de las excitaciones elementales en P-Si. Por ejemplo los efectos de la topología de poros en el comportamiento fonónico aún no están claros además la reducción de tamaño a escala nanométrica puede modificar drásticamente el comportamiento electrónico, fonónico y fotónico de los semiconductores.

Entre una amplia lista de métodos de caracterización óptica, la espectroscopia Raman es una técnica no destructiva sensible a posibles fluctuaciones y arreglos atómicos del cristal, usada para estudiar las excitaciones elementales en los sólidos y determinar el tipo de estructura, tamaño, simetría y morfología de las nanopartículas. [24-26], así como los efectos de superficie en estructuras porosas. Por ejemplo, la forma del espectro Raman puede dar información útil sobre la cristalinidad, amorficidad, y las dimensiones de una nanoestructura.

La dispersión Raman de los sólidos es un proceso complejo, en el que un fotón incidente es absorbido por un electrón durante una transición interbanda y algunos de estos electrones excitados puede emitir o absorber un fonón antes de su regreso a la banda de valencia; emitir un fotón con una energía menor o mayor que la incidente, corresponde a dispersiones Stokes y anti-Stokes respectivamente. En realidad, uno puede renormalizar las coordenadas del electrón y visualizar la espectroscopia Raman como una dispersión de fotones al emitir o absorber fonones,[27] dado que el vector de onda de los fotones en el intervalo visible ($\sim 1/5000 \text{ \AA}^{-1}$) es mucho menor que para los fonones en la primera zona Brillouin ($\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$) y la ley de conservación del momento sólo permite la participación de fonones ópticos cerca del centro de la zona, debido a que los fonones acústicos en la misma región tienen energías casi nulas, siendo menores a 1 cm^{-1} .

En este contexto, la tesis se organizó como sigue:

En el capítulo 1 se brinda una introducción a los fundamentos esenciales para el estudio de las propiedades vibracionales en cristales periódicos seguido de una breve explicación sobre espectroscopia Raman y los modelos clásico y cuántico que describen dicho efecto.

El capítulo 2 se enfoca a dar una breve reseña sobre el Si y el Ge en forma cristalina, dar un panorama general sobre la síntesis y caracterización de nanoestructuras (en nuestro caso poros y alambres), por último se presenta una discusión derivada de varios estudios realizados por otros investigadores en las cuales utilizan otro tipo de modelos para analizar las propiedades vibraciones y estructurales del Si y Ge nanoestructurados.

Finalmente el capítulo 3 está dedicado a explicar los modelos utilizados para el cálculo de bandas de dispersión y respuesta Raman de las nanoestructuras analizadas, por otro lado se da una discusión de los resultados obtenidos de este trabajo y se presentan las conclusiones.

OBJETIVO

En general el objetivo de este trabajo de tesis es:

Contribuir al esclarecimiento del origen de la fotoluminiscencia en dos de las nanoestructuras semiconductoras de mayor importancia en el campo de las comunicaciones y la electrónica: el Silicio (Si) y el Germanio (Ge), mediante el estudio de los modos de vibración ópticos y la dispersión Raman.

En particular, se busca:

- Establecer un modelo de nanoestructuras de Si y Ge que permita estudiar el efecto del confinamiento de los modos de vibraciones (fonones) en la dispersión Raman
- Aplicar un potencial inter-atómico que describa correctamente la estructura de bandas fonónica para los modos ópticos con el fin de simular la respuesta Raman en Si y Ge porosos, así como en nanoalambres de los mismos semiconductores.
- Realizar un estudio comparativo de los cálculos obtenidos, a través del modelado y simulación de la espectroscopia Raman, con las mediciones experimentales realizadas por diversos grupos de investigación.

CAPÍTULO 1

Fundamentos



1.1. Introducción

Contar con los fundamentos necesarios que otorguen un panorama general sobre los efectos de absorción y emisión de ondas electromagnéticas es esencial, para poder entender el fenómeno de emisión de luz en nanoestructuras de Si y Ge. En este trabajo nos enfocamos en el estudio de los efectos vibracionales de sólidos periódicos con estructura cristalina tipo Zinc-Blenda; la finalidad de este capítulo es proporcionar los conceptos y herramientas necesarios que nos ayudaran a entender y a analizar el comportamiento vibracional del Si y Ge nanoestructurados.

Para estudiar los efectos de vibraciones en nanoestructuras, utilizamos el cálculo de bandas de dispersión fonónicas y el cálculo de espectro Raman; estas herramientas tienen como base: respecto de la teoría clásica el modelo de resortes en cadenas lineales y en la teoría cuántica el uso de la teoría de perturbaciones, mismas que se presentan en este capítulo.

Para obtener bandas de dispersión fonónicas en materiales periódicos, es necesario adentrarse en el estudio de las vibraciones de cadenas lineales, primero en una sola dimensión para el caso de cadenas monoatómicas y diatómicas, posteriormente presentamos su generalización en tres dimensiones, esta estructura de bandas nos proporciona información relacionada a la frecuencia de oscilación con la cual nuestro sistema absorbe o emite ondas electromagnéticas.

Si analizamos nuestras nanoestructuras utilizando el cálculo de la respuesta Raman, debemos conocer sus principales características, primero su desarrollo clásico y posteriormente su análogo en la teoría cuántica, con la espectroscopia Raman podemos determinar características esenciales de una nanoestructura, por ejemplo, el tamaño de un alambre, el tipo de elemento que se estudia y también proporciona información sobre la amorficidad de una nanoestructura, es por todo esto que juega un papel fundamental en este trabajo.

1.2 Vibraciones en cristales

En un sólido, los átomos a cualquier temperatura, incluso a 0°K, realizan vibraciones alrededor de su posición de equilibrio promedio, también los átomos están fuertemente enlazados y la excitación de las vibraciones se trasmite a los átomos más próximos, estos a su vez, la comunican a sus vecinos y así sucesivamente. Este proceso es semejante al de propagación de las ondas sonoras en los sólidos. Todas las vibraciones posibles de los átomos fuertemente enlazados entre sí, podemos representarlas como un conjunto de ondas elásticas de distinta longitud que interactúan y se propagan en todo el cristal. Los desarrollos correspondientes a cadenas lineales pueden encontrarse en la referencia [28].

Si la energía vibratoria de una red se cuantiza, el cuanto de energía obtenido es llamado fonón en analogía con el fotón de una onda electromagnética, por lo tanto en las ondas elásticas que interactúan dentro de la estructura de los cristales, intervienen los fonones.

Las vibraciones de los átomos de la red cristalina están ligadas a muchos fenómenos físicos como: capacidad calorífica, conductibilidad térmica y eléctrica, dilatación, luminiscencia, entre otros, que en los sólidos es común encontrarlos. Este trabajo se centra en el estudio de los cuantos de vibración de nanoestructuras de Si y Ge, analizando este fenómeno desde dos puntos de vista, (1) mediante el cálculo de las bandas de dispersión fonónicas y (2) obteniendo de forma teórica el espectro Raman de estructuras Porosas y nanoalambres de Si y Ge.

1.2.1 Cadena lineal Monoatómica

Consideremos una cadena de n átomos iguales de masa M a una distancia interatómica a ; que pueden desplazarse a lo largo de una recta (fig. 1.1).

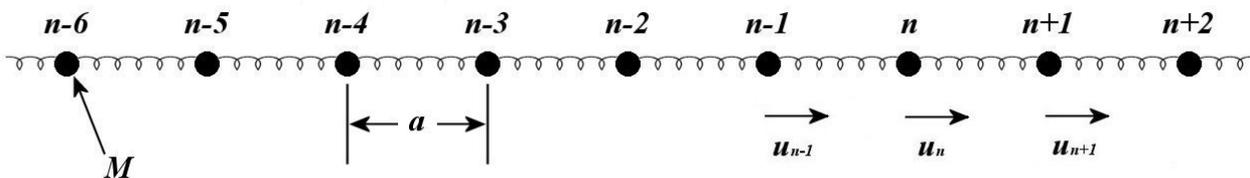


Figura 1.1. Cadena lineal monoatómica.

La ecuación de equilibrio toma en este caso una forma simple. Tomando en cuenta que las fuerzas de interacción entre los átomos son cuasielásticas, tenemos que sobre el n-ésimo átomo actúa la fuerza resultante:

$$\begin{aligned} F_n &= \beta(u_{n+1}-u_n) - \beta(u_n-u_{n-1}) , \dots\dots\dots(1.1) \\ &= \beta(u_{n+1}+u_{n-1} - 2u_n) \end{aligned}$$

donde β es una constante de fuerza relacionada con la constante de elasticidad por la expresión $C = \beta a$. Una vez determinada la fuerza F_n se escribe la ecuación de movimiento de la siguiente forma:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) , \dots\dots\dots(1.2)$$

ahora procederemos a encontrar los modos normales de vibración; es decir, los movimientos que con el tiempo hacen que los átomos vibren a una misma frecuencia ω . Así encontraremos una ecuación de la forma:

$$u_n = A e^{i(\omega t - k n a)} , \dots\dots\dots(1.3)$$

en donde A determina el desplazamiento del átomo con $n=0$ en el instante $t=0$; $k = 2\pi / \lambda$ es el número de onda; ω la frecuencia angular del modo de vibración. Como se puede observar en la ecuación 1.3, la forma del modo normal se determina dando el desplazamiento del único átomo con $n = 0$. Debido a que se debe representar el coeficiente k del exponente como la coordenada x del n-ésimo átomo de la cadena, tenemos que

$$\begin{aligned} u_{n+1} &= A e^{i[\omega t - k(n+1)a]} \\ u_{n-1} &= A e^{i[\omega t - k(n-1)a]} , \dots\dots\dots(1.4) \end{aligned}$$

con las ecuaciones anteriores, es posible obtener la ecuación dinámica (una ecuación de eigenvalores) del sistema:

$$\omega^2 A = \frac{2\beta}{M} (1 - \cos ka) A \equiv DA , \dots\dots\dots(1.5)$$

donde D es la matriz dinámica y en este caso es una matriz de (1 x 1). Para una solución no trivial ($A \neq 0$) la ecuación anterior estará dada por:

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\beta}{M}} |\text{sen } ka/2| , \dots\dots\dots(1.6)$$

podemos observar claramente en la figura 1.2 que (a) las curvas de dispersión muestran simetría translacional en el espacio q : $\omega(\mathbf{k} + G_n) = \omega(\mathbf{k})$, donde $G_n = \pm 2n\pi/a$, es la magnitud del vector de onda en la red recíproca de la cadena y (b) $\omega(\mathbf{k})$ es una función simétrica entre k y $-k$.

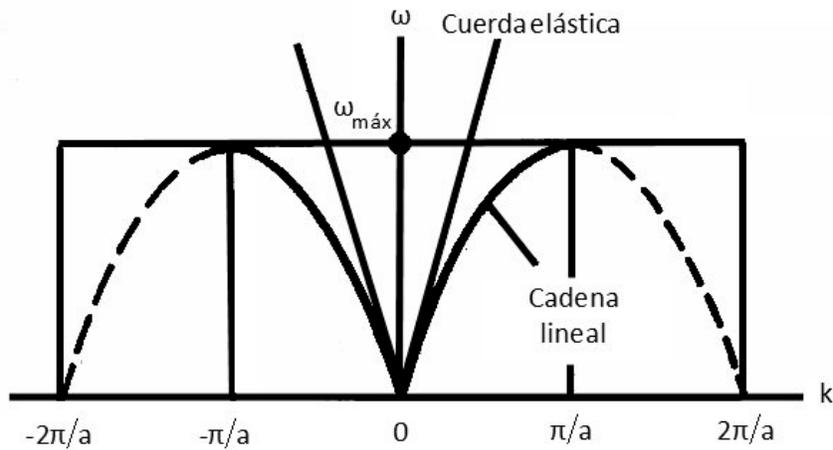


Figura 1.2. Curvas de dispersión fonónicas para el caso de una cadena lineal monoatómica.

1.2.2 Cadena lineal Diatómica

Sea una red en la que los átomos de dos especies están dispuestos en forma alternada y cada átomo está separado de los dos átomos adyacentes por una distancia a . La masa del átomo pequeño se representa mediante m y la masa del átomo más pesado con la letra M (fig. 1.3).

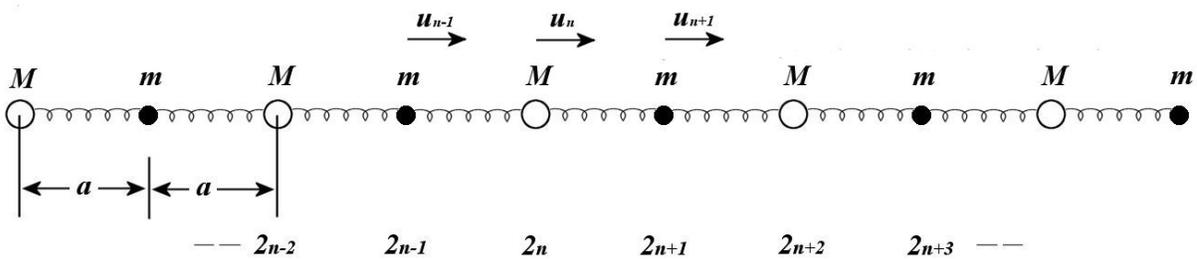


Figura 1.3. Cadena lineal diatómica.

También se tomarán en consideración las suposiciones en relación a la ley de Hooke y sólo tomaremos en cuenta las interacciones adyacentes entre los átomos. Dado que tenemos dos átomos de diferentes masas, escribiremos dos ecuaciones independientes, teniendo como resultado:

$$F_{2n} = M \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) , \dots\dots\dots(1.7)$$

$$F_{2n+1} = m \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}) , \dots\dots\dots(1.8)$$

se deben buscar soluciones de la forma $e^{i(\omega t - kx)}$, representando la coordenada x de acuerdo a su posición a lo largo de la cadena.

Debido a que los dos átomos tienen masas distintas, se suponen las siguientes soluciones:

$$u_{2n} = A e^{i(\omega_1 t - 2kna)} , \dots\dots\dots(1.9)$$

$$u_{2n+1} = B e^{i(\omega_2 t - [2n+1]ka)} , \dots\dots\dots(1.10)$$

de acuerdo con la regla de que el coeficiente de k en el exponente debe representar la coordenada x del átomo en cuestión, también debe ser cierto que:

$$u_{2n+2} = A e^{i(\omega_1 t - [2n+2]ka)} = u_{2n} e^{-2ika} , \dots\dots\dots(1.11)$$

$$u_{2n-1} = B e^{i(\omega_2 t - [2n-1]ka)} = u_{2n+1} e^{2ika} , \dots\dots\dots(1.12)$$

haciendo $A = A_1$ y $B = A_2$ y con las ecuaciones (1.7 - 1.10) obtenemos las ecuaciones de eigenvalores:

$$-\omega_1^2 M A_1 = \beta [A_2 e^{ika} + A_2 e^{-ika} - 2A_1] , \dots\dots\dots(1.13)$$

$$-\omega_2^2 m A_2 = \beta [A_1 e^{-ika} + A_1 e^{ika} - 2A_2] , \dots\dots\dots(1.14)$$

al combinar las ecuaciones anteriores, tendremos:

$$\omega^2 A_i = \sum_{j=1}^2 D_{ij} A_j \quad i = 1, 2 , \dots\dots\dots(1.15)$$

donde D es la matriz Dinámica del sistema y está dada por:

$$D = \begin{pmatrix} 2\beta/m & -(2\beta/m)\cos ka \\ -(2\beta/M)\cos ka & 2\beta/M \end{pmatrix} , \dots\dots\dots(1.16)$$

las soluciones no triviales de esta matriz están dadas por la solución de la ecuación secular:

$$|D_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}| = 0, \dots\dots\dots(1.17)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. Y las soluciones son:

$$\omega_{1,2}^2 = \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \beta \left[\left(\frac{1}{m} \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \text{sen}^2 ka \right]^{1/2}, \dots\dots\dots(1.18)$$

de la ecuación 1.13

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{2\beta \cos ka}{2\beta - \omega^2 m} = \frac{2\beta - M\omega^2}{2\beta \cos ka}, \dots\dots\dots(1.19)$$

de donde obtendremos para el caso de una cadena lineal diatómica, dos ramas de curvas de dispersión de fonones, mismas que podemos observar en la fig. 1.4

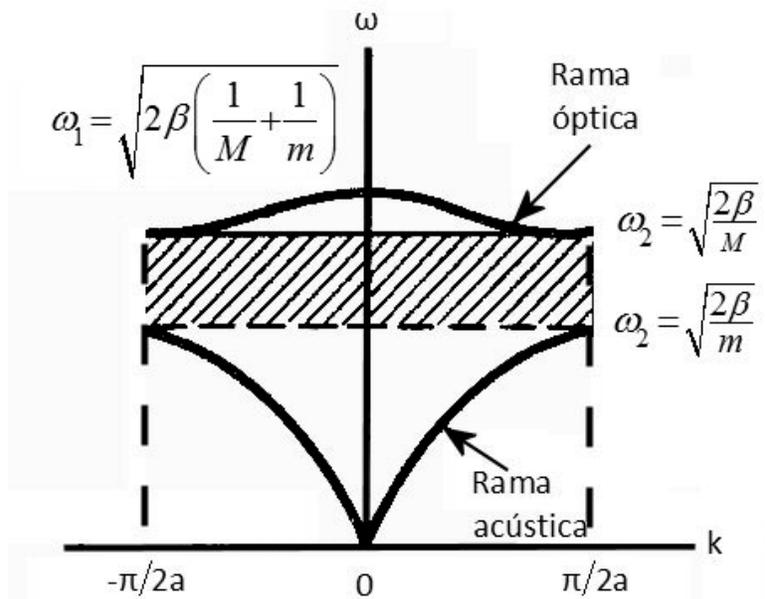


Figura 1.4. Curvas de dispersión fonónicas para el caso de una cadena lineal diatómica.

1.2.3 Generalización en tres dimensiones

Para facilitar la comprensión de las propiedades generales de los modos normales de vibración en un cuerpo en 3 dimensiones, estudiamos previamente el problema de vibraciones de los átomos en una cadena lineal y ahora aprovecharemos este estudio, para describir las vibraciones de los átomos en la red tridimensional.

Consideramos en general, un cristal tridimensional con $3N$ grados de libertad, N celdas unidad, \mathbf{t}_n vectores de traslación y una base \hat{b} de átomos en las posiciones $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \dots, \mathbf{d}_{nv}$. Podemos nombrar a los átomos por dos índices (nv) , donde n denota las celdas unidad del cristal y v los átomos que se encuentran en el interior de la celda. Consideraremos primero la combinación nuclear en las posiciones $\mathbf{t}_n + \mathbf{d}_v + \mathbf{u}_{nv}$, y lo denotaremos como $E_0(\{\mathbf{u}_{nv}\})$ que es la energía total del estado base (o energía estática de la red) del sistema electrónico nuclear y después la expansión de E_0 hasta segundo orden, de los desplazamientos desde su posición de equilibrio (aproximación armónica), tal como se muestra en la ecuación 1.20.

$$E_0^{(harm)}(\{\mathbf{u}_{nv}\}) = E_0(0) + \frac{1}{2} \sum_{nv\alpha, n'v'\alpha'} \mathbf{D}_{nv\alpha, n'v'\alpha'} u_{nv\alpha} u_{n'v'\alpha'}, \dots \dots \dots (1.20)$$

dónde $\alpha, \alpha' = x, y, z; v, v' = 1, 2, \dots, n_b; n = 1, 2, \dots, N$ y \mathbf{D} es la matriz dinámica del sistema. Las constantes de fuerza, son definidas como la segunda derivada de $E_0(\{\mathbf{u}_{nv}\})$ evaluadas en la posición de equilibrio.

$$\mathbf{D}_{nv\alpha, n'v'\alpha'} = \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial u_{nv\alpha} \partial u_{n'v'\alpha'}} \right)_0, \dots \dots \dots (1.21)$$

al expandir la ecuación 1.20, los términos lineales de los desplazamientos no se presentan, debido a que $\partial E_0 / \partial u_{nv\alpha} \equiv 0$ para la posición en equilibrio.

Por la definición de 1.20 tenemos que \mathbf{D} es real y simétrica.

$$\mathbf{D}_{nv\alpha, n'v'\alpha'} = \mathbf{D}_{n'v'\alpha', nv\alpha}, \dots \dots \dots (1.22)$$

al desarrollar los elementos de la matriz \mathbf{D} , ésta queda de la siguiente forma:

$$\mathbf{D}_{nv\alpha, n'v'\alpha'} = \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_{\alpha} \partial u_{\alpha'}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_x \partial u_x'} & \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_x \partial u_y'} & \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_x \partial u_z'} \\ \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_y \partial u_x'} & \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_y \partial u_y'} & \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_y \partial u_z'} \\ \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_z \partial u_x'} & \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_z \partial u_y'} & \frac{\partial^2 E_0}{\partial u_z \partial u_z'} \end{pmatrix}, \dots \dots \dots (1.23)$$

tenemos también que la suma general, está dada por:

$$\sum_{n'\nu'} \mathbf{D}_{n\nu\alpha, n'\nu'\alpha'} \equiv 0, \dots\dots\dots (1.24)$$

el resultado de la suma es cero dado que las fuerzas contenidas en la cadena de átomos permiten que se conserve en posición de equilibrio.

La ecuación clásica del movimiento para el núcleo en la posición instantánea, $\mathbf{t}_n + \mathbf{d}_\nu + \mathbf{u}_{n\nu}$ sobre las fuerzas

$F_{n\nu} = -\partial E_0^{(harm)} / \partial \mathbf{u}_{n\nu}$ es:

$$M_\nu \ddot{\mathbf{u}}_{n\nu\alpha} = - \sum_{n'\nu'\alpha'} \mathbf{D}_{n\nu\alpha, n'\nu'\alpha'} U_{n'\nu'\alpha'}, \dots\dots\dots (1.25)$$

donde $\alpha, \alpha' = x, y, z; \nu, \nu' = 1, 2, \dots, n_b; n, n' = 1, 2, \dots, N$.

Debido a la presencia de la simetría translacional, se sugiere resolver el sistema, utilizando soluciones en forma de ondas viajeras del tipo:

$$\mathbf{u}_{n\nu}(t) = \mathbf{A}_\nu(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n - \omega t)}, \dots\dots\dots (1.26)$$

por lo tanto la ecuación queda de la siguiente forma:

$$-M_\nu \omega^2 \mathbf{A}_{\nu\alpha} = - \sum_{n'\nu'\alpha'} \mathbf{D}_{n\nu\alpha, n'\nu'\alpha'} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_n - \mathbf{t}_{n'})} \mathbf{A}_{\nu'\alpha'}, \dots\dots\dots (1.27)$$

esta ecuación nos representa la interacción atómica en tres dimensiones de una cadena de átomos, en donde \mathbf{D} contiene las constantes de fuerza de dichas interacciones; con las soluciones del sistema obtenemos la estructura de bandas fonónicas de nuestra red en tres dimensiones.

Tenemos que al tratarse de un sistema de $3\nu N$ ecuaciones nos conduce a que existen 3ν ramas de vibración, es decir si tenemos un sistema de dos átomos $\nu = 2$, tendremos 6 ramas en la representación de los modos vibracionales.

En la figura 1.5 observamos, tres ramas inferiores que para valores pequeños de k tienden linealmente a cero, mismas que corresponden a los modos acústicos del sistema y las restantes $(3\nu-3)$ ramas son llamadas ópticas, también se distinguen las vibraciones longitudinales L y transversales T , dado que la frecuencia de las vibraciones de las ondas longitudinales es mayor que la frecuencia de las vibraciones de las ondas transversales $(\omega_L > \omega_{T_2} > \omega_{T_1})$.

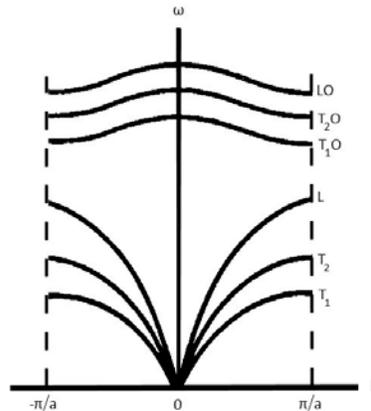


Figura 1.5. Curvas de dispersión fonónicas para una red tridimensional.

Puede demostrarse que las variaciones de k se pueden reducir a los límites de la zona de Brillouin, es decir:

$$-\frac{\pi}{a} \leq \mathbf{k} \leq \frac{\pi}{a} \dots\dots\dots(1.28)$$

Cada modo normal de vibración, desde el punto de vista mecánico, es un oscilador armónico, haciendo esta consideración podemos realizar una generalización mecanocuántica y entonces a cada oscilador que vibre con una frecuencia $\omega(\mathbf{k}, s)$ habrá que atribuirle la energía:

$$E_{\mathbf{k},s} = \hbar\omega(\mathbf{k}, s) \left[n(\mathbf{k}, s) + 1/2 \right] \left[n(\mathbf{k}, s) = 0, 1, 2, 3, \dots; s = 1, 2, 3, \dots, r \right] \dots\dots\dots(1.29)$$

La energía total del sistema es la suma de las energías cinética y potencial, la cual toma la siguiente forma:

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \sum_s E_{\mathbf{k},s} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_s \left[n(\mathbf{k}, s) + 1/2 \right] \hbar\omega(\mathbf{k}, s) + U_0 \dots\dots\dots(1.30)$$

En la que U_0 es la energía potencial en estado de equilibrio. Las vibraciones de los átomos fuertemente enlazados entre sí de la red cristalina se han reducido a un conjunto de ondas débilmente ligadas con vector de onda \mathbf{k} y frecuencia $\omega(\mathbf{k}, s)$, que se propagan por todo el volumen del cristal.

Los procesos que transcurren en un sólido, debidos a las vibraciones de los átomos de la red cristalina, toman un aspecto simple si se recurre a una de las generalizaciones fundamentales de la mecánica cuántica, la cual dice que una onda de frecuencia ω y un vector de onda \mathbf{k} pueden equipararse a una partícula de energía $E = \hbar\omega$ e impulso $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Análogamente podemos decir que para la energía del oscilador cuántico, la onda vibracional con vector de onda \mathbf{q} y polarización s puede considerarse como un conjunto de $n(\mathbf{k}, s)$ cuantos de energía $\hbar\omega(\mathbf{k}, s)$, más la energía del estado fundamental $1/2\hbar\omega(\mathbf{k}, s)$. Estos cuantos de vibración reciben el nombre de fonones, la magnitud $\hbar\omega(\mathbf{k}, s)$ se considera como la porción mínima de energía de excitación sobre el nivel fundamental de $1/2\hbar\omega(\mathbf{k}, s)$. Como el fonón es portador de la energía mínima, se considera como una excitación elemental.

En un sólido pueden existir fonones tanto acústicos como ópticos, la frecuencia de las vibraciones de los fonones ópticos es siempre mayor que la de los acústicos y la energía de los ópticos es superior a la de los acústicos, por ello a temperaturas muy bajas sólo se excitan los fonones acústicos.

La introducción del concepto de fonones permite en muchos casos considerar a todo cuerpo sólido como una caja, en la cual está encerrado un gas de fonones. En este sólido el número de fonones no es constante, cuanto más elevada sea la temperatura habrá mayor número de fonones y cuando esta se aproxima a cero el número de fonones tiende a cero.

En la actualidad el medio experimental más poderoso para determinar las vibraciones en una red es la dispersión inelástica de neutrones, debido a que las energías y los impulsos de los neutrones térmicos son comparables a las energías de los fonones. En el choque inelástico los neutrones pierden o adquieren una parte considerable de energía y como resultado de este hecho, puede determinarse tanto la variación de la longitud de onda (variación de energía), como la variación de la dirección (variación del impulso). Si un fonón aislado resulta excitado o desaparece en el choque con un neutrón, la variación de la longitud de onda del neutrón determina la energía y frecuencia del fonón.

Al estudiar las vibraciones de una red por medio de la dispersión de neutrones, se debe tener en cuenta la ley de conservación de la energía

$$\frac{\hbar^2}{2m_n}(\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_j^2) = \hbar\omega_k \dots\dots\dots(1.31)$$

Donde \mathbf{k}_i y \mathbf{k}_j son respectivamente los vectores de onda inicial y final del neutrón, m_n la masa del neutrón, ω_k la frecuencia del fonón con vector de onda \mathbf{k} en la red. Midiendo exactamente \mathbf{k}_i y \mathbf{k}_j y las pérdidas de energía del haz de neutrones, se puede determinar experimentalmente la relación entre ω y \mathbf{k} , es decir, la relación de dispersión de las ondas de la red.

1.3 Espectroscopia Raman

La principal característica de la espectroscopia óptica es analizar la relación de dispersión existente al incidir una onda electromagnética sobre una muestra de algún material. La redirección de la luz tiene lugar cuando una onda electromagnética (es decir, un haz de luz incidente) se encuentra con un obstáculo o inhomogeneidad que puede ser un sólido, líquido o gas, en nuestro caso nanoestructuras de Silicio y Germanio.

A medida que la onda electromagnética interactúa con la materia, las orbitas electrónicas dentro de las moléculas que forman el material son perturbadas periódicamente a la frecuencia ν_0 que es igual a la frecuencia del campo eléctrico de la onda electromagnética. La oscilación o perturbación de la nube de electrones resulta en una separación periódica de la carga dentro de las moléculas, llamado momento dipolar inducido.

El momento dipolar inducido oscilante (figura 1.6) se manifiesta como una fuente de radiación electromagnética, que resulta en un haz de luz dispersada, donde la mayor parte de esa luz dispersada es emitida en una frecuencia idéntica ν_0 a la luz incidente, este proceso es conocido como esparcimiento elástico. Sin embargo, adicionalmente existe luz que se dispersa en diferentes frecuencias, este fenómeno hace referencia a la dispersión inelástica y como ejemplo tenemos a la dispersión Raman [29].

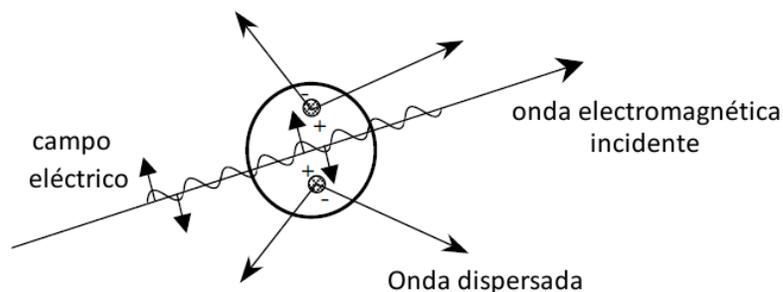


Figura 1.6. Dispersión de luz por un momento dipolar inducido debido a una onda incidente [29].

Con la información obtenida de la interacción entre la muestra y la onda electromagnética incidente, podemos conocer el tipo de estructura que tiene o el elemento por el cual está formada, la amorficidad que presenta, entre otros. En algunos casos la interpretación de los datos derivados de la espectroscopia, puede generar una descripción del sistema y si por el contrario ya se cuenta con un modelo general, el estudio de la relación entre el haz entrante y el saliente, permite obtener información cuantitativa asociada con los procesos internos del sistema [30-32].

Una onda electromagnética como en el caso de la luz, puede describirse por medio de dos vectores oscilantes que a la vez son mutuamente perpendiculares, en otras palabras, tenemos un vector asociado con el campo eléctrico y otro con el campo magnético.

Es importante saber el rango de las longitudes de onda que abarca la espectroscopia Raman, con el fin de determinar el intervalo de emisión de ondas electromagnéticas permitido para realizar mediciones de dispersión (fig.1.7).

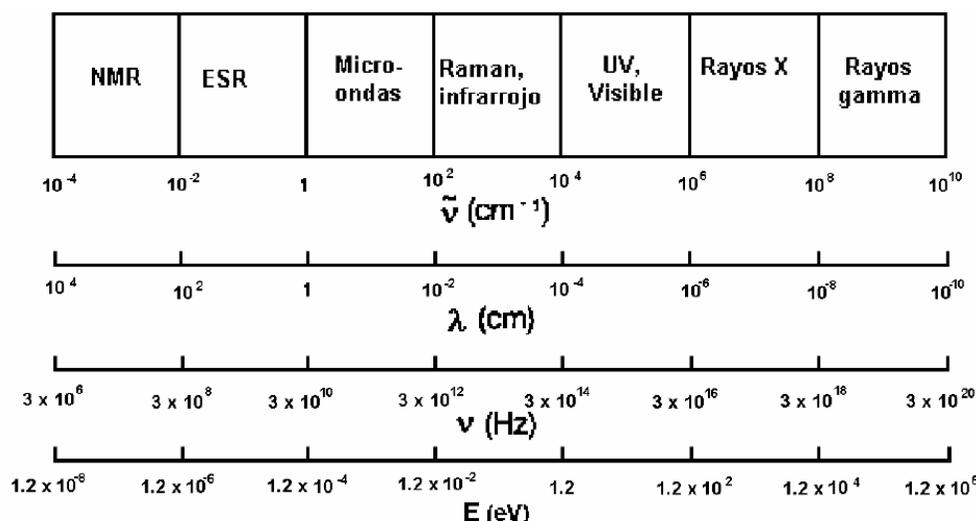


Figura 1.7. Longitudes de onda de diversas ondas electromagnéticas.

En espectroscopia, se utiliza comúnmente el término número de onda $\bar{\nu}$, el cual se define como el número de ondas contenido en la longitud de un centímetro y se expresa como $\bar{\nu} = 1/\lambda$. El número de onda $\bar{\nu}$, la longitud de onda λ y la frecuencia ν , se relacionan de la siguiente forma.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \dots\dots\dots(1.32)$$

en donde c es la velocidad de la luz en el vacío.

Un hecho importante es que la diferencia entre las distintas espectroscopias que existen, radica en el tipo de procesos a los que puede dar lugar, por ejemplo, la espectroscopia de luz infrarroja (IR), generalmente está asociada a excitaciones vibracionales y rotacionales, sin que se produzcan transiciones electrónicas, de tal forma que los espectros infrarrojos, se originan a partir de transiciones entre niveles vibracionales de la molécula en el estado electrónico base y son por lo general observados como espectros de absorción en la región del infrarrojo; sin embargo, desde el punto de vista cuántico, una vibración es activa IR si el momento dipolar de la molécula cambia durante la vibración.

La dispersión (Scattering) es la desviación de una onda electromagnética (luz) respecto de su dirección original de incidencia, la cual se origina a partir de la interacción del vector de campo eléctrico con los electrones del sistema con el que interactúa, estas interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del material, por lo tanto, producen momentos electrónicos oscilantes, mismos que se traducen en nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten energía en todas las direcciones (luz esparcida), por otro lado la interacción del vector del campo magnético, tiene lugar con los llamados bosones, que son los cuantos de energía asociados a los vectores de campo magnético.

Se tienen dos tipos básicos de interacción luz-materia:

Elástica:

Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente. Llamada dispersión Rayleigh, Mie

Inelástica:

Dentro de este tipo de dispersión existen dos clasificaciones, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y una que tiene frecuencia más alta (longitud de onda corta) que la luz incidente.

La dispersión Raman es de tipo inelástica; cuando la dispersión tiene una longitud de onda mayor que la de la onda incidente se llama dispersión Raman Anti-Stokes y cuando se tiene una longitud de onda menor al haz incidente se le llama dispersión Raman Stokes (Fig. 1.8).

El esparcimiento Rayleigh es la más común, por ejemplo: los objetos con los que interactuamos en la vida diaria se pueden ver gracias a este efecto. Como dato interesante se ha demostrado que la eficiencia del esparcimiento es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda.

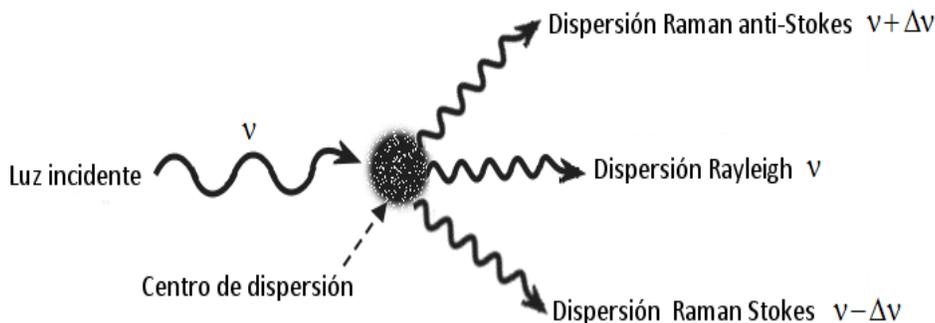


Figura 1.8. Representación del fenómeno de dispersión.

La luz del Sol está compuesta por diferentes longitudes de onda y como la longitud de onda de la luz azul es menor que la de la luz roja, se dispersa más que esta última y es por esa razón que normalmente vemos el cielo azul, por el contrario, al mirar directamente hacia un amanecer o un atardecer, la luz que recibimos es la que ha sufrido menor dispersión por ello percibimos una coloración rojiza, la intensidad de color depende de la posición desde la cual se observe este fenómeno.

Comparada con el esparcimiento Rayleigh, la dispersión Raman es menos común en la vida cotidiana, sin embargo es de gran importancia al realizar estudios relacionados con los estados vibracionales y rotacionales de un material.

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías, esta diferencia de energía se origina por un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula debido a la interacción con los fotones, en consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares de un material.

La intensidad de la luz esparcida depende de los siguientes factores:

- 1.- El tamaño de la partícula o molécula a la cual se le incide luz.
- 2.- La posición de observación, dado que la intensidad dispersada es una función del ángulo con respecto al haz incidente.
- 3.- La frecuencia de la luz incidente.
- 4.- La intensidad de la luz incidente.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de una onda electromagnética (luz) con los electrones de un material. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía y el resultado de dicha dispersión es únicamente un cambio en el estado vibracional de los átomos del material.

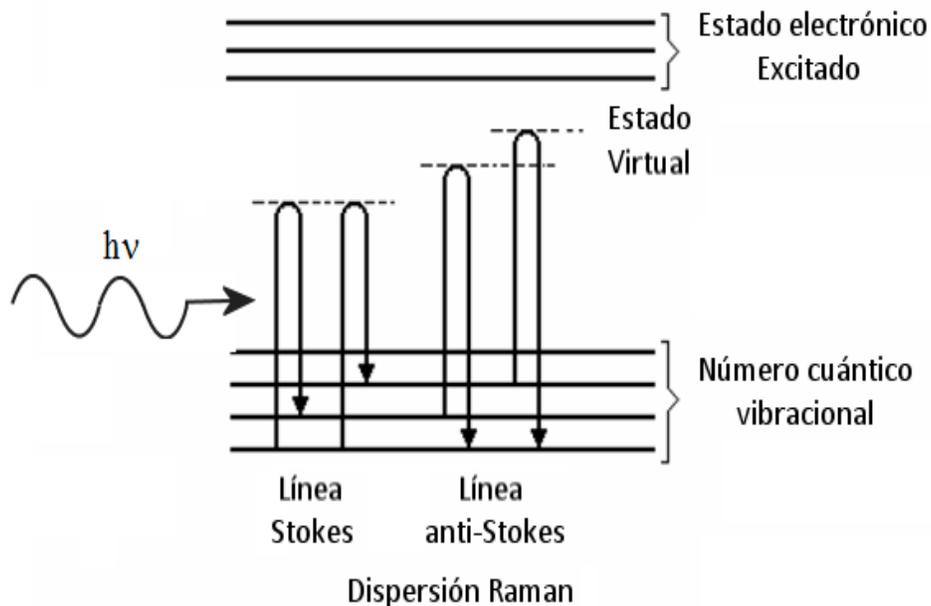


Figura 1.9. Representación de líneas Stokes y anti-Stokes [33].

La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una material, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración atómicos.

Si la luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones atómicas se dice que es un efecto Raman Stokes, pero si los átomos se encontraban inicialmente en un estado vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente, a este fenómeno le llamaremos efecto Raman anti-Stokes (Fig. 1.9), siempre y cuando la energía decaiga a un estado menor que la del estado inicial.

Normalmente los estados excitados son menores en cantidad que los del estado base, es decir, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes.

Es también importante recalcar que a temperatura ambiente, la línea Stokes tiene una intensidad mayor que la línea anti-Stokes, debido a que la línea Stokes se origina cuando los átomos que se encuentran a una energía vibracional baja, son elevados a una energía más alta $h\nu_1$ a causa de la interacción con la luz incidente (Fig. 1.10) y cuando los átomos que están en un nivel energético vibracional alto pierden la energía $h\nu_0$ caen a una energía más baja y la luz dispersada incrementa su energía en $h\nu_1$.

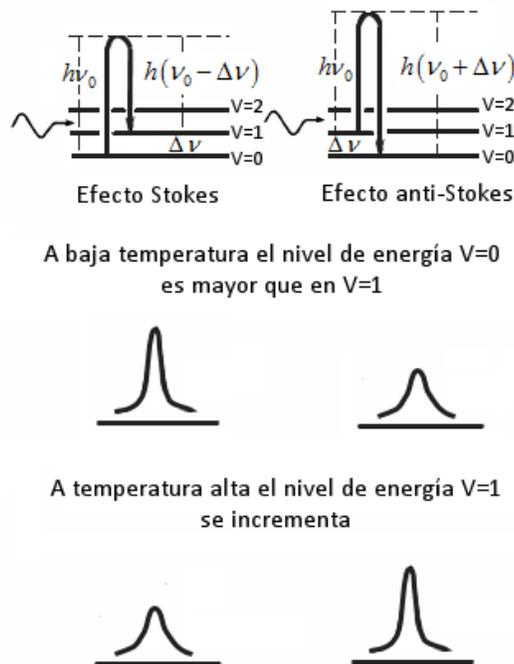


Figura 1.10. Diferencia de intensidades de líneas Stokes y anti-Stokes, dependientes de la temperatura.

Un sistema de medición Raman típicamente consiste de cuatro componentes principales:

1. fuente de excitación (láser).
2. Sistema de iluminación.
3. selector de longitud de onda (filtro o espectrofotómetro).
4. Detector (matriz Fotodiodo, CCD o PMT).

Para obtener el espectro Raman de una muestra, normalmente se ilumina con un rayo láser en el ultravioleta (UV), visible (Vis) o infrarrojo cercano (NIR), la luz dispersada se recoge con un lente y es enviada a través de un filtro de interferencia o espectrofotómetro. Dado que la dispersión Raman es muy débil, un problema en la espectroscopia es separar el fenómeno de dispersión Raman del esparcimiento Rayleigh, es decir, la intensidad de la luz dispersada puede superar en gran medida la intensidad de la señal Raman cuando se aproxima a la longitud de onda del láser. En la mayoría de los casos el problema se resuelve simplemente eliminando el rango espectral cercano a la línea del láser.

La figura 1.11 (a) muestra el diagrama esquemático de un espectrómetro Raman y (b) un ejemplo del montaje del laboratorio de espectroscopia Raman.

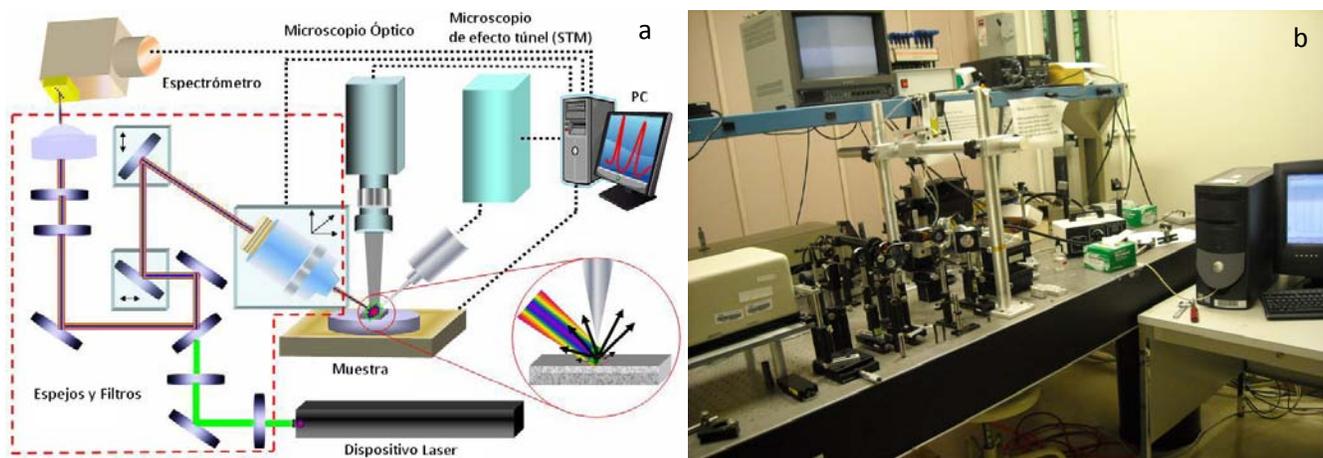


Figura 1.11. (a) Diagrama esquemático de un sistema de espectrometría Raman [34], (b) Fotografía de laboratorio de espectrometría Raman [35].

La espectroscopia Raman al ser una técnica no destructiva, tiene aplicaciones en farmacéutica, ciencia de materiales, ciencias geológicas y genómicas, estudios forenses, nanotecnología, arqueología, restauración de obras de arte, semiconductores y biociencias, por mencionar algunas [36], en nuestro caso es de especial interés, dado que gracias al fenómeno Raman, es posible obtener información valiosa acerca de la absorción y emisión de ondas electromagnéticas en nanoestructuras.

CAPÍTULO 2

Nanoestructuras de Silicio y Germanio



2.1. Introducción

El Silicio y el Germanio son dos semiconductores de gran importancia en las comunicaciones y la electrónica actuales, debido a que todos los dispositivos electrónicos están compuestos en gran medida de Si y Ge. Aparatos telefónicos, computadoras, televisores, sistemas de control inteligente, todo lo relacionado con tecnología electrónica y en comunicaciones, tiene que ver con los semiconductores, por otro lado, recientemente se descubrieron propiedades únicas que jamás se habían observado, tal es el caso de la emisión de ondas electromagnéticas en el espectro visible [1]; este hecho ha motivado diversas investigaciones que intentan explicar, el origen de varios fenómenos observados en el Si y Ge nanoestructurados, uno de ellos es la luminiscencia, pues se ha reportado en diversos estudios que al introducir Silicio o Germanio cristalinos en una solución de ácido fluorhídrico con un flujo de corriente eléctrica obtenemos estructuras parecidas a corales, que tienen la característica de poder emitir ondas electromagnéticas en el espectro visible.

En este capítulo damos un panorama general de la síntesis y caracterización de nanoestructuras derivadas del Silicio y Germanio, comenzando desde la preparación de estos materiales, pasando por algunas de sus propiedades y observando el análisis hecho por diversas investigaciones experimentales y teóricas, que se han enfocado a entender el origen de la luminiscencia que presentan estos materiales semiconductores.

Se presentan modelos teóricos de obtención de bandas de dispersión de fonones y espectro Raman, que pretenden reproducir y predecir el comportamiento de las propiedades vibracionales que se originan en estos materiales y que experimentalmente han sido reportadas en diversos trabajos científicos.

2.2 Silicio y Germanio Cristalinos

El Silicio y el Germanio pertenecen al grupo IV de la tabla periódica y dado que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran en distintos valores de k se dice que son semiconductores de brecha indirecta, en otras palabras, no pueden tener una recombinación directa entre un hueco y un electrón debido a las distancias que los separan; esto hace que necesiten de la participación de agentes externos (cuantos de vibración) para poder emitir luz, es decir, necesitan de la asistencia de otro tipo de excitación en este caso vibratoria (fonones), para poder llevar a cabo la recombinación entre la banda de valencia y la banda de conducción. Existen semiconductores como el AsGa que son de brecha directa y únicamente necesitan la recombinación directa de un electrón con un hueco para poder generar luz, es por ello que sus aplicaciones son más vistas en la construcción de dispositivos ópticos (laser) y materiales como el Silicio y el Germanio que tienen brecha indirecta, sean más utilizados en desarrollo de dispositivos electrónicos. La figura (2.1) muestra la recombinación de electrón-hueco entre la banda de valencia y conducción de los dos tipos semiconductores.

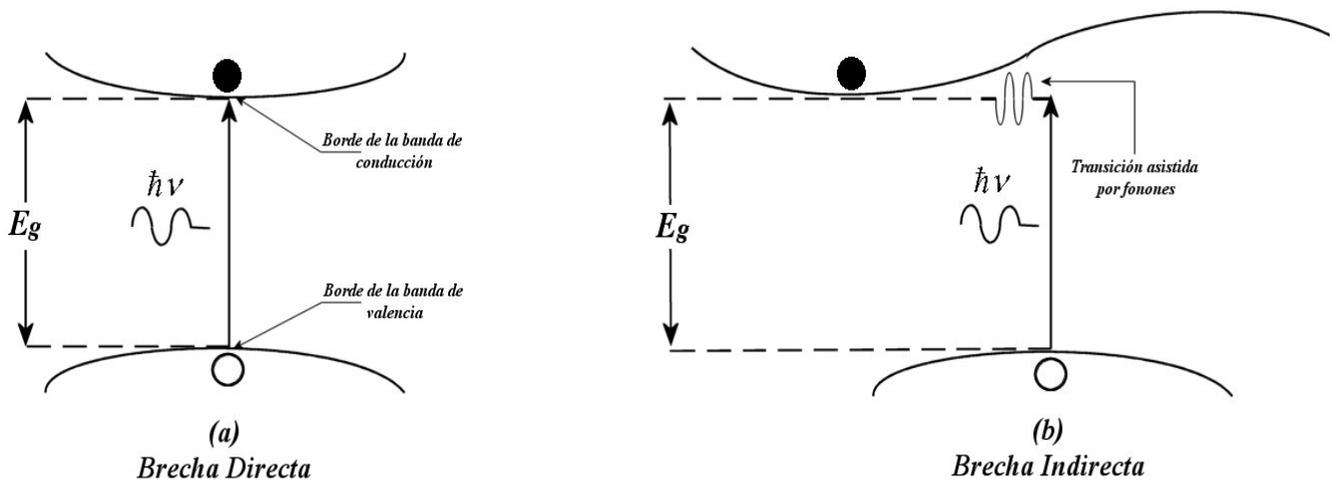


Figura 2.1. Representación esquemática de la recombinación electrón-hueco para el caso de un semiconductor de (a) brecha directa y (b) brecha indirecta.

2.3 Silicio y Germanio Porosos

Los semiconductores porosos son estructuras que puede obtenerse por métodos simples y a diferencia del caso cristalino [5], se ha demostrado que los materiales porosos ofrecen características como buenos emisores de luz, obteniendo luminiscencia desde el cercano infrarrojo, al azul. Materiales como el P-Si o P-Ge han sido sujeto de diversas investigaciones en los últimos 15 años ya que las aplicaciones que pudiesen surgir de estos materiales son muy diversas, abarcando la electrónica, las comunicaciones, la óptica y la medicina [3-9] entre otros, aunque principalmente se enfocan en la emisión de luz debido a que en el

campo de las comunicaciones y electrónica, significa un gran avance tecnológico en lo referente a la transmisión de información.

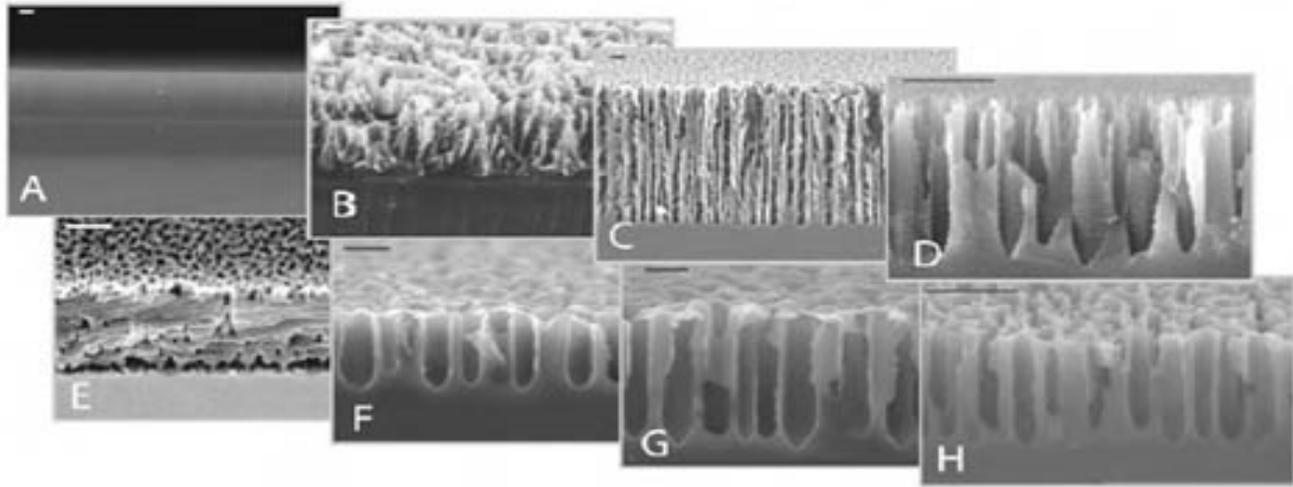


Figura 2.2. Imágenes SEM de Silicio poroso con morfologías y tamaño diferentes obtenidos por medio de ataque electroquímico. Los poros de la muestra A no son distinguibles en la actual escala y en cambio los macroporos de las muestras B-H son perfectamente distinguibles, por otro lado el diámetro de los poro, la forma y el espesor también son diferentes. La escala en todas las imágenes es aproximadamente de 5 micrones. [37].

Los materiales porosos son estructuras que han tomado gran interés en la comunidad científica y tecnología, diversos investigadores reportan estudios experimentales y teóricos desde hace ya más de 40 años, cuando se observó que con el electro-pulido de Germanio dentro de un medio acuoso de ácido fluorhídrico [38] se obtenían estructuras en forma de coral, sin embargo, perdió interés en cuanto al estudio de sus propiedades, debido a que el Silicio acapara la mirada de la comunidad científica, al ser un material abundante en la naturaleza y de fácil obtención, tiempo después al igual que el Germanio, perdió interés en cuanto a realizar estudios de sus propiedades, sin embargo, en 1990 retoma la inquietud de los investigadores, gracias a Leigh Canham, quien reporto que se podía obtener fotoluminiscencia visible a partir de muestras de Silicio Poroso [5] producidas mediante un método electroquímico. Este material tiene forma parecida a la de un coral, como se muestra en la figura 2.2.

En general, las estructuras porosas, son un esqueleto delgado derivado de un material cristalino. El tamaño de los poros y el espacio entre ellos puede variar desde unos cuantos nanómetros a micras, dependiendo principalmente de la resistividad eléctrica del material, el tipo de impurezas (p ó n), la densidad de corriente, la temperatura y la composición del electrolito. Así la nanoestructura porosa, presenta ramificaciones tipo dendrita y el grosor del esqueleto dependerá de la resistividad eléctrica del material [39].

El orden de los poros en cierto tipo de sustratos se puede hacer selectivo mediante técnicas litográficas introduciendo defectos en la superficie para generar un arreglo predeterminado de macroporos [40].

Mediante difracción de electrones se ha comprobado que las estructuras porosas son esencialmente cristalinas de acuerdo al sustrato a partir del cual se sintetiza, sin embargo, al incrementar la porosidad, los patrones de difracción de electrones se muestran difusos, éste hecho ayudó a que los estudios sobre materiales porosos se retomarán y a que actualmente tengan un importante crecimiento y versatilidad como materiales electrónicos dentro de la fabricación y diseño de la tecnología futura [41].

2.3.1 Síntesis y caracterización de Silicio y Germanio Poroso

En 1990, una de las primeras técnicas de producción de nanoestructuras de Silicio fue desarrollado por Canham [5]. El método que sugirió fue anodizar una oblea de Silicio en la superficie (100). Debido a las propiedades electrónica y estructural del Silicio, la anodización crea un arreglo de posibles puntos de ataque en la superficie del Silicio, a la superficie anodizada se le aplica un agente químico (en este caso una solución de Hidro-Fluoruro), que se depositara en los puntos hechos por la anodización, creando poros de diversos tamaños sobre la superficie del Silicio. Al incrementarse la solución o el tiempo de ataque químico, los poros aumentan tanto en tamaño y profundidad, además, como señaló Canham, no se espera que el arreglo de poros sea homogéneo ó que se encuentre bien organizado. Este fue uno de los primeros métodos desarrollados para producir poros y posteriormente nanoalambres.

La figura 2.3 esquematiza este tipo de ataque químico, por otro lado en las figuras 2.4 y 2.5 podemos observar fotografías de Silicio y Germanio poroso hechas con microscopio de barrido electrónico [42], las muestras fueron preparadas utilizando el procedimiento propuesto por Canham [5].

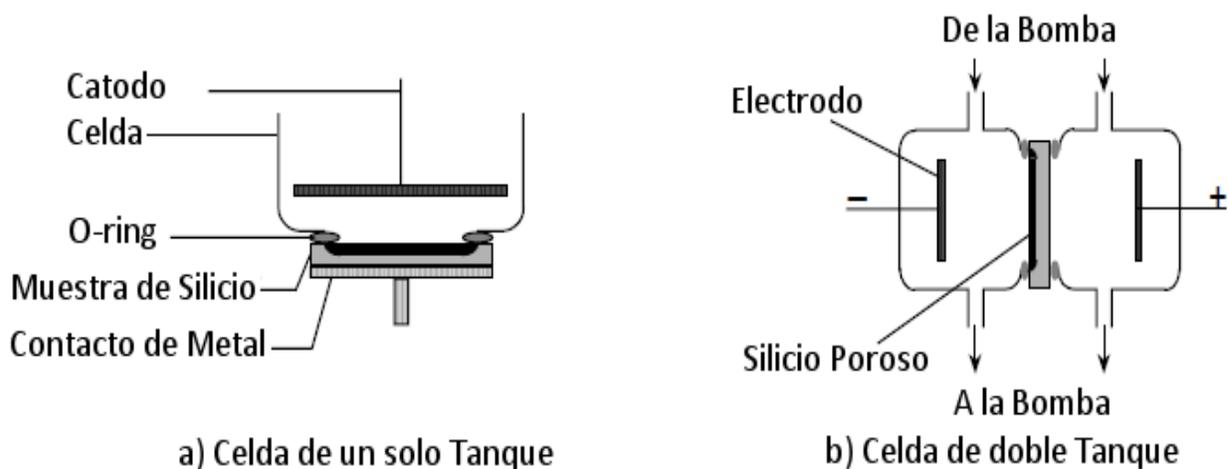


Figura 2.3. Esquemas básicos utilizados para la preparación de Silicio Poroso.

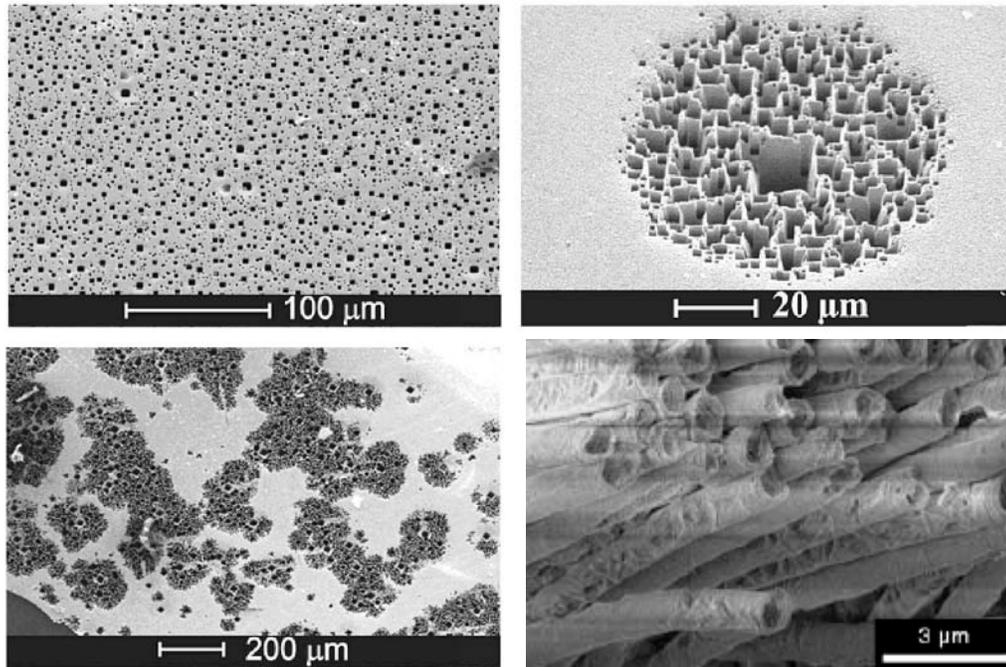


Figura 2.4. Silicio poroso producido por medio de ataque químico [42].

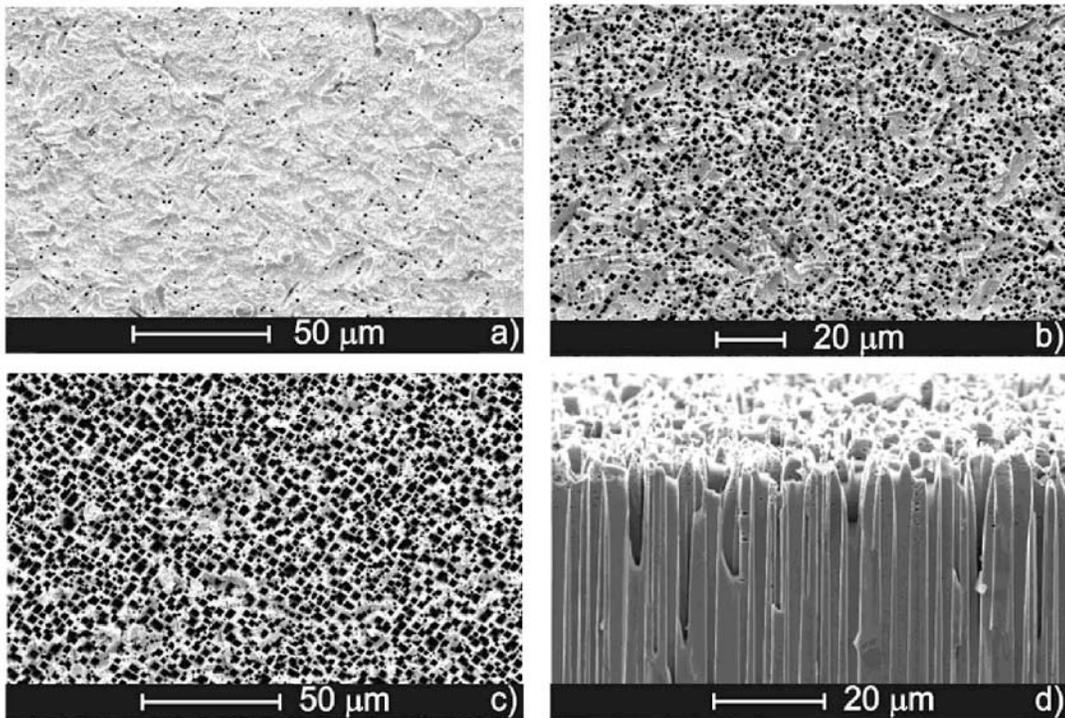


Figura. 2.5. Germanio poroso, producido mediante ataque químico [42].

Este tipo de síntesis es el más utilizado debido a su bajo costo, sin embargo se debe tener cuidado con el tiempo de exposición, la cantidad de solución, la temperatura, la corriente aplicada y la pureza de las muestras de Silicio o Germanio.

Utilizando este método, se obtienen poros en forma de espiga, (figura 2.6) debido a la fuerza ejercida por el campo eléctrico; ya que la atracción a la que se someten los electrones de la solución de HF hacia la base de la muestra de Silicio hace que los poros presenten dicha característica.

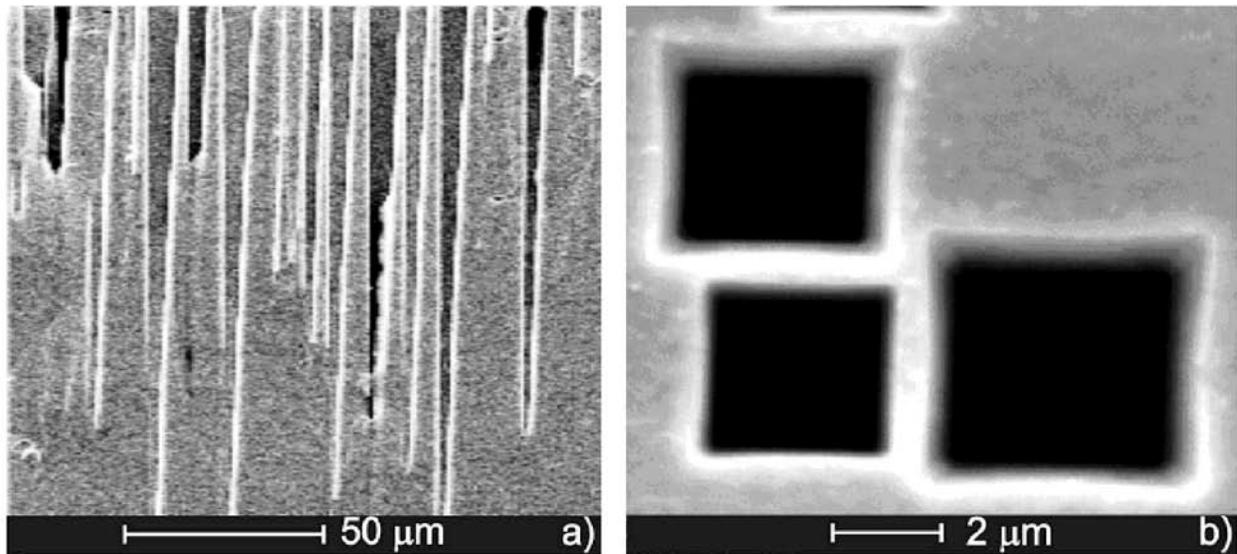


Figura 2.6. a) Sección transversal de poros de Germanio, b) paredes entre poros cercanos [42].

2.4 Nanoalambres de Silicio y Germanio

El caso contrario a las estructuras porosas son los llamados nanoalambres, recientemente estas estructuras han sido un foco de gran interés [43-46]. Los nanoalambres semiconductores tienen particular importancia en la tecnología, sus posibles aplicaciones abarcan diversos campos como la medicina, optoelectrónica y las comunicaciones, especialmente en el desarrollo de celdas fotovoltaicas y en dispositivos de tamaño reducido [47, 48] en los cuales pueden fungir como transistores, las figuras 2.7 y 2.8 muestran imágenes de nanoalambres de Silicio y Germanio obtenidos mediante catálisis metálica asistida por deposición de vapor químico.

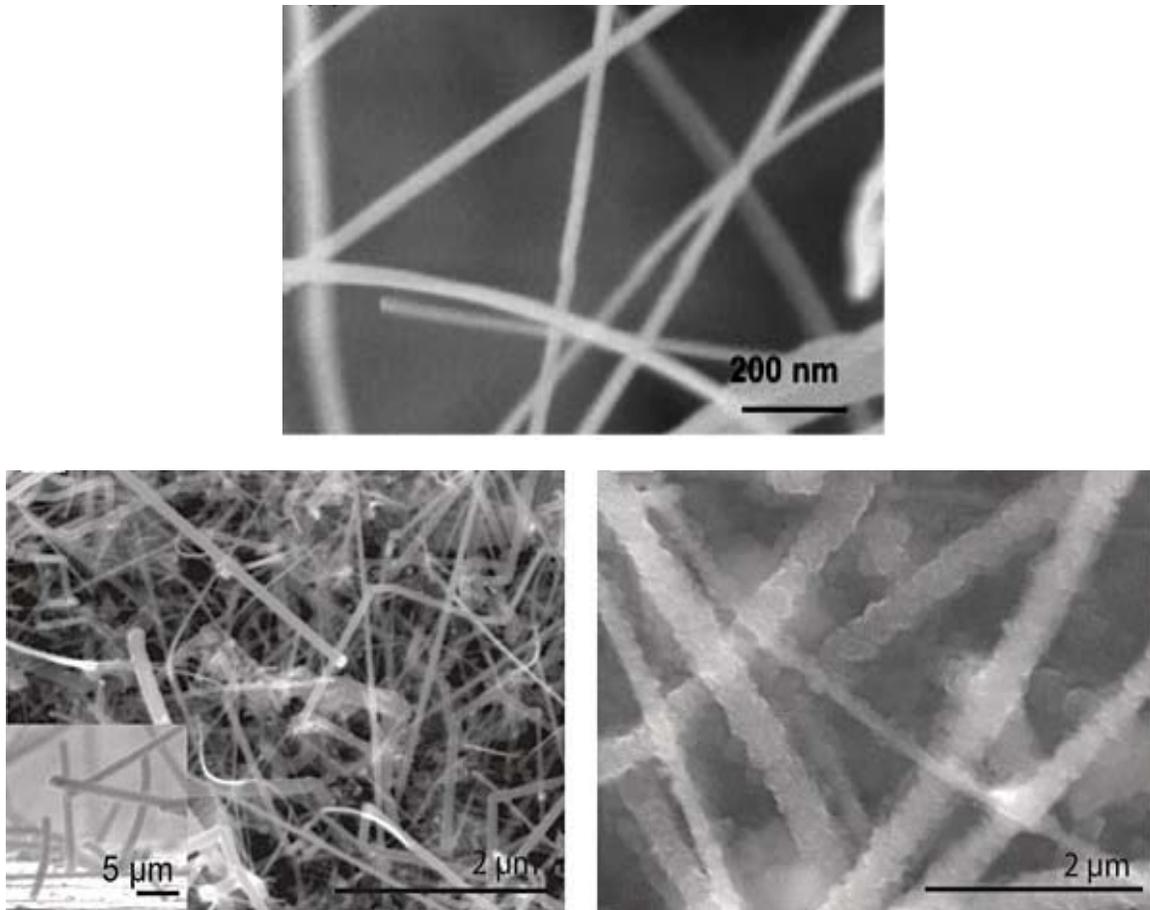


Figura 2.7. Nanoalambres de Silicio producidos mediante deposición de vapor químico [48, 49].

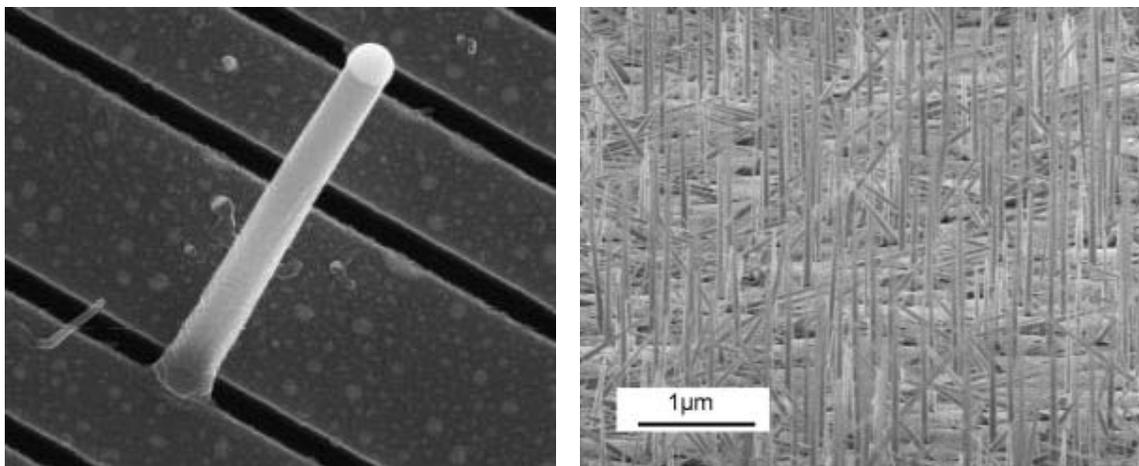


Figura 2.8. Nanoalambre de Germanio fabricados a base de catálisis metálica asistida por el método de vapor-liquido-solido [50].

2.4.1 Síntesis y caracterización de Nanoalambres de Silicio y Germanio

Los nanoalambres se pueden fabricar de diversas formas, ya sea por métodos de catálisis metálica, por deposición de vapor químico [51] o por técnicas de solubilidad [10]. De igual forma que el silicio poroso, esta estructura puede realizarse por medio de ataque químico y electroquímico en una solución de HF [5].

2.4.1.1 Vapor-líquido-sólido.

Varias técnicas han sido desarrollados desde el aporte de Canham, y una de las técnicas más comunes para producir nanoalambres es la de Vapor Líquido Sólido (VLS) [52]. Con el fin de utilizar este método para formar un nanoalambre, el material que se utiliza para fabricarlo debe disolverse en forma de vapor en un segundo líquido a altas temperaturas. Estos dos materiales son cuidadosamente elegidos para que la mezcla sea un líquido eutéctico [53]. Al momento que la mezcla eutéctica se enfría, el vapor se precipita. Esta precipitación toma la forma de sólidos, es decir delgados filamentos, mismos que forman el nanoalambre. Dicho fenómeno se debe a la alta tensión superficial de los líquidos que minimiza el diámetro del alambre al tiempo que se fabrica. Es importante que el líquido tenga un punto de fusión mucho menor en comparación con el precipitante. Un ejemplo de este método para obtener nanoalambres de Silicio fue presentado por M. Sunkara y sus colaboradores [54], quienes desarrollaron una técnica a baja temperatura, con la cual se produjeron nanoalambres con diámetros entre 6 nm y 50 nm.

2.4.1.2 Ablación láser.

La técnica de ablación laser es un método sencillo donde una muestra de material es calentado por un láser de alta potencia causando que se evapore, este material es reunido y mezclado en un gas inerte que se bombea a través del sistema, este proceso lleva al crecimiento de nanoalambres sobre las paredes del sistema.

Yu y su equipo de trabajo [55] han aplicado este método para crecer nanoalambres de Silicio. Prepararon un material que constaba de polvo de Silicio mezclado con níquel y cobalto. Esta mezcla se comprimió y se colocó dentro de un tubo de cuarzo con dimensiones de 42 mm de diámetro y 570 milímetros de longitud. Este sistema fue evacuado a una presión de 290 mTorr antes de ser extraído para pasar por un flujo de argón a 1123° K durante 4 horas. Después de una nueva desgasificación a 1473° K durante 12 horas, el material es destruido por un láser de alta potencia (4 Watts en un punto de 1 mm x 3 mm) a una presión de 500 Torrs y temperatura de 1473° K y el argón se hace pasar por la cámara para ayudar en la deposición de los nanoalambres.

Las propiedades de los nanoalambres obtenidos dependen del mecanismo de reacción, también se observó que tienen dos tipos de distribuciones respecto al tamaño, el factor determinante para esta diferencia fue el uso de los catalizadores de níquel y cobalto. La primera distribución del tamaño que reportan Yu y colaboradores tuvo un diámetro uniforme de 13 nm, sin embargo, en la distribución en donde un catalizador no se utilizó, la distribución del diámetro no fue uniforme teniendo valores desde 15 nm a 60 nm. Esta técnica propone un método útil para producir nanoalambres de Silicio de distintos tamaños. La desventaja de esta técnica es que la estructura del nanoalambre consta de una serie de granos, que reducen el desplazamiento libre de los electrones y fonones debido a límites dispersión y afectar negativamente sus propiedades.

2.4.1.3 Deposición de vapor químico.

La técnica de deposición de vapor químico es similar a la utilizada para crecer fibras de carbono [56, 58]. Este método es comparativamente simple y eficaz. Se utilizan nanopartículas que son selladas en un sustrato similar a una varilla. En este ambiente, vapores de benceno y gas de hidrógeno se inducen y el sistema se calienta a 1250° K o más. Después de una hora en estas condiciones, se forman dentro de la cámara nanoalambres y nanofibras tanto de pared simple y de multi-pared. Endo y colaboradores [59] mostraron que a temperaturas superiores a 2770° K durante 10 o 15 minutos puede mejorar la cristalinidad y reducir el número de defectos dentro de estas estructuras. Este método puede perfeccionarse para crecer diferentes nanoalambres o fibras, pero no se ha demostrado que se pueda producir solo un alambre (multi-pared o de pared simple), este es un problema común con todas las técnicas disponibles para el cultivo de nanoalambres.

2.5 Luminiscencia en Nanoestructuras de Silicio y Germanio

Gracias a las propiedades que ofrecen los materiales porosos ha sido posible obtener luminiscencia a partir del Silicio o Germanio, estas nanoestructuras tienen una energía en la brecha prohibida mayor que la del caso cristalino pues dependiendo de las condiciones de preparación puede variar de 0.8 eV – 2.5 eV. Otro aspecto importante es el hecho de que las propiedades de estas estructuras se determinan principalmente por la forma del esqueleto, y no tanto por el tamaño de los poros.

Recientemente varias investigaciones teóricas y experimentales proponen algunas hipótesis aceptadas sobre el origen de la luminiscencia como son: la influencia del confinamiento cuántico[60], las transiciones interbanda, la asistencia de fonones en transiciones indirectas, los derivados del Silicio con otros compuestos, como por ejemplo los siloxenos ($Si_6O_3H_6$) o los mecanismos de preparación [3, 40, 61-64], sin embargo, aun no se ha esclarecido cual de todos los posibles factores influye significativamente en el fenómeno de la luminiscencia, ya que todos ellos se presentan en conjunto.

Los efectos vibracionales dentro de este tipo de estructuras, tienen gran importancia en recientes investigaciones [65], que pretenden entender y en su caso controlar las propiedades de estas estructuras, para utilizarlas en el desarrollo de nuevas tecnologías. La comprensión de las interacciones atómicas a través del estudio de las vibraciones en un cristal, representa una herramienta importante dentro de la física de estado sólido, puesto que los modos de vibración son responsables de numerosos fenómenos físicos [39][66-68], entre ellos la luminiscencia, ejemplo de esto se muestra en la figura 2.9 donde se desarrollan emisores de luz de diversas longitudes de onda, a partir de muestras de Silicio poroso.



Figura 2.9. Dispositivos optoelectrónicos a base de materiales porosos [39].

La fotoluminiscencia del Silicio y Germanio Porosos, puede observarse en un amplio intervalo del espectro electromagnético, dependiendo de la resistividad del sustrato de c-Si o de c-Ge y de las condiciones de síntesis. De acuerdo a la región del espectro donde se manifiesta, la luminiscencia de las muestras se clasifica por bandas que van desde el infrarrojo, el visible y se acerca al ultravioleta [69].

- a) Rojo (S): Se encuentra en la región visible del espectro y es la más atractiva desde el punto de vista tecnológico. El tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia a temperatura ambiente es del orden de varios milisegundos, por lo cual se le denomina banda S, debido a las siglas en inglés (slow band). El máximo de la intensidad de la fotoluminiscencia varía alrededor de 1.3 eV (950 nm) hasta 2.1 eV (590 nm). La longitud de onda de la emisión está en función del grado de porosidad y presenta un corrimiento hacia el azul.
- b) Azul-verde (F): En esta región de emisión luminiscente se tienen tiempos de decaimiento del orden de los nanosegundos (fast band) y el máximo de emisión se presenta en el rango de 2.1 eV a 3.0 eV. La fotoluminiscencia de esta banda se puede observar en muestras porosas recientemente sintetizadas o que aún se encuentren dentro del electrolito, y se puede conservar la energía si el secado se realiza en vacío.
- c) Infrarrojo (IR): La mayoría de las muestras porosas, presentan emisión en el infrarrojo; a temperatura ambiente, la intensidad de la emisión es débil, pero a temperaturas criogénicas la intensidad de la emisión se incrementa en gran proporción comparada con la de la banda S.
- d) Ultravioleta (UV): Esta emisión se reportó en muestras oxidadas y excitadas mediante rayos X suaves [70], esta banda debe su origen a los óxidos formados en la superficie de los poros.

Debido a la luminiscencia y a otros fenómenos presentados por nanoestructuras de Silicio y Germanio, se ha intensificado el estudio de estas estructuras y el origen de los efectos mencionados anteriormente, realizando análisis experimentales y propuestas de modelos físico-matemáticos que permitan describir el comportamiento de las propiedades de absorción y emisión en estas nanoestructuras; por ejemplo:

En un trabajo presentado por G. Kartopu y colaboradores [71], miden experimentalmente el espectro Raman del Germanio cristalino (a) y de Germanio Poroso (preparación realizada por el método propuesto por Canham), dicho espectro se muestra en la figura 2.10 y claramente indica la presencia de un solo pico a 300 cm^{-1} el cual corresponde a fonones ópticos de Ge cristalino.

También podemos observar los picos Raman correspondientes a dos muestras de Ge Poroso, la muestra (b) tiene características similares al espectro Raman del Ge cristalino y fue preparada en una solución de H_2O_2 : HF, la muestra (c) se sintetizó en una solución HF: H_3PO_4 : H_2O_2 y tiene un pico de frecuencia a 445 cm^{-1} mismas que se atribuyen a óxidos de Ge en la superficie.

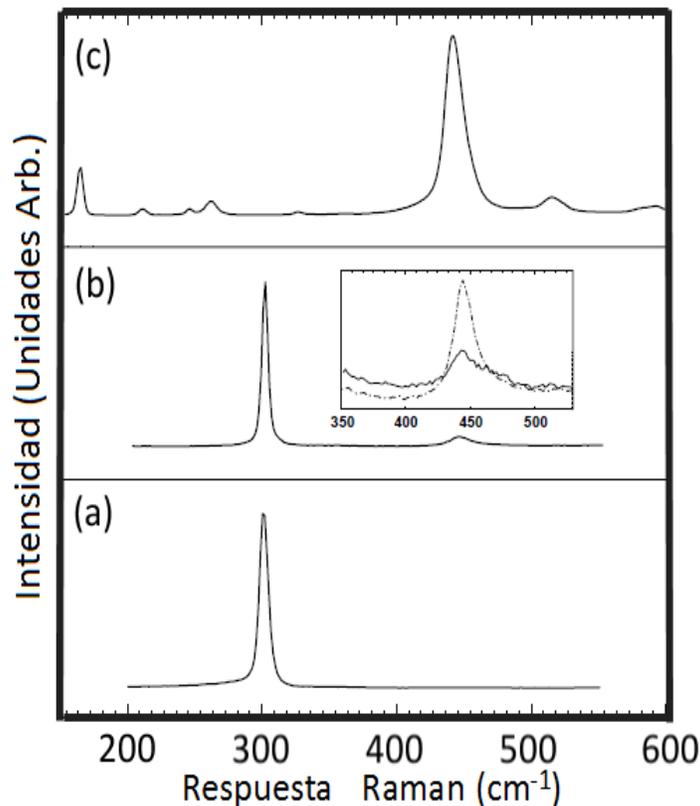


Figura 2.10. Comparación de espectros Raman de Ge poroso y cristalino [71].

Otro análisis presentado por V. A. Karavanskii y científicos colaboradores [72], estudia las propiedades estructurales de muestras de Ge preparadas mediante deposición de vapor químico y separación de fase, dicho análisis fue hecho por medio de espectroscopia Raman, los resultados revelan la presencia de nanocristales de Ge de aproximadamente 8 a 10 nm, dando la idea de que las estructuras porosas de Ge están compuestas de pequeños nanocristales, mismos a los que se les atribuye un efecto de confinamiento cuántico, en la gráfica 2.11, se observan los picos Raman (círculos negros y cuadrados abiertos) de muestras experimentales de Ge cristalino (c-Ge), Ge poroso (P-Ge) y Ge amorfo (a-Ge); observamos de manera significativa que la muestra de Ge poroso tiene un comportamiento similar al Ge amorfo, este hecho respalda la teoría que advierte de la existencia de pequeños nanocristales en la estructura. La gráfica 2.12 muestra el espectro Raman experimental para el Ge poroso y su comparación con el espectro de Raman calculado que asume un efecto de confinamiento cuántico.

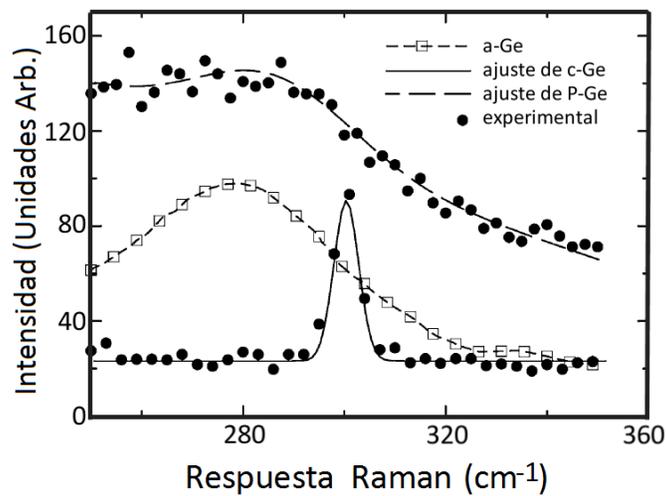


Figura 2.11. Respuesta Raman de Ge poroso experimental y teórico [72].

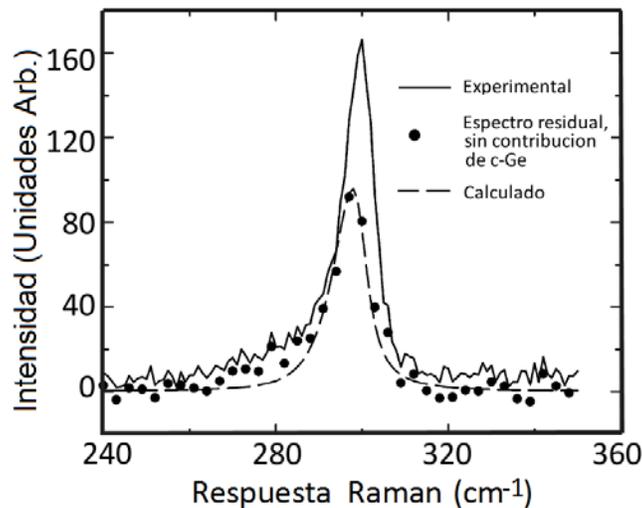


Figura 2.12. Comparación de respuesta Raman de nanoestructuras de Ge [72].

De igual forma para el Silicio, Fukata y colegas [73], vía Vapor-Líquido-Sólido (VLS) y ablación láser, sintetizaron dos muestras de nanoalambres de este material a 1473° K, las muestras fueron oxidadas térmicamente a 973° K y 1273° K, después de la síntesis se analizó y comparó el espectro Raman de dichas muestras, en la figura 2.13 podemos observar los picos Raman para el Silicio cristalino en comparación con una de las muestras sintetizadas, (b) muestra la gráfica comparativa de los picos Raman correspondientes a los modos ópticos de la muestra sintetizada y las oxidadas a 973° K y 1273° K.

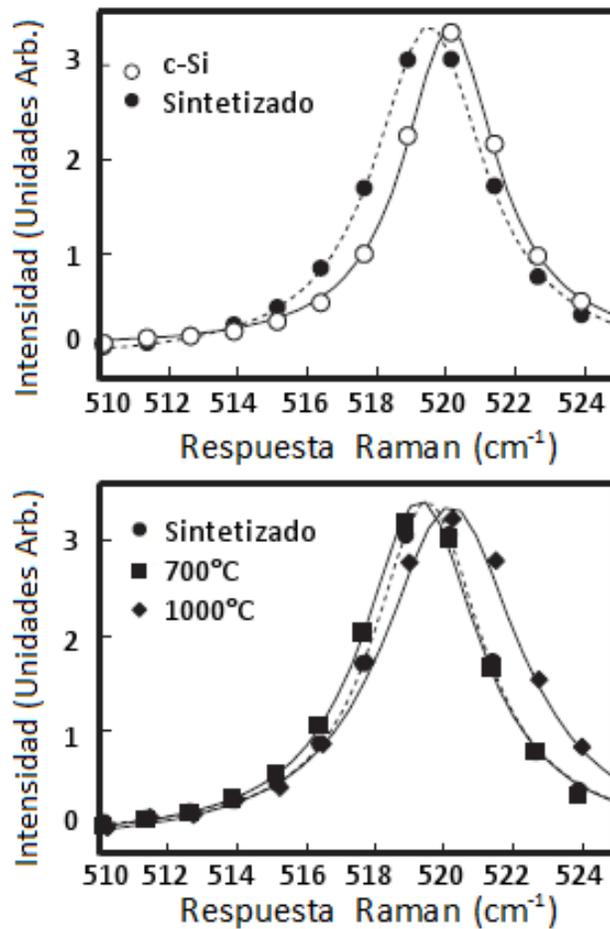


Figura 2.13. Corrimiento de picos Raman de nanoestructuras de Si [73].

Podemos observar un efecto de confinamiento cuántico en los modos ópticos de los nanoalambres, los resultados muestran un comportamiento asimétrico de los picos Raman a bajas frecuencias, este efecto se debe a que durante el tiempo de oxidación de las muestras el diámetro disminuyó. Por otro lado una oxidación en mayor proporción produce que se obtenga un pico Raman del modo óptico del nanoalambre de mayor intensidad; se confirmó que las frecuencias fonónicas del modo óptico para nanoalambres de Silicio están estrechamente relacionadas con el confinamiento de estas nanoestructuras.

J. Qui y colaboradores [74], muestran el espectro Raman a temperatura ambiente del Silicio cristalino y de nanoalambres de Silicio (fig. 2.14) en comparación con resultados teóricos obtenidos mediante el modelo de confinamiento de fonones propuesto por Richter, Campbell y Fauchet (RCF) [75]; podemos observar un comportamiento asimétrico hacia bajas frecuencias mismo que está de acuerdo a la teoría de confinamiento fonónico.

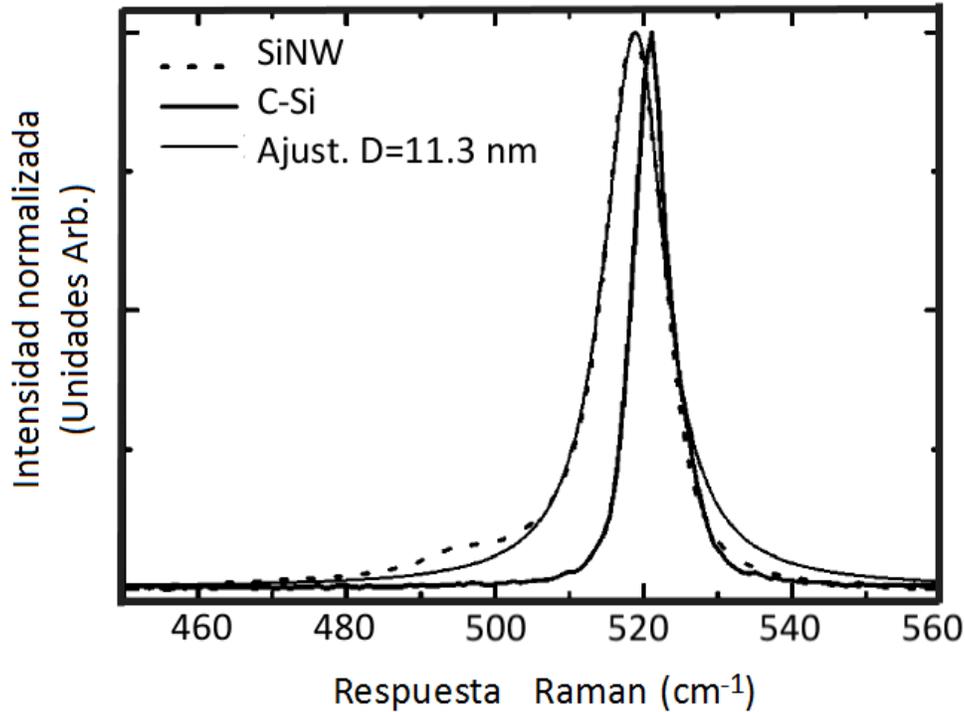


Figura 2.14. Comparación entre Silicio cristalino y nanoalambres de Silicio [74].

Observamos un comportamiento similar entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante cálculo teórico, esto indica que la identificación del pico Raman es correcta si se hace utilizando el modelo teórico propuesto, por otro lado se obtuvo un diámetro del nanoalambre de 11.3 nm.

Los cálculos del espectro Raman requieren de información acerca de los modos vibracionales del material que se esté estudiando. Los fonones acústicos de un alambre infinito pueden calcularse usando la teoría elástica; como ejemplo, en un trabajo realizado por T. Thonhauser y G. D. Mahan [76], mencionan que esta teoría es útil únicamente para bajas frecuencias de vibración, por ello eligieron un modelo introducido por Keating [77]; dicho modelo ha sido utilizado en numerosas ocasiones y se ha demostrado su correcto funcionamiento en la descripción de los modos vibracionales de materiales cristalinos y en especial los que poseen estructura tipo diamante.

Thonhauser y Mahan utilizan el modelo de Keating para calcular los modos de vibración de nanoalambres de Silicio en la dirección [111]. También calculan el espectro Raman de nanoalambres de Silicio mediante el uso del modelo de polarizabilidad local de enlaces, donde se utilizan los modos de vibración obtenidos a partir de la propuesta de Keating.

Dicha metodología ha sido utilizada no solo para estructuras cristalinas sino también para nanoestructuras, en particular en modelos de nanoesferas de Silicio, Si amorfo, Puntos cuánticos, entre otros; Thonhauser y Mahan, aplican dichas teorías para el cálculo de espectro Raman de nanoalambres, los valores de proporciones de intensidad $I_{n'n}(\omega)$ en las posiciones de los picos de 519 cm^{-1} y cercanas a 50 cm^{-1} para nanoalambres con diámetros diferentes, se encuentran en la tabla 2.1. Estas intensidades tienen un comportamiento convergente y directamente proporcional al diámetro de los nanoalambres.

Diámetro [nm]	$\frac{I_{zz}(\sim 50\text{ cm}^{-1})}{I_{zz}(519\text{ cm}^{-1})}$	$\frac{I_{yy}(\sim 50\text{ cm}^{-1})}{I_{yy}(519\text{ cm}^{-1})}$	$\frac{I_{yy}(519\text{ cm}^{-1})}{I_{zz}(519\text{ cm}^{-1})}$
1.5	0.138	0.987	0.246
2.3	0.125	0.772	0.249
3.1	0.231	1.113	0.339
3.8	0.205	0.994	0.343
4.6	0.222	1.079	0.345
5.4	0.200	0.966	0.347

Tabla. 2.1. Tabla comparativa de nanoalambres de Silicio [76].

2.6 Modelo de Keating.

Existen diferentes modelos, que tratan de reproducir el comportamiento tanto de la estructura de bandas, como de la respuesta Raman de nanoestructuras, en este caso de cristales semiconductores como el Silicio y el Germanio.

En la actualidad, son pocos los modelos de cristales tridimensionales, que permiten obtener expresiones simples y de fácil análisis de las relaciones de dispersión fonónicas, uno de esos modelos es el propuesto por Keating, que expresa la energía potencial interatómica, en términos de los productos escalares de los vectores de longitud de enlace.

El potencial de fuerzas de valencia de Keating (o simplemente modelo de Keating), satisface la condición de invariancia de la energía potencial ante traslaciones y rotaciones.

El modelo de Keating describe la energía potencial ϕ para un átomo del tipo s ($s = 1, 2$), situado en i -ésima celda primitiva de la red del cristal en la forma:

$$\phi_{r_i^s} = \frac{3}{16r_0^2} \alpha_K \sum_{j=1}^4 [\Delta(\vec{r}_j^{is} \bullet \vec{r}_j^{is})]^2 + \frac{3}{8r_0^2} \beta_K \sum_{j,k=1}^4 [\Delta(\vec{r}_j^{is} \bullet \vec{r}_k^{is})]^2, \dots\dots\dots(2.1)$$

donde r_j^{is} es el vector de longitud de enlace del átomo is y su vecino j , r_0 es la longitud de enlace en equilibrio, α_K y β_K son las constantes de Keating de fuerza central y no central, respectivamente.

Introduciendo los desplazamientos de los átomos desde las posiciones de equilibrio $\vec{u}(\vec{r}_i^s) = \vec{r}_i^s - \vec{R}_i^s \equiv \vec{u}_i^s$, $\vec{u}(\vec{r}_j) = \vec{r}_j - \vec{R}_j \equiv \vec{u}_j$ (fig. 2.15), podemos expresar los cambios de los productos escalares en términos de dichos desplazamientos, Obteniendo:

$$\Delta(\vec{r}_j^{is} \bullet \vec{r}_k^{is}) = \vec{R}_j^{is} \bullet \vec{u}_k^{is} + \vec{R}_k^{is} \bullet \vec{u}_j^{is} + \vec{u}_j^{is} \bullet \vec{u}_k^{is}, \dots\dots\dots(2.2)$$

aquí, \vec{u}_j^{is} denota el vector de diferencia $\vec{u}_j - \vec{u}_i^s$. Aplicando la aproximación armónica, es decir, expresando los cuadrados de los cambios de los productos escalares, hasta términos de segundo orden en los desplazamientos, podemos escribir el potencial de Keating de la siguiente manera:

$$\phi_{r_i^s} = \frac{3}{4} \alpha_K \sum_{j=1}^4 [\vec{R}_j^s \bullet \vec{u}_j^{is}]^2 + \frac{3}{8} \beta_K \sum_{j,k>j}^4 [\vec{R}_j^s \bullet \vec{u}_k^{is} + \vec{R}_k^s \bullet \vec{u}_j^{is}]^2, \dots\dots\dots(2.3)$$

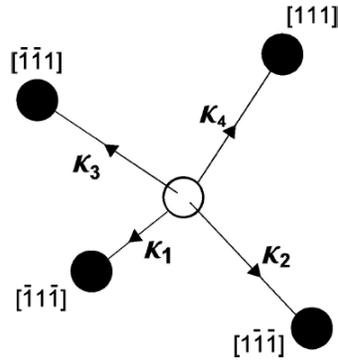


Figura 2.15. Representación esquemática de los enlaces de un átomo (círculo vacío) con sus cuatro vecinos más cercanos (círculos negros) en la estructura del Diamante, tomada de ref. [77].

con dicho potencial, se pueden obtener las bandas de dispersión fonónicas para un cristal, como en el caso de la ref. [78] donde obtuvieron las bandas fonónicas del Silicio, utilizando el modelo de Keating (figura 2.16).

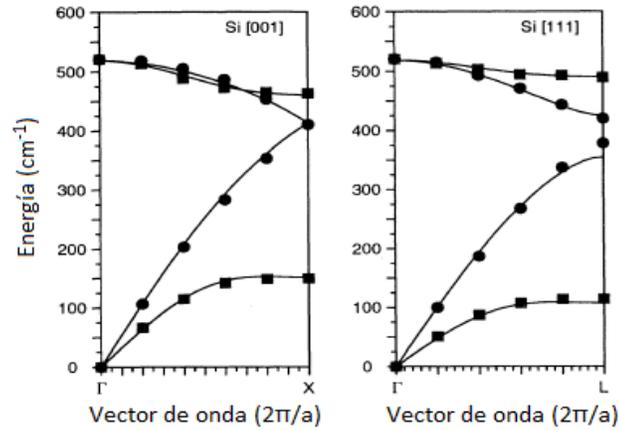


Figura 2.16. Bandas Fonónicas del Silicio calculadas con el modelo de Keating (línea continua) [78], en comparación con datos obtenidos de dispersión de neutrones (círculos y cuadrados) [79].

A pesar de que este cálculo se aproxima bastante a los resultados experimentales, tiene la desventaja de utilizar cerca de 11 parámetros (mostrados en la tabla 2.2) en comparación con otros modelos como en el caso del modelo de potenciales atómicos de Born, (utilizado para la realización de este trabajo de tesis) que solo hace uso de las constantes de fuerza central y no central entre los primeros vecinos, la representación de sitios y la masa de cada átomo.

Parámetro	Valor
α_0	4.940
β_0	0.479
κ_0	0.699
τ_0	0.520
n_α	-9.58
n_τ	-14.5
m_β	8.40
m_κ	4.07
l_β	7.36
l_κ	-5.25
l_τ	-1.39

Tabla 2.2. Parámetros utilizados al aplicar el modelo de Keating [78].

El modelo de Born de igual forma que el de Keating, no reproduce exactamente la estructura de bandas, pero si se aproxima lo suficiente como para utilizarlo como modelo en la descripción de la propiedades vibracionales de nanoestructuras, la ventaja significativa es que al utilizar solo dos parámetros de interacción, el tiempo de cálculo y la complejidad del mismo se ve reducido significativamente, es por ello que elegimos trabajar con dicho modelo.

2.7 Modelo de confinamiento de fonones.

En el caso de la Respuesta Raman, y al igual que el análisis de estructura de Bandas fonónicas, existen pocos métodos que permiten de manera sencilla, obtener datos que se aproximen a los casos experimentales, por ejemplo, existe la teoría fenomenológica propuesta primero por Richter y Z. P. Wang [75], para el caso de nanopartículas esféricas, misma que se extendió en un modelo propuesto por Campbell y Fauchet [80] a nanoestructuras de tipo cilíndricas, donde se confirma la presencia del fenómeno de confinamiento fonónico, mismo que se observa en el desplazamiento de los picos Raman obtenidos.

La función del vector de onda \mathbf{q}_0 , en un cristal infinito, utilizada por Richter y colaboradores, está dada por:

$$\phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}} \dots\dots\dots(2.4)$$

donde $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ representa la periodicidad de la red; Richter y Wang, asumen que el cristal tiene una forma esférica, con diámetro L y por lo tanto los fonones se restringen al volumen del cristal. Ellos impusieron esta localización con la sola sustitución de ϕ por una nueva función llamada ψ .

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) &= A \exp\left\{-\frac{r^2}{2} / \left(\frac{L}{2}\right)^2\right\} \phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \dots\dots\dots(2.5) \\ &= \psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \cdot u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \end{aligned}$$

con:

$$|\psi|^2 = A^2 \exp\left\{-r^2 / \left(\frac{L}{2}\right)^2\right\} \dots\dots\dots(2.6)$$

ψ está relacionada a $|r| \leq L$ en forma de una función de distribución de Gauss de tamaño $\sqrt{\ln 2} L$ que puede expandirse en series de Fourier:

$$\psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \int d^3 q C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \dots\dots\dots(2.7)$$

donde los coeficientes de Fourier $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ están dados por:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 r \psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \dots\dots\dots(2.8)$$

insertando ψ' de la ecuación (2.7) en la expresión anterior tenemos:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \frac{AL}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{L}{2}\right)^2 (\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^2\right\}, \dots\dots\dots(2.9)$$

con estos coeficientes se puede obtener el espectro Raman de la nanoestructura y de esta manera discutir el comportamiento de los picos Raman.

Las líneas Raman para muestras de microcristales muestran un corrimiento hacia bajas frecuencias. También se produce un efecto de asimetría usando este modelo, tal como se observa en la figura 2.17 tomada de la referencia [75].

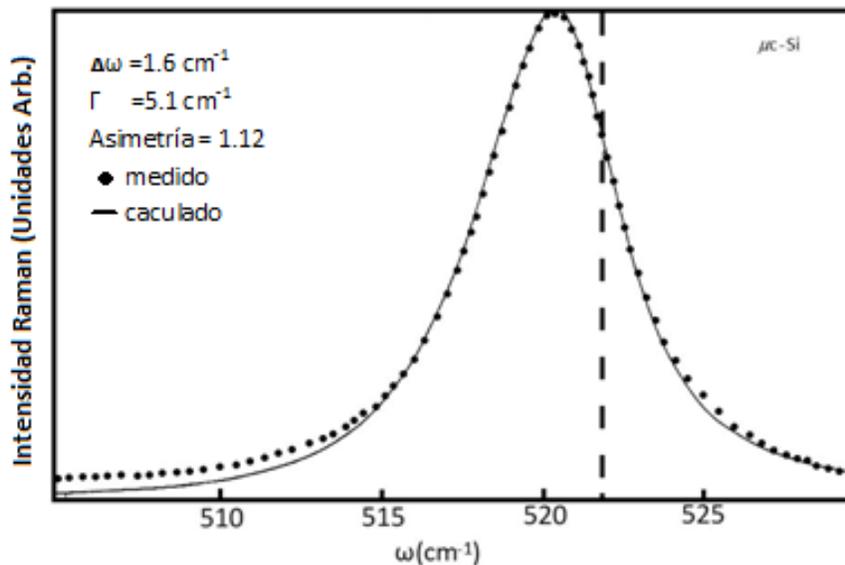


Figura 2.17. Respuesta Raman medida y calculada de un microcristal de Silicio, la línea punteada representa la frecuencia del caso cristalino [75].

Entre otros estudios dedicados al análisis de nanoestructuras de Silicio y Germanio, encontramos a Bibo y colaboradores [81] en donde el espectro intrínseco Raman de materiales de Silicio en una escala nanométrica ha sido interpretado basándose en el modelo de microcristales [80], este modelo propone un efecto de confinamiento cuántico. La tabla 2.3 muestra para el Silicio cristalino y dos muestras de nanoalambres de Si, los picos de frecuencia, el FWHM (Full Width at Half Maximum), coeficientes de ensanchamiento y asimetría, los diámetros de las nanoestructuras medidos por un microscopio electrónico, los calculados mediante la respuesta Raman y los tamaños de grano, podemos observar que el modelo utilizado se acerca a los parámetros medidos experimentalmente.

Muestras	Frecuencia Raman (cm^{-1})	Corrimiento de Frecuencia (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Coefficiente de ensanchamiento C_b	Coefficiente de asimetría C_a	Diámetro medido (nm)	Diámetro calculado por Raman (nm)	Tamaño de grano (nm)
Si Nw A	504	18	23.1	8.3	1.41	13	9.5	10
Si NW B	511	9	15.6	5.6	1.11	20	13.0	15
c-Si	520	0	2.8	1	1			

Tabla. 2.3. Tabla comparativa de Nanoestructuras de Silicio [81].

Realizando un estudio más detallado para eliminar cualquier discrepancia se comparó el espectro Raman de dos muestras de nanoalambres fabricadas mediante ablación laser, contra cálculos teóricos utilizando el modelo de microcristales (figura 2.18); obteniendo picos cercanos a 486 cm^{-1} para la muestra (b) y 495 cm^{-1} para la muestra (a). Las muestras fueron sintetizadas bajo diferentes condiciones de crecimiento, por ello presentan distribuciones de diámetro distintas, en la muestra (a) se tiene un diámetro de 13 nm y en la muestra (b) distribuciones de 15 a 60 nm.

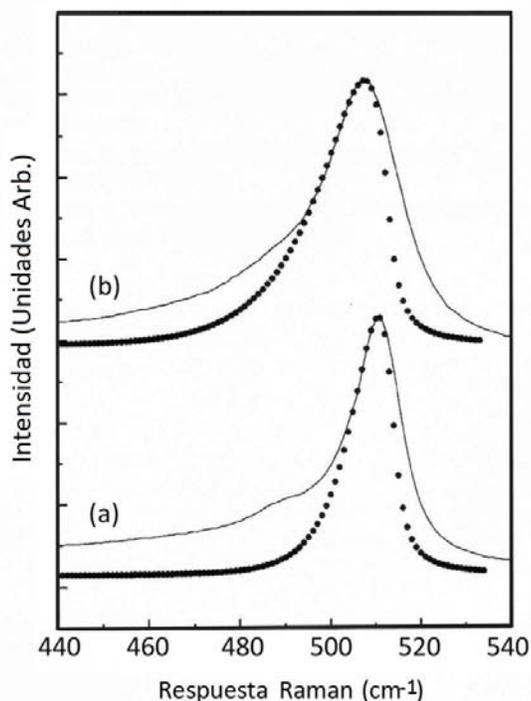


Figura 2.18. Gráfica comparativa de respuesta Raman de Si Nw , (a) muestra experimental "a" (línea continua) y calculado (puntos) (b) muestra experimental "b" (línea continua) y calculado (puntos) [81].

Este hecho puede atribuirse a capas de Silicio amorfo en la superficie de los nanoalambres; una segunda discrepancia se deriva al observar que el tamaño medido mediante el cálculo Raman es 3.5 nm más pequeño que el obtenido por microscopia electrónica, esta distorsión es muy común dentro de materiales nanoestructurados, los cuales suelen tener defectos de superficie que provocan variaciones en las mediciones.

En una publicación hecha por S. Piscanec y colegas [82], en la cual utilizan el modelo de RFC para calcular la respuesta Raman de nanoalambres de Silicio, comparándola contra resultados experimentales. En la gráfica 2.19 podemos observar los valores de frecuencia de los picos Raman para diferentes diámetros de nanoalambres y puntos cuánticos; se observa un claro efecto de confinamiento fonónico directamente proporcional al diámetro de las nanoestructuras.

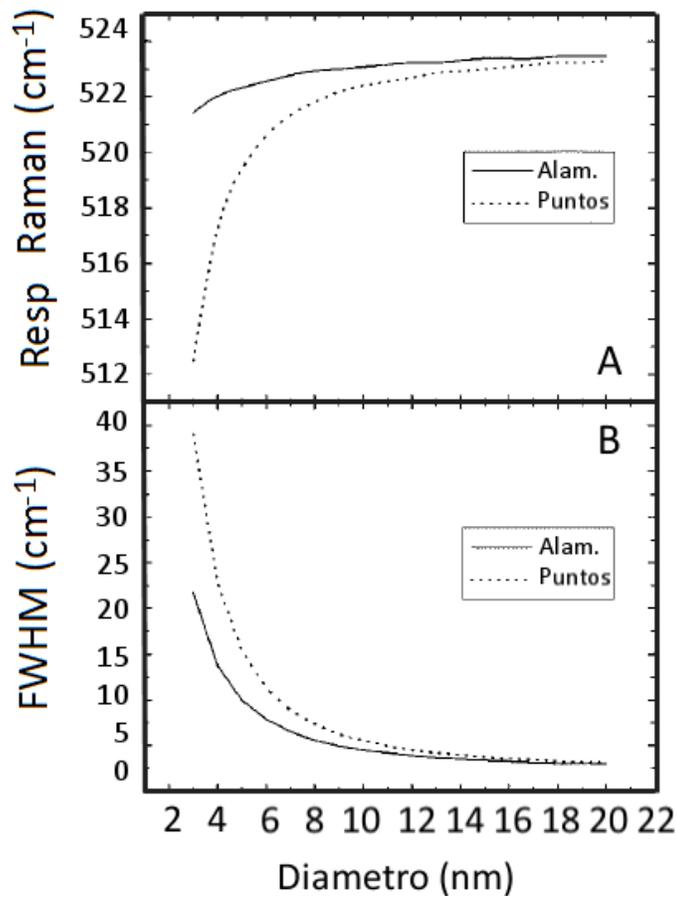


Figura 2.19. Corrimiento de (A) picos Raman y (B) FWHM en función del diámetro [82].

En la figura 2.20 se muestra el espectro Raman de un nanoalambre de Silicio excitado a diferentes longitudes de onda en comparación con el c-Si, estas gráficas muestran que al excitar las nanoestructuras se observa un corrimiento hacia bajas frecuencias y un ensanchamiento del pico, dando la idea de la participación del efecto de confinamiento cuántico.

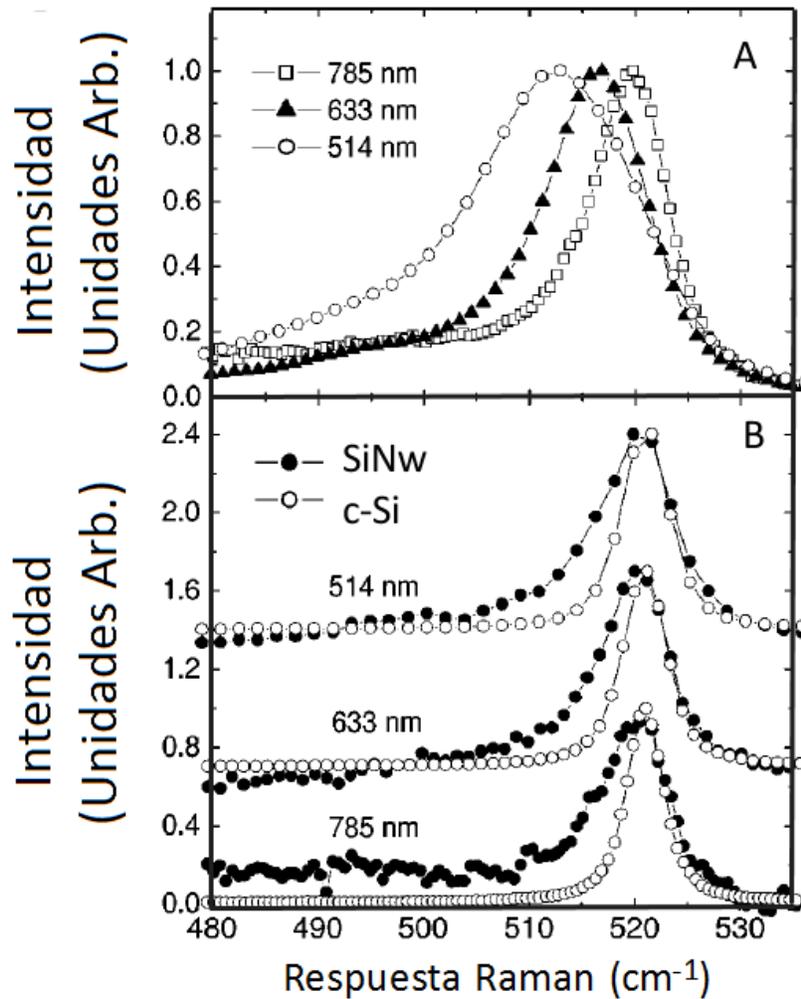


Figura 2.20. (A) Evolución del espectro Raman de nanoalambres de Si excitados a una potencia de laser de 3 mW (B) Comparación del espectro Raman de nanoalambres de Si y Silicio cristalino medidos a una potencia de laser de 0.02 mW con longitudes de onda de 514, 633 y 785 nm [82].

Xi Wang y colaboradores [83], analizaron el comportamiento de los picos Raman de nanoalambres de Germanio con diferentes diámetros y condiciones de preparación variables, reportan corrimientos de dichos picos, los cuales varían dependiendo de las condiciones experimentales; el estudio muestra que los picos correspondientes a los modos ópticos de los nanoalambres son dependientes de la potencia del laser con el que son excitados e independientes de la longitud de onda (Fig. 2.21).

Una primera comparación realizada entre los nanoalambres y el caso cristalino arroja la presencia de un corrimiento en los picos Raman, mismo que se atribuye a un efecto de confinamiento fonónico.

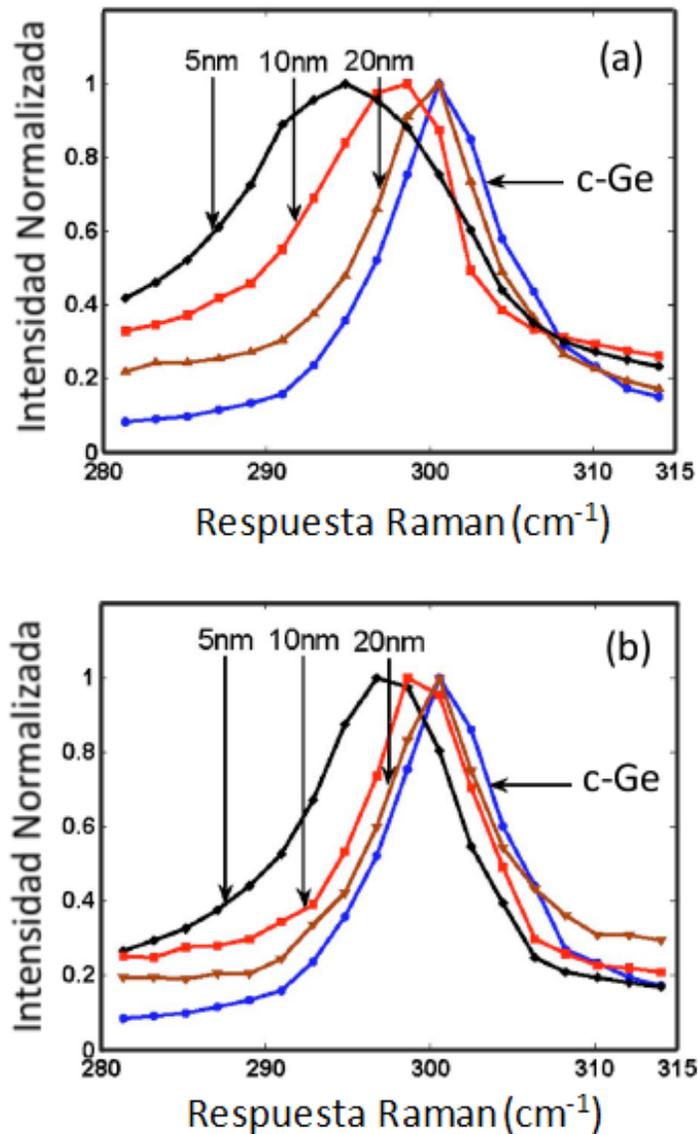


Figura 2.21. Ajustes de muestras experimentales de Germanio [83].

Una aproximación a este tipo de comportamiento se puede realizar mediante el modelo propuesto por RCF [75, 80], tal como se muestra en la figura 2.22, donde se comparan tres nanoalambres y una muestra de Ge cristalino contra el cálculo realizado usando el modelo de RCF, (a) se graficó la frecuencia del pico Raman contra el diámetro de nanoalambres en comparación al modelo de Richter (línea continua), (b) comparación realizada entre el FWHM (ancho del pico Raman) y el diámetro de los nanoalambres contra el modelo propuesto.

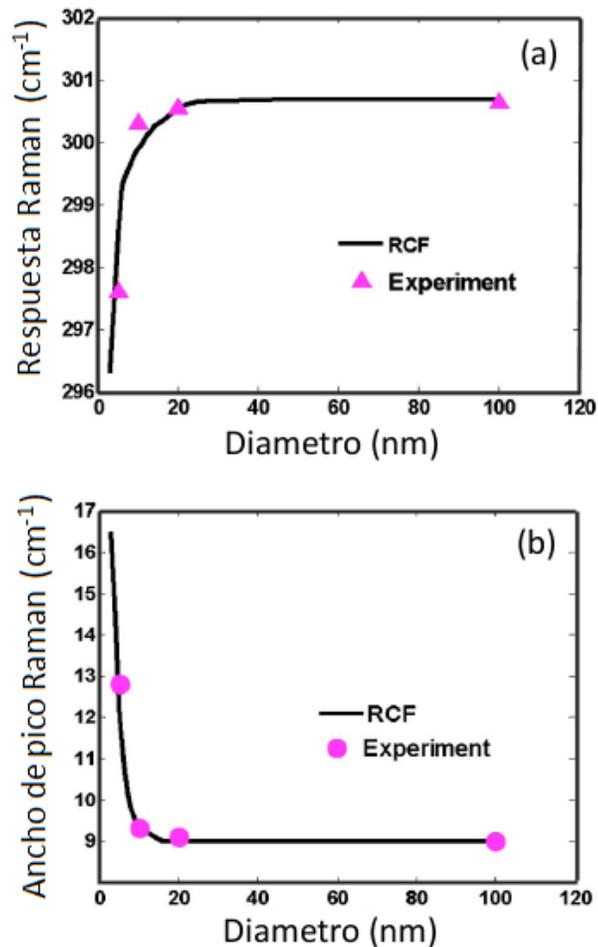


Figura 2.22. Corrimiento de picos Raman experimentales contra modelo teórico [83].

Otra investigación que intenta explicar el corrimiento de los picos Raman de nanoalambres de Ge, es la realizada por Jalilian y colaboradores [84], en ella se explica que el comportamiento observado de los picos Raman tienen que ver con un efecto de confinamiento cuántico, mismo que puede ser descrito mediante el modelo fenomenológico propuesto por RCF [75, 80]; se utilizó dicho modelo al ajustar los datos experimentales obtenidos entre nanoalambres de diversos diámetros y el Ge cristalino, tal como se muestra en la figura 2.23.

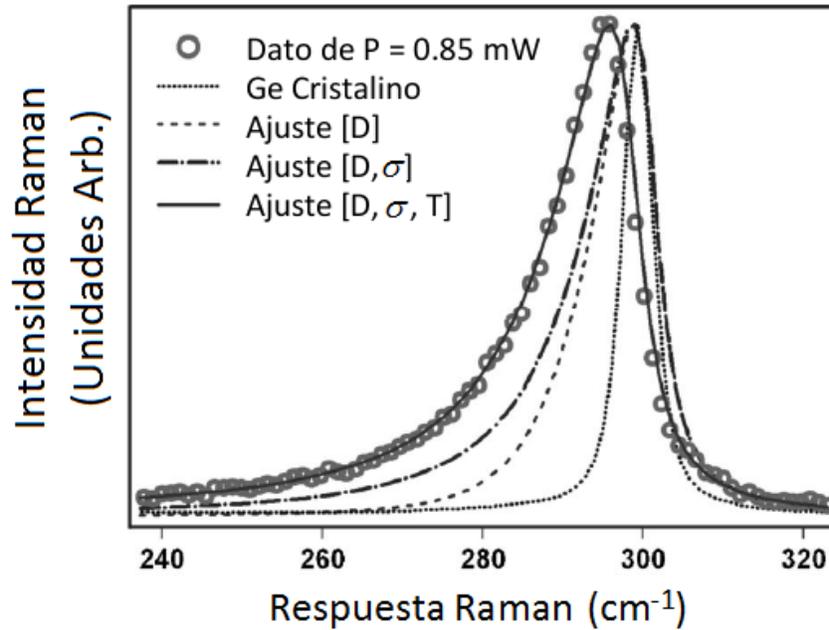


Figura 2.23. Corrimiento de picos Raman experimentales y ajustados de Ge [84].

La figura 2.24 muestra claramente el corrimiento de los picos Raman para diferentes nanoalambres de Ge con diámetros distintos y también se observan cambios en el ancho del pico.

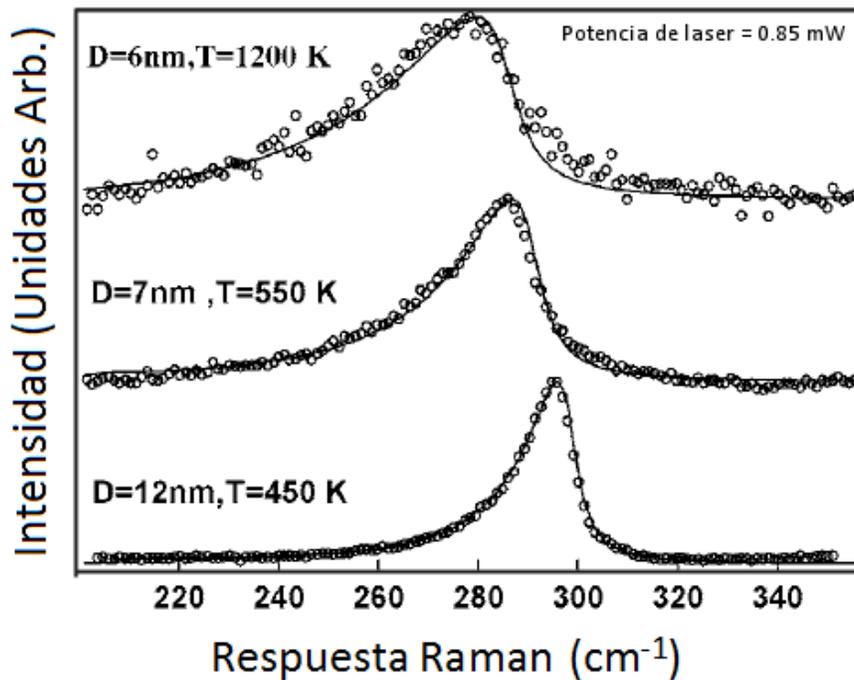


Figura 2.24 Comparación de respuestas Raman experimentales y ajustados de Ge [84].

Los valores de diámetro, posición del pico, ancho del pico y el grado de asimetría se muestran en la tabla 2.4.

Diámetro (D) (nm)	Posición del pico (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Asimetría (A)
12	301	13	2.58
7	286	22	3.18
6	280	31	3.5

Tabla. 2.4. Tabla comparativa de nanoalambres de Ge [84].

El comportamiento asimétrico hacia bajas frecuencias del espectro Raman de nanoalambres de Ge muestra una dependencia con el diámetro de nanoalambre, hecho que confirma la idea de la existencia del confinamiento cuántico, por otro lado el modelo propuesto por Richter provee una buena aproximación a los resultados experimentales.

Por otro lado un estudio hecho por Konstantinović [85], enfocado en la relación que tiene el calentamiento sobre muestras de Nanoalambres de Silicio originado por un laser al momento de realizar mediciones de espectroscopia Raman, arroja la siguiente gráfica.

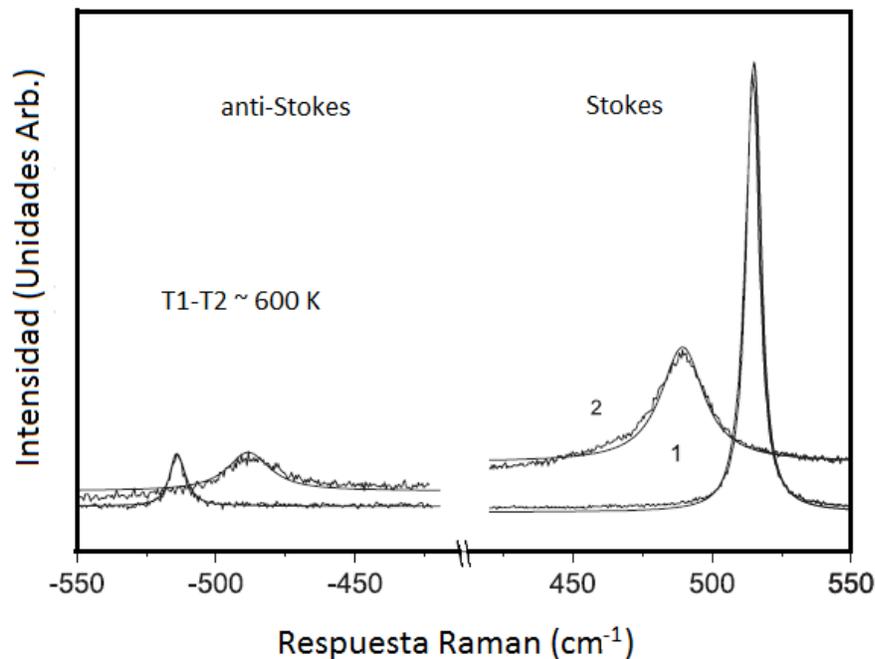


Figura 2.25 Espectro Raman Stokes y anti-Stokes de nanoalambres de Silicio medidos con dos potencias de laser diferentes las líneas sin distorsión son resultados calculados [85].

Se puede ver en la fig. 2.25 que la relación de intensidad entre los espectros Raman Stokes y anti- Stokes disminuye a medida que la potencia láser aumenta. Esto implica que un cambio dramático en la temperatura local de los nanoalambres tiene lugar durante las mediciones.

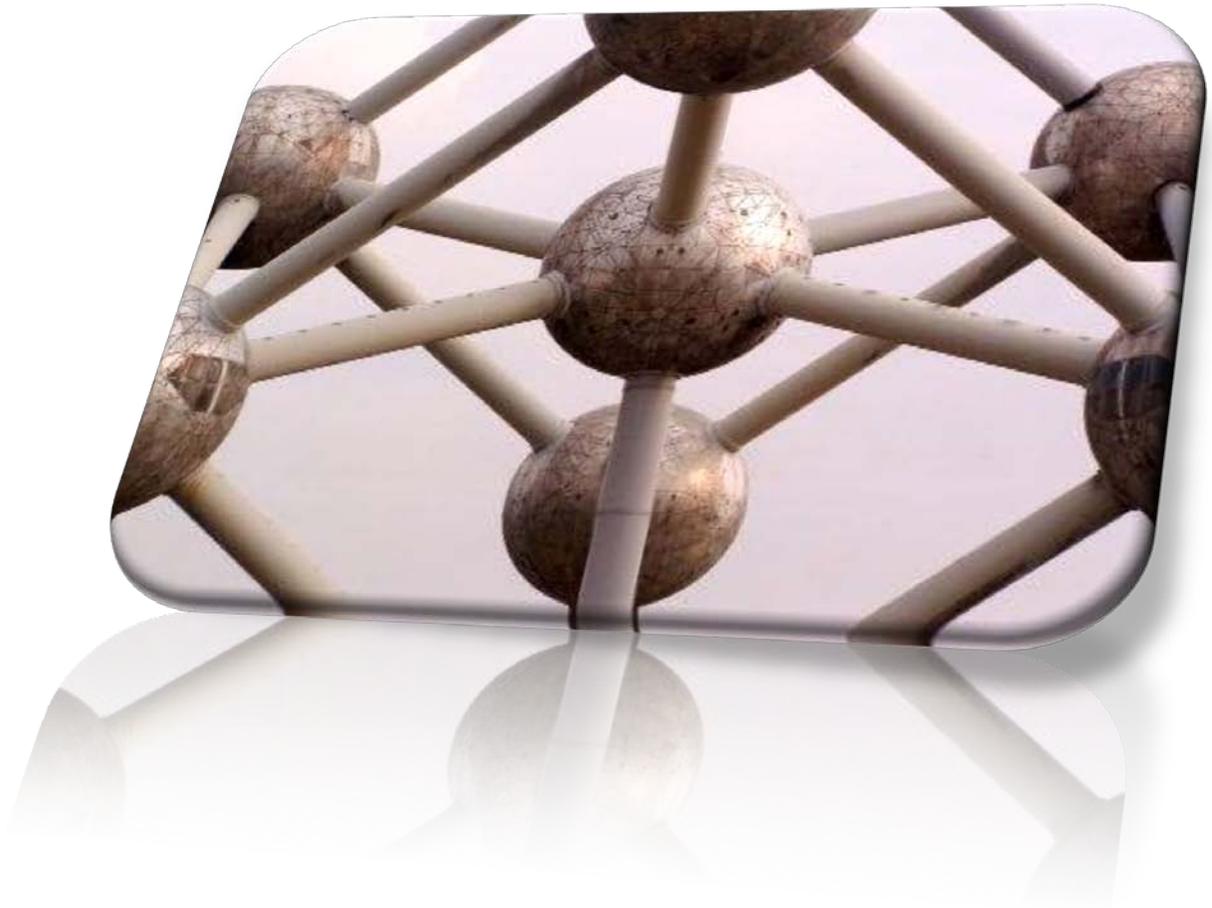
En la comparación entre el cálculo realizado y el espectro Raman medido, la curva teórica se obtuvo tomando la línea Lorentz que incluye efectos anarmónicos a través de tres y cuatro procesos de decaimiento fonónico [86, 87], La diferencia de temperatura estimada a partir de los espectros Raman Stokes y anti-Stokes es alrededor de 600° K.

La comparación entre el cálculo y los datos experimentales muestra que el corrimiento y ensanchamiento de los picos se debe principalmente a un efecto de calentamiento térmico, originado por la potencia del laser. La asimetría del pico Raman, debida al efecto de confinamiento fonónico, no se observa.

Este trabajo demuestra que efectos anarmónicos existen en muestras de nanoalambres de Silicio, también se comprueba que el corrimiento y el ensanchamiento del pico Raman de primer orden están determinados por el calentamiento local, mientras que el confinamiento desempeña un papel secundario.

CAPÍTULO 3

Modelo y Resultados



3.1. Introducción.

En el presente capítulo, se determinan los elementos utilizados para el cálculo de los modos de vibración y del espectro Raman.

Se calculó la estructura de bandas de dispersión fonónicas y el espectro Raman de nanoalambres y estructuras porosas de Silicio y Germanio utilizando: el modelo de superceldas, el potencial de Born, el modelo de polarizabilidad local de enlaces y las funciones de Green de desplazamiento.

Posteriormente, se comparan los resultados obtenidos mediante el uso del modelo teórico propuesto contra datos derivados de muestras experimentales.

Finalmente se presentan las conclusiones a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis.

3.2 Modelado de superceldas

Haciendo uso del modelo de superceldas, podemos de forma sencilla realizar cálculos teóricos que nos permitan describir las interacciones fonónicas dentro de un material nanoestructurado. Utilizaremos una supercelda cubica que contiene 8 átomos como se muestra en la figura 3.1 con lados definidos en los tres ejes espaciales por:

$$\begin{aligned}
 A &\equiv a_x = a \\
 B &\equiv a_y = a \dots\dots\dots(3.1) \\
 C &\equiv a_z = a
 \end{aligned}$$

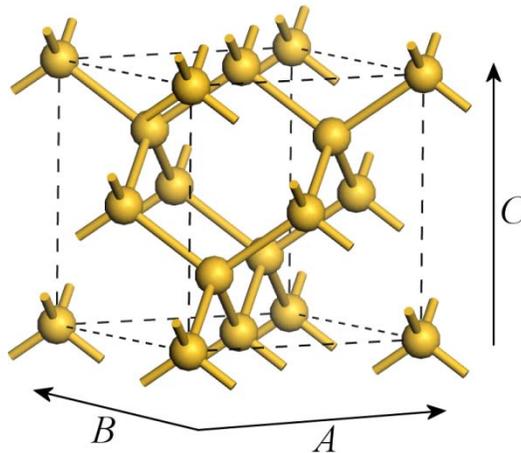


Figura 3.1. Celda de 8 átomos.

Una supercelda de 32 átomos como la mostrada en la figura 3.2 tendrá las siguientes dimensiones [88]:

$$\begin{aligned}
 a_x &= 2a \\
 a_y &= 2a \dots\dots\dots(3.2) \\
 a_z &= a
 \end{aligned}$$

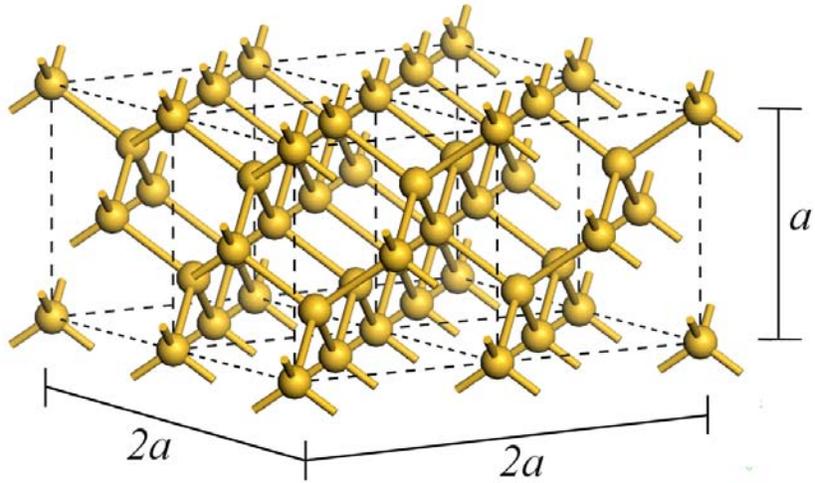


Figura 3.2. Supercelda de 32 átomos.

Para superceldas de mayor tamaño tendremos las dimensiones mostradas en la tabla 3.1:

Lado	Numero de átomos								
	8	32	72	128	200	288	392	512	648
a_x	a	$2a$	$3a$	$4a$	$5a$	$6a$	$7a$	$8a$	$9a$
a_y	a	$2a$	$3a$	$4a$	$5a$	$6a$	$7a$	$8a$	$9a$
a_z	a	a	a	a	a	a	a	a	a

Tabla 3.1. Dimensiones para construcción de superceldas.

Una supercelda con 128 átomos, será como la mostrada en la figura 3.3 [88]:

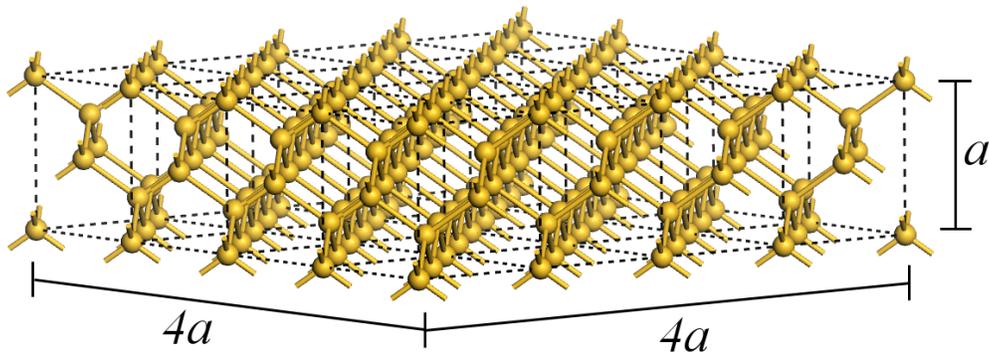


Figura 3.3. Supercelda de 128 átomos.

3.2.1 Estructuras Porosas

Para construir una estructura porosa, haremos uso de una supercelda a la cual le removeremos columnas de átomos en la dirección (0 0 1), se debe poner especial atención en conservar la periodicidad de la red, por ejemplo, para el caso de una supercelda de 8 átomos solo podremos quitar un máximo de dos átomos, si se removieran más de dos átomos, la supercelda perdería periodicidad.

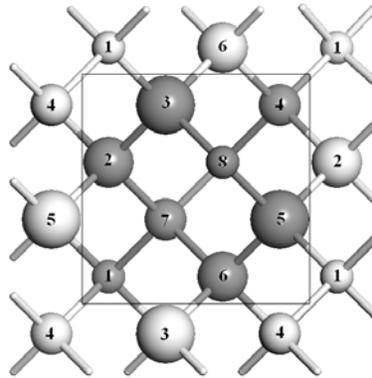


Figura 3.4. Celda de 8 átomos.

La figura 3.4 muestra una supercelda de 8 átomos la cual hemos numerado, para identificación de los átomos, en este caso removeremos la columna de átomos marcada con el número 8, y obtendremos una estructura porosa igual a la mostrada en la figura 3.5.

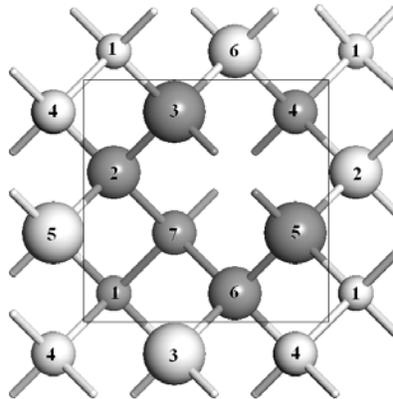


Figura 3.5. Celda de 8 átomos con poro en el átomo 8

Definiendo la porosidad como el porcentaje de átomos removidos en relación al número de átomos totales en la supercelda utilizada, es decir, si eliminamos un átomo de una supercelda de 8 átomos tendremos una porosidad del 12.5%.

Partiendo de una supercelda de 32 átomos (numerada para identificación) con $a_x = 2a$, $a_y = 2a$, $a_z = a$, como la mostrada en la figura 3.6, haremos una estructura porosa removiendo los átomos correspondientes a las columnas 29, 30, 31 y 32, obteniendo un dato igual al 12.5% de porosidad, figura 3.7.

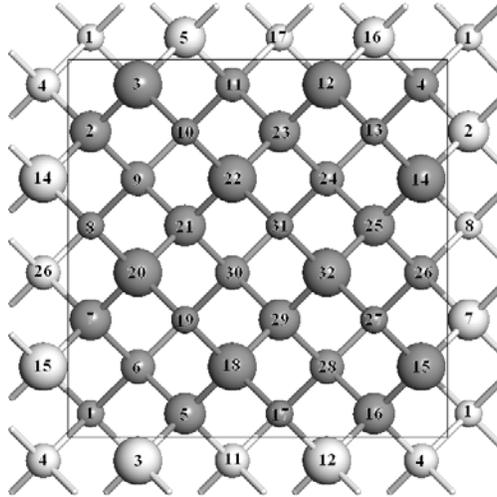


Figura 3.6. Celda de 32 átomos.

Otro dato importante es que la morfología del poro realizado es de tipo rombo y utilizando el modelo de superceldas, podremos hacer poros de tipo cuadrados, como se muestra en la figura 3.8, la ventaja principal en hacer poros cuadrados es que podemos alcanzar grandes porosidades contrario al caso de los rombos en los cuales no podemos llegar al 50% de porosidad, debido a que en este límite se pierde la periodicidad de la red.

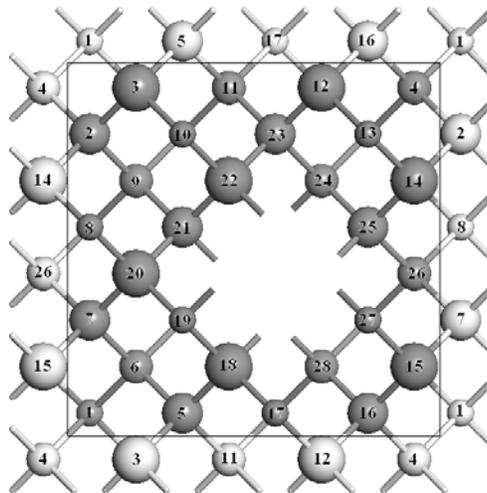


Figura 3.7. Celda de 32 átomos con poro en los átomos 29, 30, 31, 32.

La figura 3.8 muestra un poro cuadrado hecho removiendo las columnas de átomos correspondientes a los números 6, 9, 10, 13, 18-32, obteniendo una porosidad de 56.25 % de porosidad, podemos observar que el poro realizado tiene forma cuadrada y solo se conservo una capa de átomos que ayuda a mantener la periodicidad de la estructura, si aumentamos el tamaño de la supercelda y utilizamos la morfología propuesta, obtendremos porosidades más altas, tal como se puede observar en la tabla 3.2.

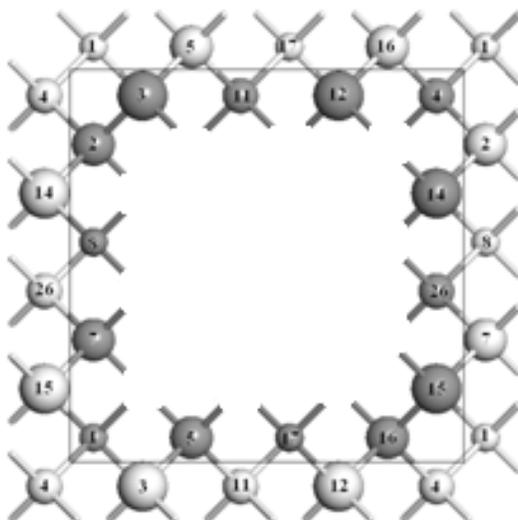


Figura 3.8. Estructura porosa a partir de una supercelda de 32 átomos, el poro fue hecho removiendo columnas de átomos en la dirección (0 0 1).

Número de átomos	Átomos removidos	Átomos restantes	% de porosidad
32	18	14	56.25
72	50	22	69.44
128	98	30	76.56
200	162	38	81.00
288	242	46	84.02
392	338	54	86.22
512	450	62	87.89
648	578	70	89.19

Tabla 3.2. Tabla comparativa de porosidades para diversas superceldas.

3.2.2 Nanoalambres

Para poder modelar nanoalambres, partiremos de la supercelda de 8 átomos (fig. 3.9), a esta celda le agregaremos átomos, que formaran capas alrededor de nuestra estructura y le daremos condiciones periódicas en el eje z , y en los ejes x - y le daremos condiciones de frontera libres, así podremos obtener alambres de diferentes diámetros.

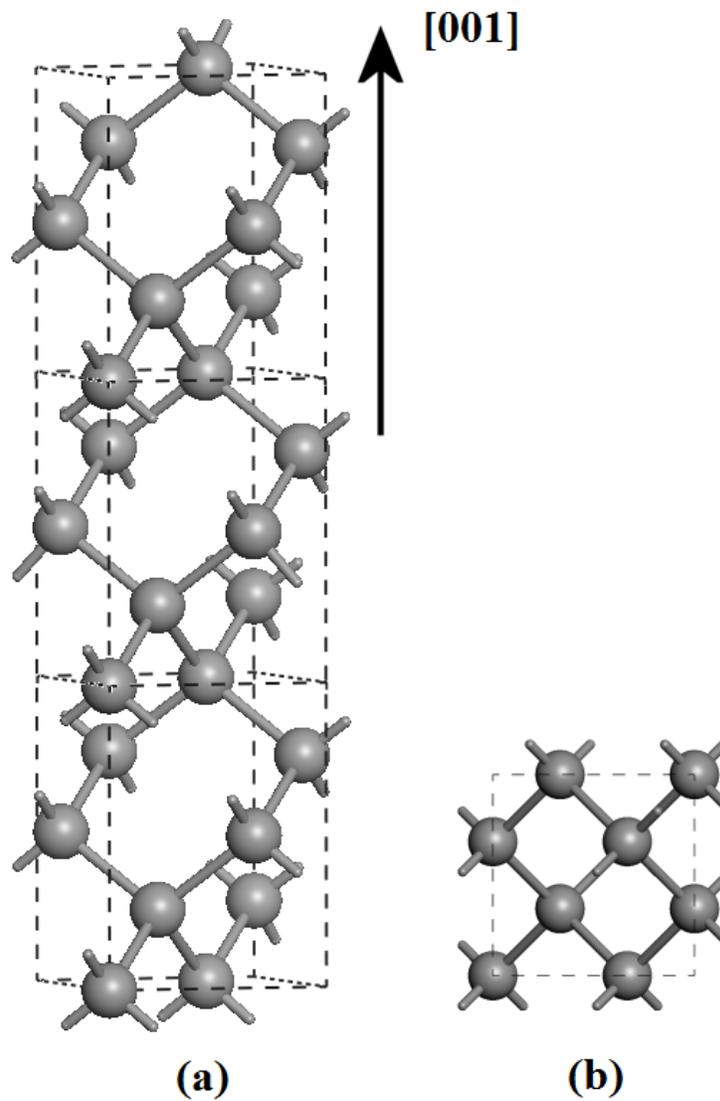


Figura 3.9. Nanoalambre de 8 átomos (a) vista en tres dimensiones (b) vista en el plano x , y .

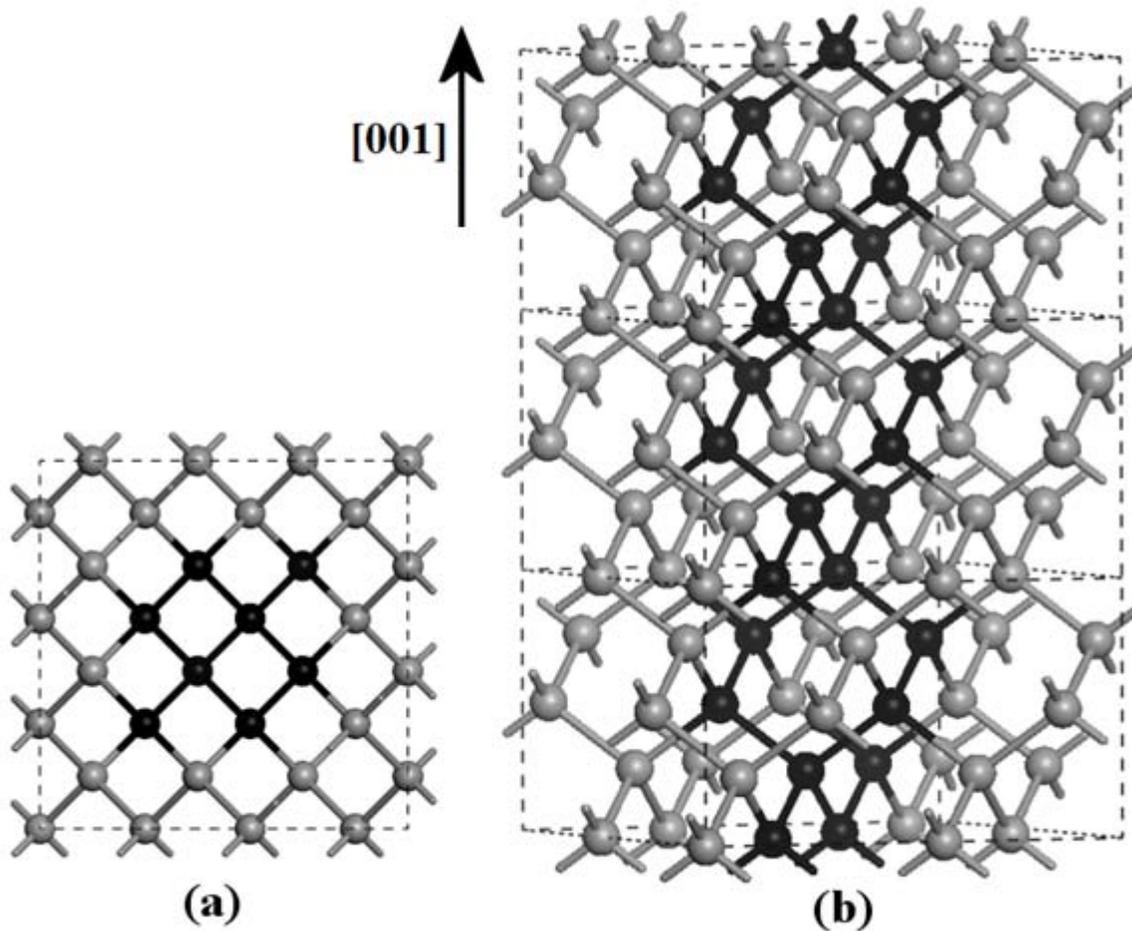


Figura 3.10. Nanoalambre de 32 átomos (a) proyección en el plano x, y, (b) estructura en tres dimensiones.

El siguiente nanoalambre será de 32 átomos (fig. 3.10), al nanoalambre de 8 átomos le agregaremos átomos de tal forma que formemos capas alrededor del alambre inicial, y con ello podamos tener un nanoalambre con más átomos y con un diámetro mayor, para el caso de nanoalambres con diámetros más grandes, el proceso es el mismo.

Así podemos tener nanoalambres cuadrados de 8, 18, 32, 50, 72, 98, 128, 162, 200, 242, 288, 338, 392, 450, 512, 578, 648 átomos.

3.3 Modelo de Born

El hamiltoniano que describe las vibraciones armónicas de una red, para una representación de sitios, esta dado por [89]:

$$H = \sum_{i,\alpha} \frac{P_{\alpha}^2(i)}{2M_{\alpha}(i)} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'ij} \phi_{\alpha\alpha'}(ij) U_{\alpha'}(j) , \dots\dots\dots(3.3)$$

en donde:

$$\phi_{\alpha\alpha'}(i, j) = \frac{\partial^2 U_{ij}}{\partial u_{\alpha}(i) \partial u_{\alpha'}(j)} , \dots\dots\dots(3.4)$$

$U_{\alpha}(i)$ y $U_{\alpha'}(j)$ son el potencial de los átomos i, j de acuerdo a las coordenadas de los ejes α y α' respectivamente, es decir, $\alpha, \alpha' = x, y, z$.

El modelo que describe el potencial de interacción de la red es el propuesto por Born [90, 91] y está dado por:

$$U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} (\alpha - \beta) \{ [\bar{u}(i) - \bar{u}(j)] \cdot \hat{r}_{ij} \}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \beta [\bar{u}(i) - \bar{u}(j)]^2 , \dots\dots\dots(3.5)$$

donde $\bar{u}(i) = \vec{r}(i) - \vec{R}(i)$ es el desplazamiento del i -ésimo átomo desde su posición de equilibrio, $\vec{r}(i), \vec{R}(i)$ son el vector de posición y el vector de posición en el equilibrio respectivamente del átomo i ; además \hat{r}_{ij} es un vector unitario a lo largo del enlace entre los dos átomos, α, β son las constantes de la fuerza de central no central respectivamente, j representa a los vecinos del átomo i , tal como se muestra en la figura 3.11.

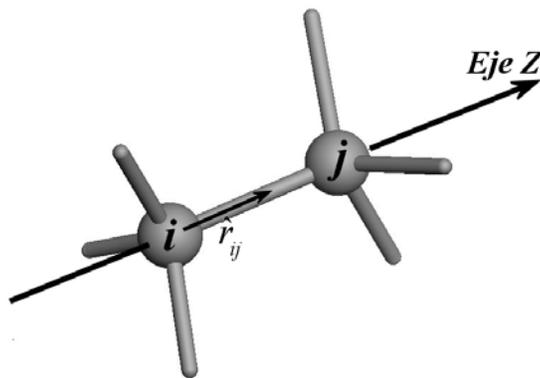


Figura 3.11. Representación de dos átomos (i, j) paralelos al eje z.

Los elementos de las matrices de interacción serán dadas por:

$$\phi_{\mu\mu'}(i, j) = \frac{\partial^2 U_{ij}}{\partial u_{\mu}(i) \partial u_{\mu'}(j)}, \dots\dots\dots(3.6)$$

con $\mu, \mu' = x, y \text{ ó } z$.

Si elegimos el eje z a lo largo de \hat{r}_{ij} , la matriz de interacción de Born ϕ tendrá la siguiente forma:

$$\phi = \begin{pmatrix} -\beta & 0 & 0 \\ 0 & -\beta & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha \end{pmatrix}, \dots\dots\dots(3.7)$$

sin embargo, debemos expresar ϕ en función de las coordenadas del sólido, para ello es necesario calcular las matrices de interacción de los cuatro primeros vecinos alrededor del átomo central. Para estructuras tetraédricas, las posiciones de los cuatro átomos vecinos alrededor del átomo central localizado en $(0, 0, 0)$ se muestran en la figura 3.12 y están dadas por:

$$R_1 = (1, 1, 1)a/4, R_2 = (-1, -1, 1)a/4, R_3 = (-1, 1, -1)a/4, R_4 = (1, -1, -1)a/4, \dots\dots(3.8)$$

Donde para el Silicio tenemos que el parámetro de red es: $a = 5.43 \text{ \AA}$ y para el Germanio $a = 5.65 \text{ \AA}$.

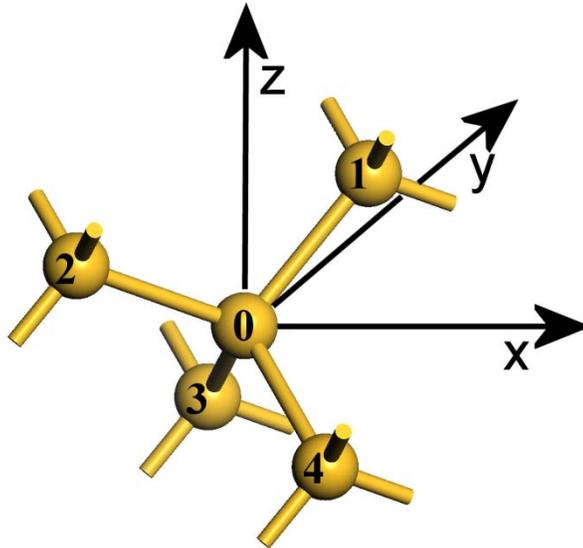


Figura 3.12. Posiciones de los cuatro vecinos cercanos alrededor del átomo central.

El elemento ϕ_{xx} de la primera matriz de interacción se obtiene por:

$$\phi_{xx}(0,1) = \frac{\partial^2 U_{0,1}}{\partial u_x(0) \partial u_x(1)} = -\frac{1}{3}(\alpha + 2\beta) \dots\dots\dots(3.9)$$

De forma similar podemos calcular todos los elementos de la matriz, y consecuentemente obtener las matrices de interacción de los cuatro vecinos al átomo central dadas por:

$$\phi_1 \equiv \phi(0,1) = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} (\alpha + 2\beta) & (\alpha - \beta) & (\alpha - \beta) \\ (\alpha - \beta) & (\alpha + 2\beta) & (\alpha - \beta) \\ (\alpha - \beta) & (\alpha - \beta) & (\alpha + 2\beta) \end{pmatrix}, \dots\dots\dots(3.10)$$

$$\phi_2 \equiv \phi(0,2) = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} (\alpha + 2\beta) & (\alpha - \beta) & (\beta - \alpha) \\ (\alpha - \beta) & (\alpha + 2\beta) & (\beta - \alpha) \\ (\beta - \alpha) & (\beta - \alpha) & (\alpha + 2\beta) \end{pmatrix}, \dots\dots\dots(3.11)$$

$$\phi_3 \equiv \phi(0,3) = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} (\alpha + 2\beta) & (\beta - \alpha) & (\beta - \alpha) \\ (\beta - \alpha) & (\alpha + 2\beta) & (\alpha - \beta) \\ (\beta - \alpha) & (\alpha - \beta) & (\alpha + 2\beta) \end{pmatrix}, \dots\dots\dots(3.12)$$

$$\phi_4 \equiv \phi(0,3) = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} (\alpha + 2\beta) & (\beta - \alpha) & (\alpha - \beta) \\ (\beta - \alpha) & (\alpha + 2\beta) & (\beta - \alpha) \\ (\alpha - \beta) & (\beta - \alpha) & (\alpha + 2\beta) \end{pmatrix}, \dots\dots\dots(3.13)$$

Las matrices de interacción $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ se indican en la figura 3.13.

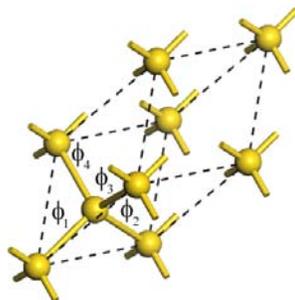


Figura 3.13. Representación de las matrices de interacción en una celda primitiva correspondiente a la celda unitaria fcc del diamante.

se puede mostrar que debido a la simetría tetraédrica:

$$\phi_{\sigma} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 = -\frac{4}{3}(\alpha - 2\beta)\mathbf{I} , \dots\dots\dots(3.14)$$

Utilizando el modelo de superceldas, las posiciones de equilibrio de los átomos i y j se pueden escribir como $\vec{l} + \vec{b}$ y $\vec{l}' + \vec{b}'$, siendo \vec{l}, \vec{l}' son las celdas unidad, y \vec{b}, \vec{b}' las posiciones dentro de las celdas. Para el caso de una supercelda de 8 átomos (figura 3.14) la transformada de Fourier de Φ puede escribirse como:

$$D_{\mu\mu'}(\vec{b}\vec{b}'|\vec{q}) = \sum_{\vec{l}\vec{l}'} \Phi_{\mu\mu'}(\vec{l}\vec{b}; \vec{l}'\vec{b}') e^{i\vec{q}\cdot(\vec{l}-\vec{l}')} =$$

$$= \begin{pmatrix} \phi_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F_1\phi_1 & 0 \\ 0 & \phi_s & F_1\phi_1 & 0 & 0 & 0 & F_4\phi_4 & 0 \\ 0 & F_1^*\phi_1 & \phi_s & 0 & 0 & 0 & 0 & F_3^*\phi_3 \\ 0 & 0 & 0 & \phi_s & 0 & 0 & 0 & F_1^*\phi_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \phi_s & F_1^*\phi_1 & 0 & F_4^*\phi_4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & F_1\phi_1 & \phi_s & F_3\phi_3 & 0 \\ F_1^*\phi_1 & F_4^*\phi_4 & 0 & 0 & 0 & F_3^*\phi_3 & \phi_s & F_2^*\phi_2 \\ 0 & 0 & F_3\phi_3 & F_1\phi_1 & F_4\phi_4 & 0 & F_2\phi_2 & \phi_s \end{pmatrix} , \dots\dots\dots(3.15)$$

donde los cambios de fase relacionados al vector de onda (\mathbf{q}) están dados por:

$$F_1 = e^{iq\cdot R_1}, F_2 = e^{iq\cdot R_2}, F_3 = e^{iq\cdot R_3}, F_4 = e^{iq\cdot R_4} , \dots\dots\dots(3.16)$$

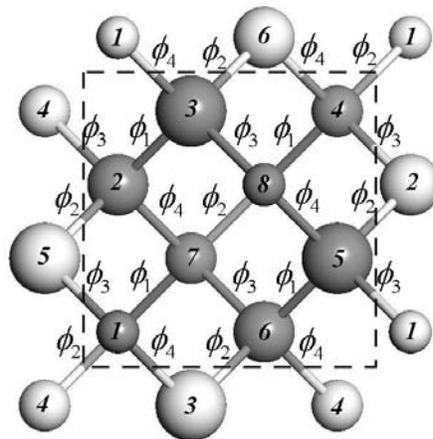


Figura 3.14. Representación de una supercelda de Silicio de ocho átomos.

3.4 Respuesta Raman

El análisis de dispersión Raman es una herramienta muy poderosa para realizar estudios de composición de enlaces y microestructuras de sólidos, por otro lado, es difícil describir teóricamente los procesos de excitaciones elementales en las nanoestructuras ya que en general la respuesta Raman depende de la polarización local de los enlaces debida a los movimientos atómicos, en otras palabras, la espectroscopia Raman es un proceso complicado que implica los efectos de fotones, electrones y fonones en conjunto, sin embargo, la teoría microscópica, puede considerar la correlación dinámica entre los movimientos atómicos y los cambios en la polarización local de los enlaces de cada átomo [89-91].

Tomando en cuenta que el vector de onda de la luz visible es más pequeño que la primera zona de Brillouin, la ley de conservación del momento solo permite la participación de modos vibracionales alrededor del punto Γ .

Haciendo uso del modelo de tensor de polarizabilidad desarrollado por Alben y colaboradores [92] en el cual las polarizabilidades locales de los enlaces $[\alpha(j)]$ se suponen lineales con los desplazamientos atómicos $u_\mu(j)$, por ejemplo: $c_\mu(j) = \partial\alpha(j)/\partial u_\mu(j)$ se alternan únicamente en signo de sitio a sitio en un cristal con estructura de diamante. La respuesta Raman $R(\omega)$ a temperatura cero puede ser expresada en la teoría de respuesta lineal mediante [89, 93]:

$$R(\omega) \propto \omega \text{Im} \sum_{\mu, \mu'} \sum_{i, j} (-1)^{i-j} G_{\mu\mu'}(i, j, \omega), \dots \dots \dots (3.17)$$

Donde $\mu, \mu' = x, y \text{ ó } z$, i y j son los índices de los átomos y $G_{\mu\mu'}(i, j, \omega)$ es la función de Green de desplazamiento-desplazamiento, determinada por la ecuación de Dyson [89]:

$$\left(M \omega^2 \mathbf{I} - \Phi \right) \mathbf{G}(\omega) = \mathbf{I} \dots \dots \dots (3.18)$$

donde M es la masa atómica de Si o Ge, \mathbf{I} es la matriz identidad y Φ es la matriz dinámica y sus elementos están dados por el modelo de Born, en la ecuación 3.6, la ecuación de Dyson, proviene del desarrollo del modelo de polarizabilidad local de enlaces, en el apéndice C se puede encontrar a detalle dicha descripción.

3.5 Resultados

3.5.1 Silicio

La figura 3.15 muestra la estructura de bandas y la respuesta Raman para el Silicio cristalino, obtenido a partir de una base de dos átomos.

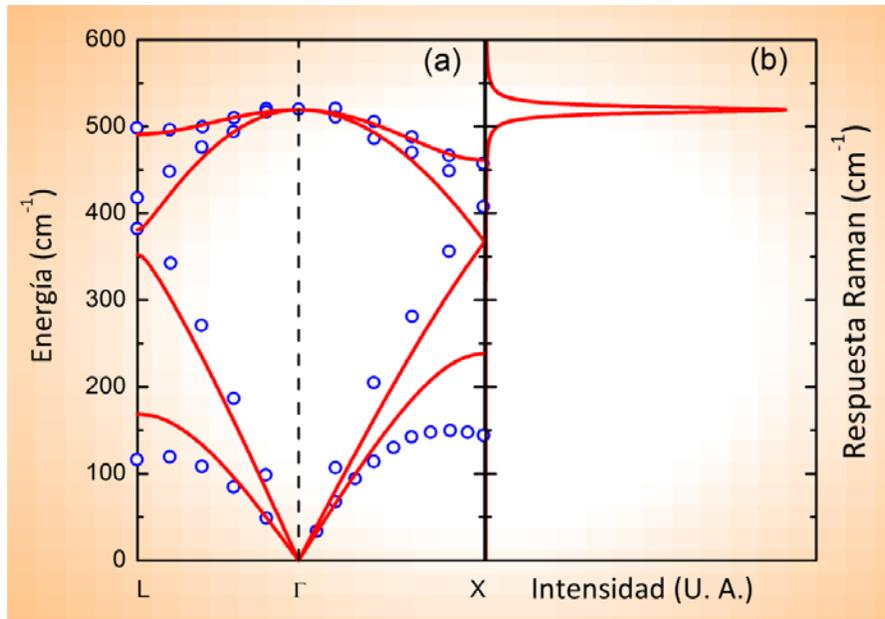


Figura 3.15. (a) Bandas de dispersión fonónicas comparadas con datos experimentales [94], L Γ y X son puntos de alta simetría de la red fcc, (b) Respuesta Raman para el c-Si [95].

Los cálculos numéricos fueron hechos usando como parámetros para el modelo de Born $\alpha = 120.3 \text{ Nm}^{-1}$ y $\beta = 23.5 \text{ Nm}^{-1}$ los cuales fueron obtenidos mediante la comparación entre cálculos teóricos de dispersión de fonones y datos obtenidos mediante dispersión inelástica de neutrones [94]. Observamos la estructura de banda fonónicas (fig. 3.15 (a)) donde el máximo de la banda óptica en el punto Γ corresponde a una energía de 519.3 cm^{-1} , también se gráfico el espectro Raman (fig. 3.15 (b)), en el cual, la frecuencia más alta se localiza a 519.3 cm^{-1} . Las letras "L, Γ y X" en la figura 3.15 corresponden a los puntos de alta simetría de la red recíproca de una celda fcc, la cual se utiliza para representar la estructura cristalina tipo diamante en el espacio recíproco, la definición de dichos puntos se encuentra en el apéndice D.

Como podemos observar, el cálculo realizado, no reproduce completamente el comportamiento de las ramas acústicas, esto se debe a ciertos defectos en el modelo, sin embargo tiene una muy buena aproximación de la energía en la rama óptica para el punto Γ con los resultados obtenidos experimentalmente [94].

Se modelo Silicio Poroso utilizando la técnica de superceldas, en la cual columnas de Si, fueron removidas a lo largo de la dirección del eje z [88], las figuras 3.16 y 3.17 muestran las bandas de dispersión y el espectro Raman de estructuras porosas con 12.5% de porosidad, pero tienen diferente distribución de poros, los valores de frecuencia Raman y del máximo de energía en el punto Γ para la celda de 8-1 (8 átomos de celda unidad con poro de un átomo) es de 497.9 cm^{-1} y para el poro de 32-4 (32 átomos de celda unidad con poro de cuatro átomos) es de 512 cm^{-1} , con lo que podemos concluir que la respuesta Raman, se encuentra en función de la distribución de poros y del tamaño de la supercelda, en la figura las letras “R, Γ , X, M” representan puntos de alta simetría de una red cúbica simple en la primera zona de Brillouin del espacio recíproco (apéndice D), se utiliza dicha red debido al uso del modelo de superceldas.

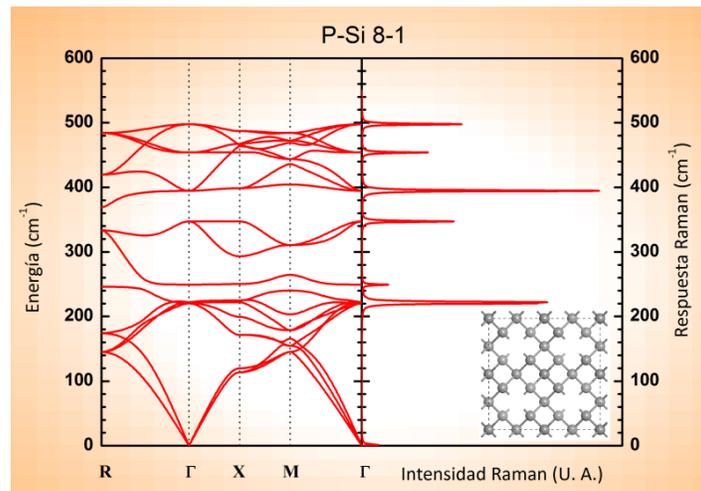


Figura 3.16. Bandas de dispersión y espectro Raman de P-Si (8-1 átomos) [88].

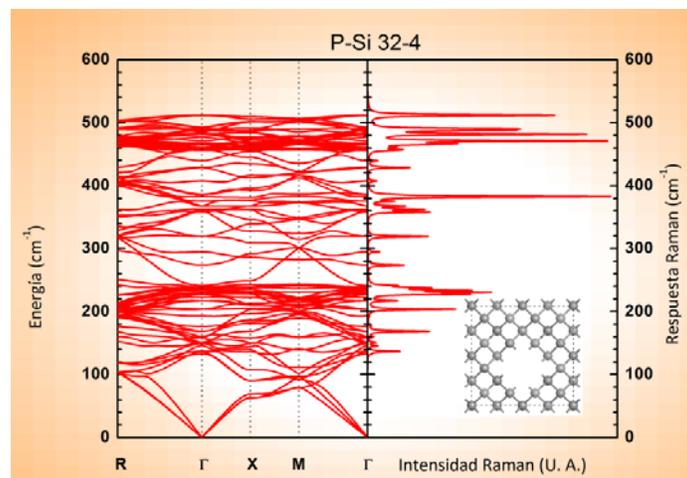


Figura 3.17. Bandas de dispersión y espectro Raman de P-Si (32-4 átomos) [88].

En la figura 3.18 se muestran los valores de los picos de más alta energía en función de la porosidad, para el caso de P-Si, a partir de una supercelda de 648 átomos, los poros son de forma cuadrada.

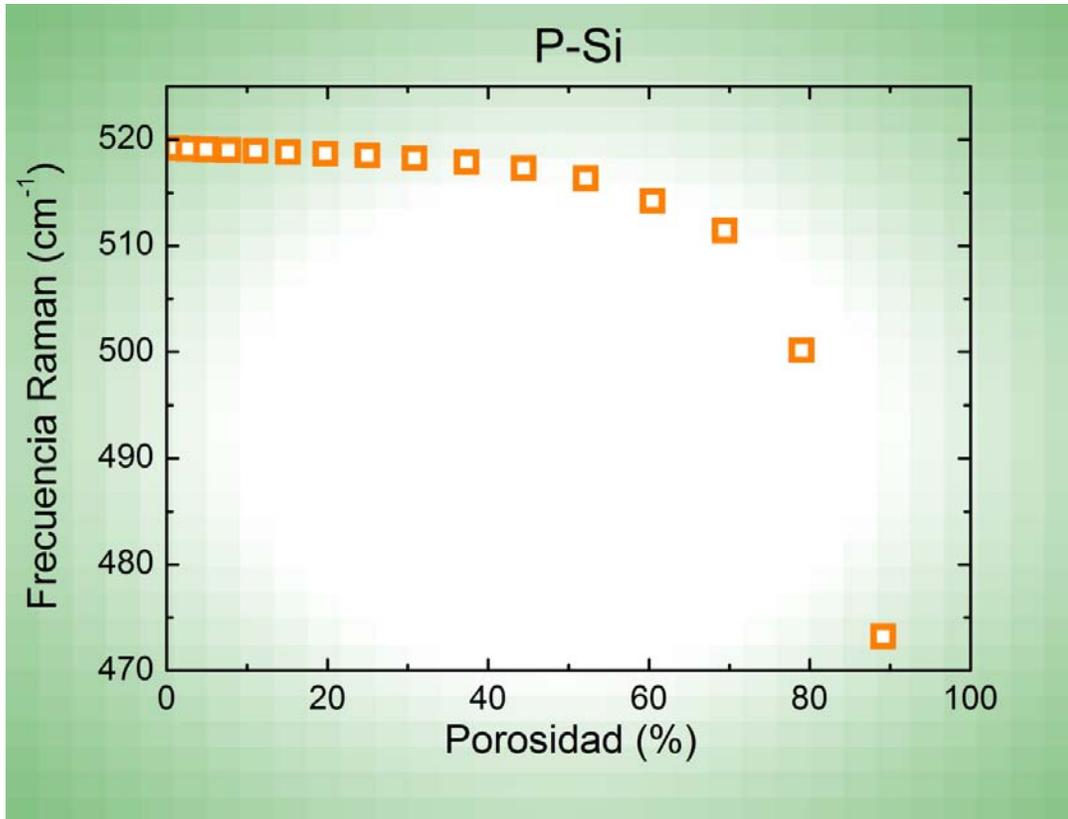


Figura 3.18. Corrimiento Raman de los picos de más alta energía para una celda de 648 átomos de Silicio Poroso.

Se removieron átomos de Silicio del total de los contenidos en una supercelda de 648 átomos, quitando 8, 32, 50, 72, 98, 128, 162, 200, 242, 288, 338, 392, 450, 512, 578 átomos. Podemos observar que la gráfica muestra un claro efecto de confinamiento cuántico, en relación al porcentaje de átomos removidos. Los valores de respuesta Raman, oscilan entre 473.19 cm^{-1} y 519.15 cm^{-1} , este corrimiento tiene un comportamiento asintótico en relación a la respuesta Raman del Silicio cristalino, en otras palabras, conforme aumenta el número de átomos en la supercelda, se acerca más al caso cristalino.

Para modelar nanoalambres de Silicio y Germanio se utilizó una supercelda cúbica de longitud $a = 5.431 \text{ \AA}$ o $a = 5.65 \text{ \AA}$ respectivamente para Silicio y Germanio conteniendo 8 átomos y tomando condiciones periódicas a lo largo del eje z y aplicando condiciones de frontera libres en los ejes $x - y$, tal como se ilustra en la figura 3.19 donde también se muestran las posiciones de las matrices de interacción, correspondientes a las ecuaciones 3.10 a 3.13.

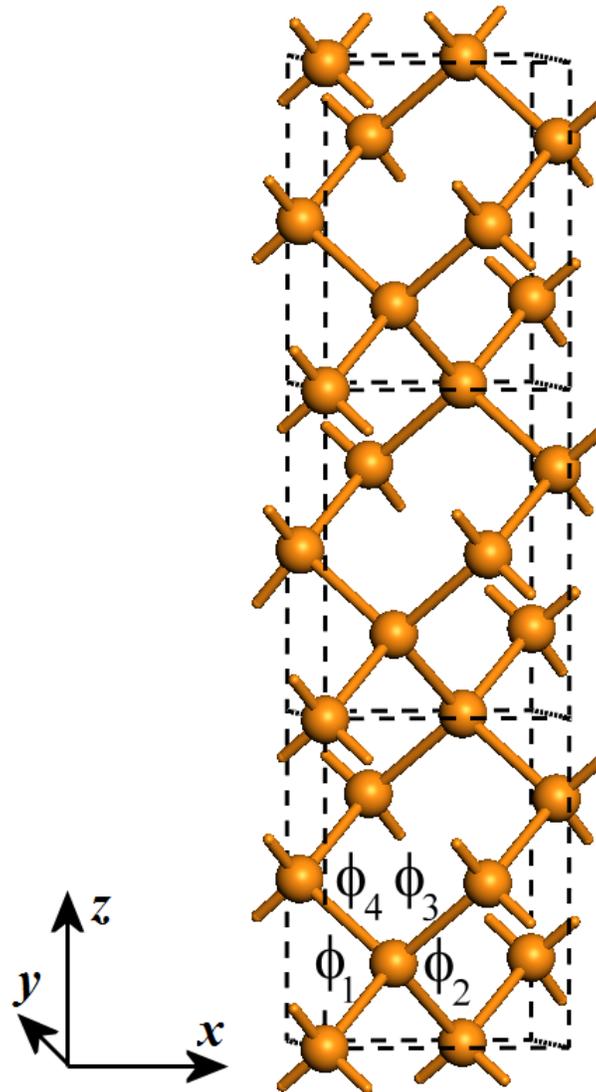


Figura 3.19. Representación de un nanoalambre de 8 átomos con condiciones periódicas en la dirección del eje z y condiciones de frontera libres en los ejes $x - y$ [95].

La figura 3.20 muestra la representación en el plano de un alambre de 392 átomos, el cual se construyó añadiendo capas sucesivas de átomos en las caras que se encuentran en los planos [100] y [010], hasta obtener el diámetro deseado, el parámetro L representa el ancho de los nanoalambres.

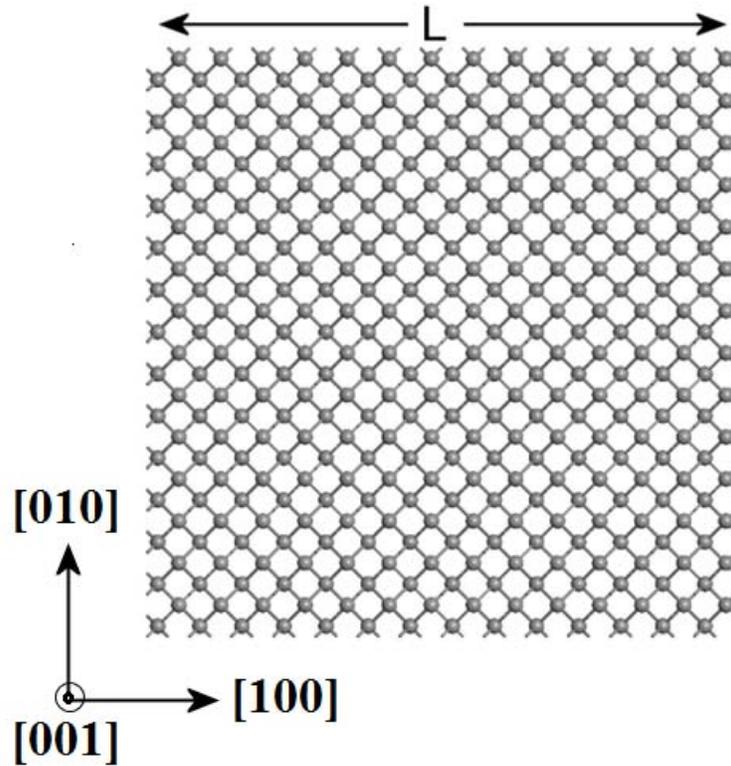


Figura 3.20. Representación en el plano de un nanoalambre de 392 átomos [95].

En la figura 3.21 podemos observar el espectro Raman de un nanoalambre de Silicio con diámetro $L = 1.76 \text{ nm}$ comparado con resultados experimentales obtenidos de [96]. Los resultados teóricos incluyen una parte imaginaria en la energía de 6 cm^{-1} y una función de peso definida por:

$$F(\omega) = A \left(\exp\left(-|\omega - \omega_0|/20\right) \right), \dots\dots\dots(3.19)$$

donde la constante A ayuda a ajustar la altura del pico Raman calculado, ω es el valor del pico Raman para el caso cristalino, ω_0 tiene un valor de 515 cm^{-1} y el factor de 20 ajusta el ancho del pico el cual concuerda con el FWHM obtenido experimentalmente.

La inclusión de esta función de peso, se realiza con el fin de eliminar picos Raman adicionales, que se incluyen por un defecto del modelo, por otro lado se pretende preservar la idea básica de la regla de selección del momento, dado que en principio en el punto Γ se tiene una longitud de onda infinita para los modos ópticos durante la dispersión Raman, pero para el caso de Nanoalambres únicamente tenemos modos con una longitud de onda finita en las direcciones x - y , es decir, si la regla de selección Raman es visualizada como una función δ en el punto Γ entonces tenemos un acercamiento a sistemas de tamaño finito debido al principio de incertidumbre de Heisenberg, en otras palabras los modos ópticos con una longitud de onda grande tienen una participación mayor en la respuesta Raman.

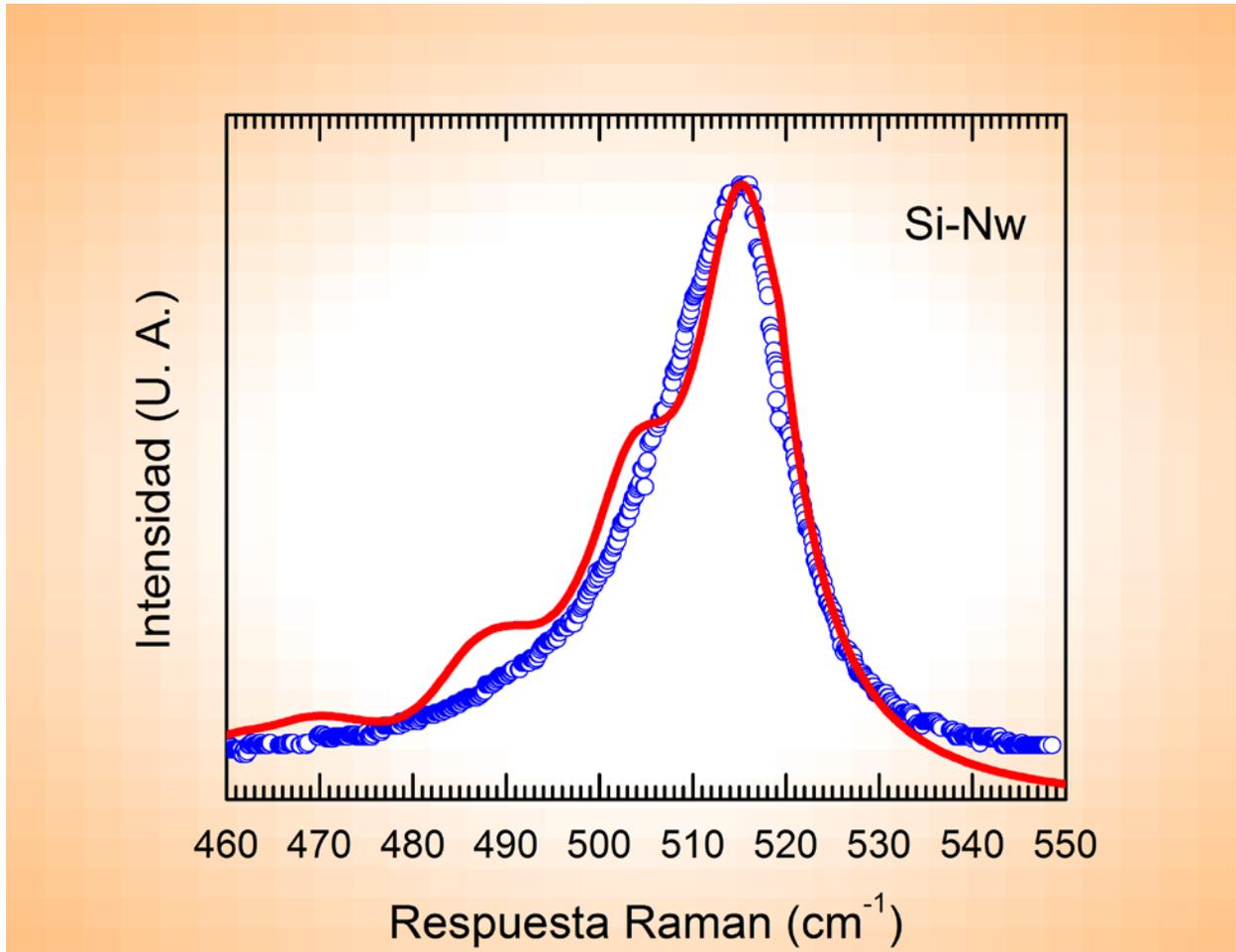


Figura 3.21. Espectro Raman teórico de un nanoalambre de Silicio (línea continua roja) [95], comparado con medidas experimentales [96] de espectroscopia Raman (círculos azules).

3.5.2 Germanio

La figura 3.22 muestra la estructura de bandas y la respuesta Raman para el Germanio cristalino, obtenido a partir de una base de dos átomos.

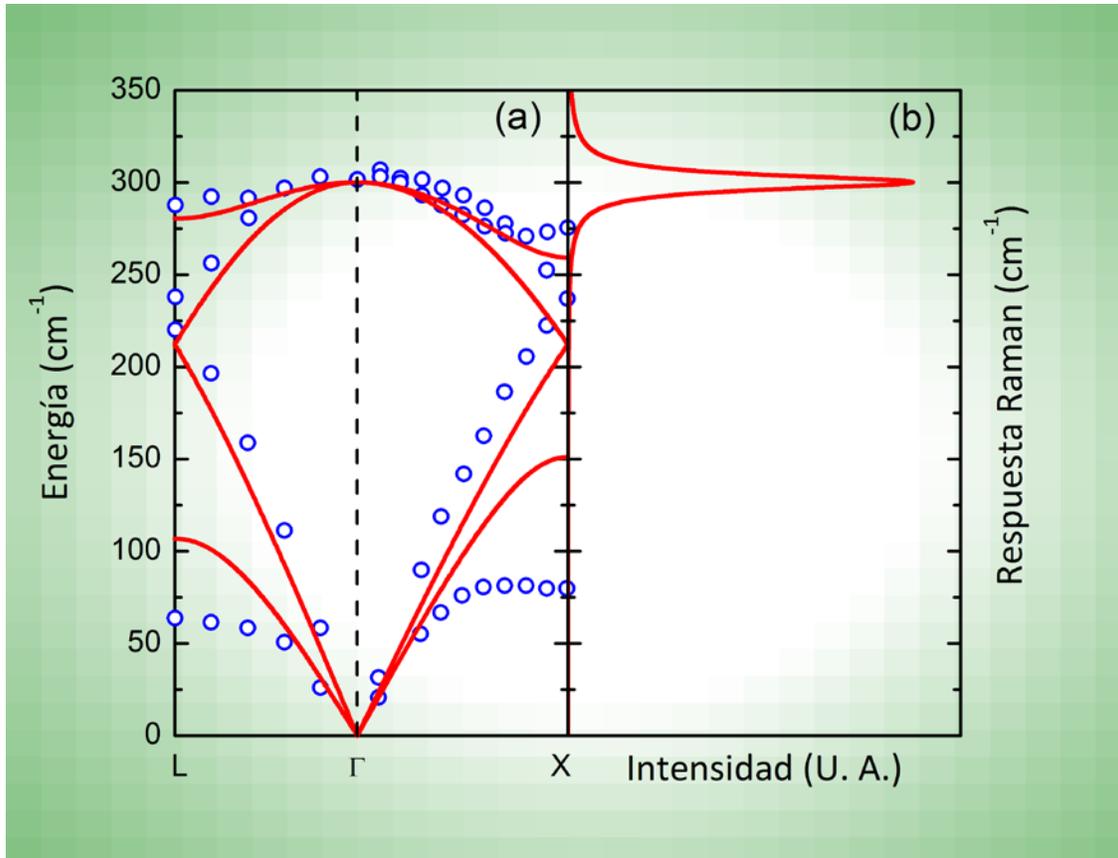


Figura 3.22. (a) Bandas de dispersión fonónicas (resultados de esta tesis) comparadas con datos experimentales [97, 98], (b) Respuesta Raman calculada para el Germanio Cristalino.

Para el cálculo de bandas de dispersión fonónicas y de respuesta Raman del Germanio cristalino, utilizamos como parámetros para el modelo de Born a: $\alpha = 95.7 \text{ Nm}^{-1}$ y $\beta = 24.4 \text{ Nm}^{-1}$. Las bandas de dispersión se reproducen razonablemente en comparación con los datos experimentales obtenidos por medio de digitalización de la referencia [98], así mismo podemos observar que la energía de la banda óptica (fig. 3.22 (a)) en el punto Γ , corresponde con la energía del pico Raman calculado con nuestro método (fig. 3.22 (b)), el cual está situado a una frecuencia de 300.16 cm^{-1} .

La figura 3.23 y 3.24, son los resultados obtenidos para una estructura porosa de 8-1 átomos y 32-4 átomos de Germanio, la porosidad es de 12.5 % y los picos de más energía de las bandas de dispersión en el punto Γ concuerdan con el valor obtenido realizando el cálculo de espectro Raman, que para la supercelda de 8-1 átomos es de 285.95 cm^{-1} y para la celda de 32-4 átomos tiene un valor de 295.48 cm^{-1} , se exhibe un comportamiento similar al del Silicio poroso.

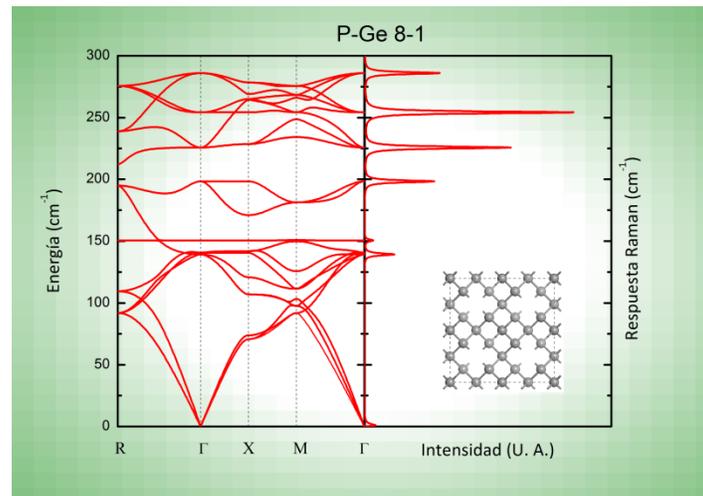


Figura 3.23. Bandas de dispersión y espectro Raman de P-Ge (8-1 átomos).

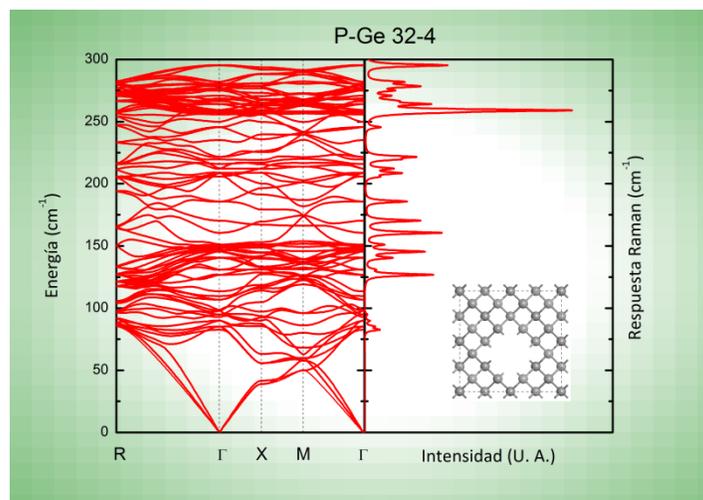


Figura 3.24. Bandas de dispersión y espectro Raman de P-Ge (32-4 átomos).

En las figuras 3.25 se muestran los valores de los picos de más alta frecuencia, en función de la porosidad a partir de una supercelda de 648 átomos de Germanio, los poros son de forma cuadrada y se realizaron, removiendo columnas de 8, 32, 50, 72, 98, 128, 162, 200, 242, 288, 338, 392, 450, 512, 578 átomos.

Podemos observar que la grafica muestra un claro efecto de confinamiento cuántico, en relación al porcentaje de átomos removidos y un comportamiento asintótico que se acerca al caso cristalino.

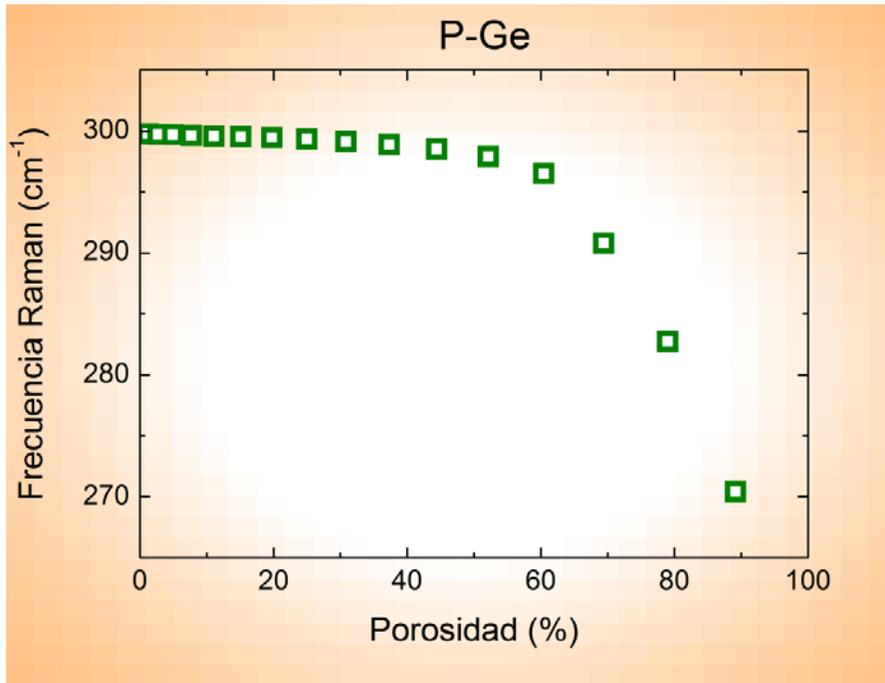


Figura 3.25. Corrimiento Raman de los picos de más alta energía para una celda de 648 átomos de Germanio Poroso.

La representación grafica de uno de los poros está dada en la figura 3.26 donde d es la separación entre poros, se puede observar que la separación d , puede disminuir o aumentar en función de los átomos que se remuevan. Nótese que con esta morfología de poros, se pueden modelar sistemas con altas porosidades.

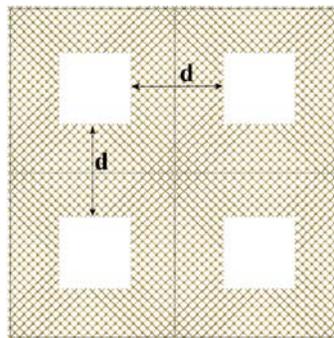


Figura 3.26. Representación de poros cuadrados vista en el plano x - y.

En la figura 3.27, se muestran los valores obtenidos del espectro Raman calculado, para poros cuadrados de Germanio, se conservo un ancho de dos capas de átomos formando estructuras de tipo esqueleto, se removieron 18, 50, 98, 162, 242 átomos de superceldas de 32, 70, 128, 200, 288 y 392 átomos respectivamente, podemos observar que ω_R tiene un comportamiento asintótico cercano a los 300 cm^{-1} , esto se debe al confinamiento de fonones, originado por nodos extra en las funciones de onda que se encuentran en los límites de los poros, la figura 3.28 muestra uno de los picos Raman en este caso para una porosidad de 69.44% también se muestra un esquema de la forma de los poros.

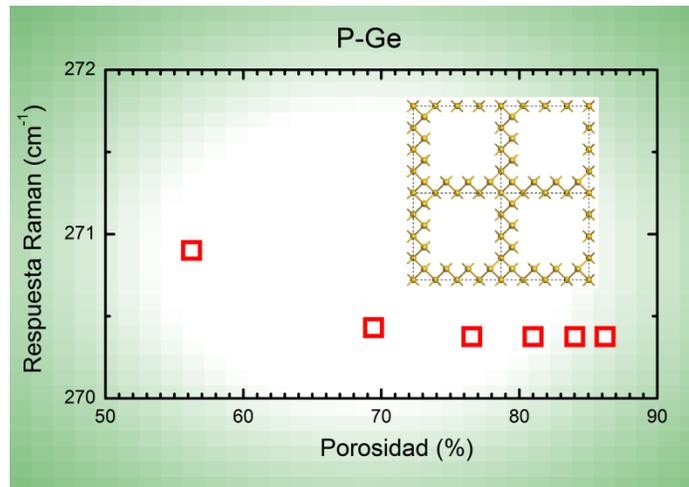


Figura 3.27. Variación de los picos Raman en función de la porosidad [97].

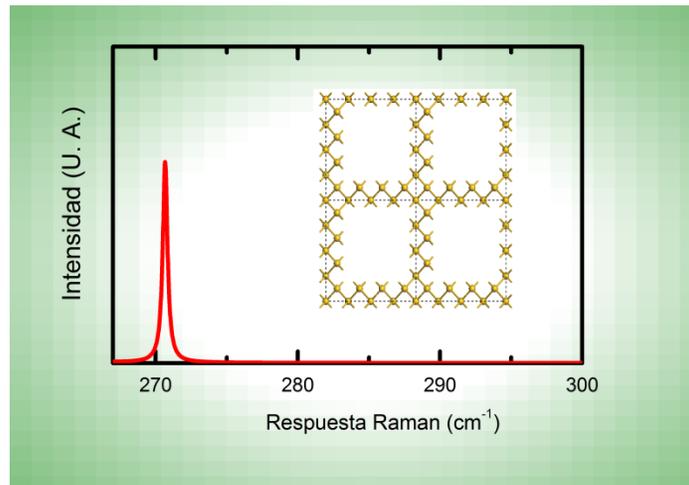


Figura 3.28. Pico Raman principal para P-Ge [97].

En la figura 3.29 se muestra ω_R en función de la porosidad, utilizando una supercelda de 648 átomos a la cual se le removieron columnas en forma de rombos; observamos que existe un corrimiento de la respuesta Raman que está relacionado directamente con el número de átomos removidos, la figura 3.30 muestra la variación de ω_R respecto al caso cristalino, $\Delta\omega \equiv \omega_0 - \omega_R$ está en función de la inversa de la distancia parcial de confinamiento dada entre las paredes de los poros.

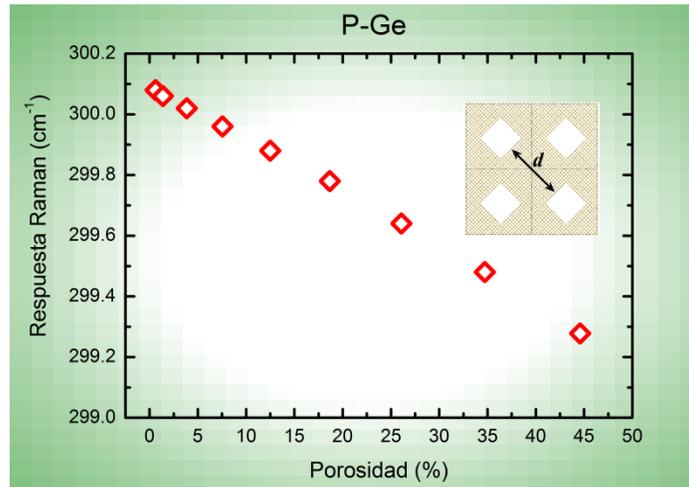


Figura 3.29. Respuesta Raman en función de la porosidad [97].

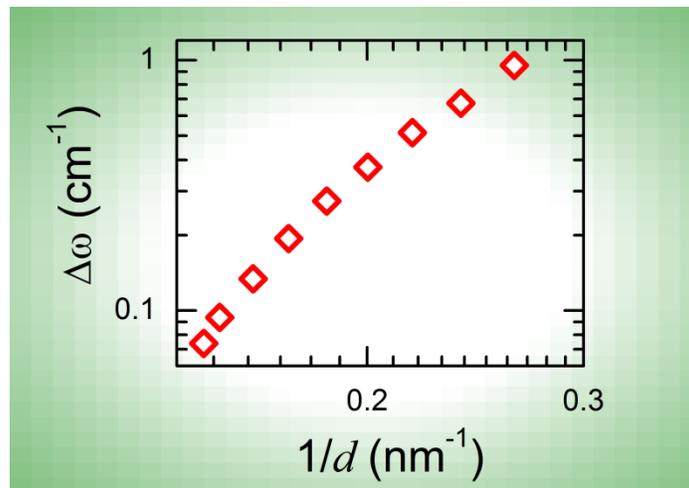


Figura 3.30. $\Delta\omega$ en función de la inversa de la distancia parcial de confinamiento [97].

Es importante mencionar que con este tipo de morfología de poros existe un límite de porosidad en el que la estructura se rompe, es decir más allá de dicho límite se tienen alambres aislados.

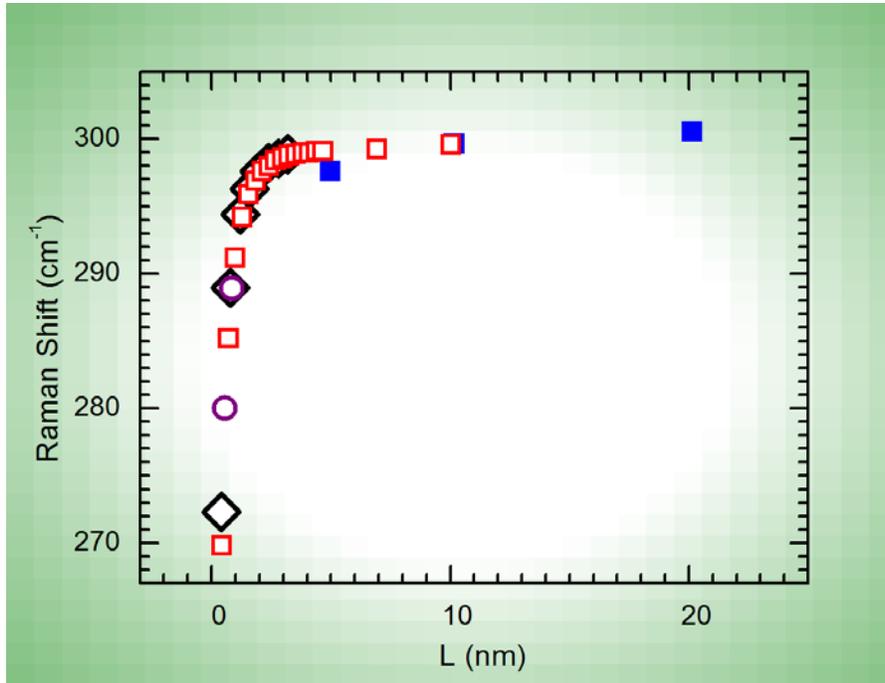


Figura 3.31. Corrimiento Raman para nanoalambres de Ge, se graficó ω_R respecto del diámetro (L) con forma cuadrada (cuadrados rojos), rombo (rombo abierto), y octogonal (círculos abiertos), en comparación con los datos experimentales (cuadrados sólidos) obtenidos de [83].

En la figura 3.31 se muestra el corrimiento de los valores de respuesta Raman, para alambres de Germanio, los alambres fueron modelados, agregando capas de átomos alrededor de cada celda base, en este caso, se realizaron 3 tipos de morfologías; cuadrados (cuadrados abiertos rojos), rombos (rombos negros) y octágonos (círculos abiertos), la figura 3.32 muestra la forma de estos alambres, proyectada en el plano x, y , se compararon estos resultados con un trabajo experimental [83], como podemos observar, existe un corrimiento hacia bajas frecuencias, conforme el diámetro disminuye, pero se comporta asintóticamente acercándose al valor del c-Ge conforme aumenta el diámetro.

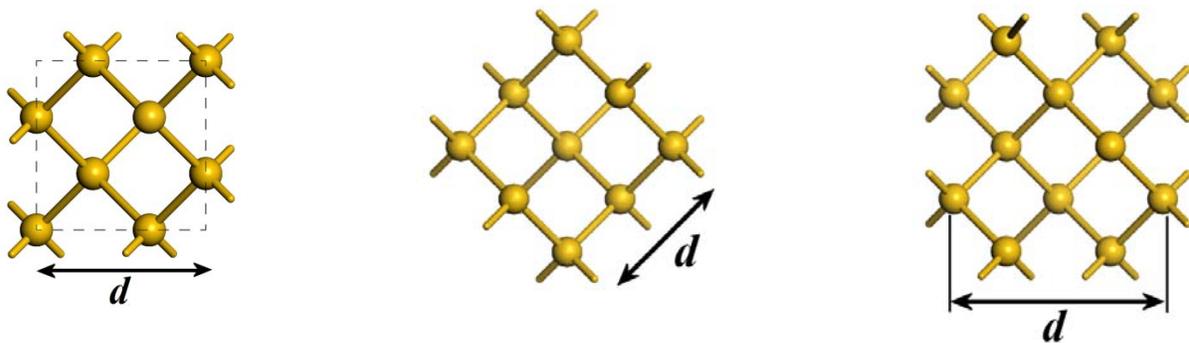


Figura 3.32. Representación en el plano x, y de nanoalambres cuadrados, rombos y octagonales.

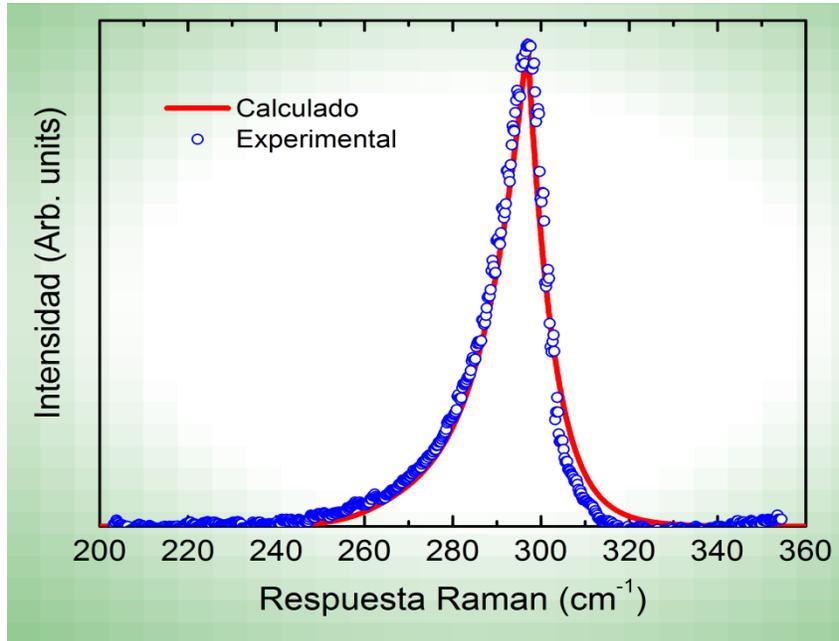


Figura 3.33. Respuesta Raman de un nanoalambre de Ge con $L = 2,11 \text{ nm}$ (línea continua) en comparación con los datos experimentales (círculos abiertos) de la referencia [84].

En la figura 3.33 se muestra el cálculo de espectro Raman para una alambre de Ge con $L=2.11 \text{ nm}$ el cual se compara con resultados experimentales obtenidos por digitalización de la ref. [84]. Los resultados teóricos incluyen una parte imaginaria en la energía de 13 cm^{-1} , con la finalidad de tener en cuenta los efectos de distribución térmica y de tamaño, también se agregó una función de peso dado por:

$$F(\omega) = A \left(\exp\left(-|\omega - \omega_0|/8\right) \right), \dots\dots\dots(3.20)$$

donde la constante A ayuda a ajustar la altura del pico Raman calculado, ω es el valor del pico Raman para el caso cristalino, ω_0 tiene un valor de 269 cm^{-1} y el factor de 8 se utiliza para ajustar el ancho del pico, mismo que se ajusta aceptablemente al FWHM del nanoalambre medido experimentalmente.

La inclusión de esta función de peso, se realiza con el fin de eliminar picos Raman adicionales, que se incluyen por un defecto del modelo, por otro lado se pretende preservar la idea básica de la regla de selección del momento, ya que en principio, únicamente en el punto Γ los modos ópticos son activos durante el proceso Raman, y para nanoalambres solo tenemos modos de longitud de onda finita en las direcciones x-y, en otras palabras si la regla de selección Raman es visualizada como una función δ en el punto Γ podría acercarse a sistemas de tamaño finito utilizando el principio de incertidumbre de Heisenberg, como en el caso de aquellos modos ópticos con longitud de onda larga, los cuales tienen una mayor participación en la respuesta Raman.

3.5.3 Silicio vs Germanio

Se realizaron poros de forma rómbica, en donde se muestra de igual manera un claro efecto de confinamiento cuántico, los datos obtenidos tiene un comportamiento asintótico con respecto al caso cristalino de Silicio y Germanio, es decir conforme la porosidad disminuye, se acerca al valor de 519.3 cm^{-1} y 300.16 cm^{-1} respectivamente del c-Si y del c-Ge, la figura 3.34 muestra tal comportamiento.

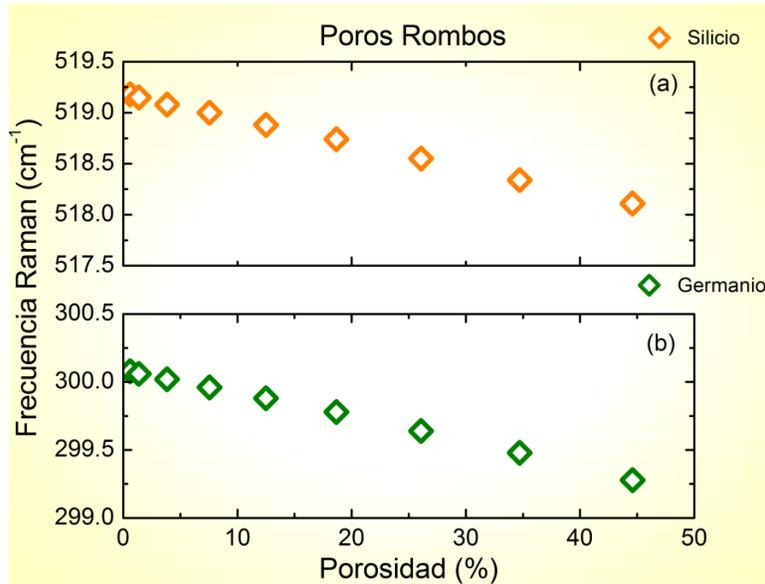


Figura 3.34. Corrimiento Raman de los picos de más alta energía para una celda de 648 átomos de Silicio y Germanio Poroso (poros rombos).

La forma estructural de este tipo de poros se muestra en la figura 3.35 y de igual forma el parámetro d es la distancia entre poros, en el caso de este tipo de poros, solo podemos tener un porcentaje de porosidad cercano al 50%.

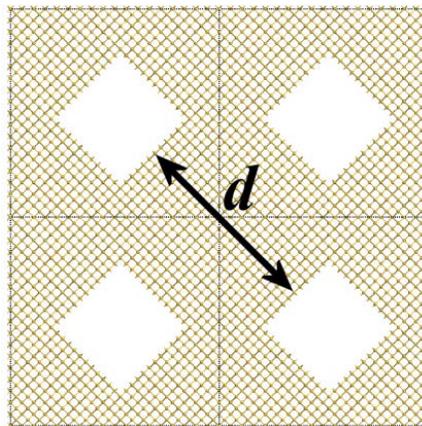


Figura 3.35. Morfología de poros en forma de rombos [97].

Se calculo el espectro Raman para nanoalambres con arreglos desde 8 hasta 648 átomos, teniendo diámetros de 0.4072 nm a 3.6652 nm para el Silicio y de 0.42375 nm a 3.81375 nm para el Germanio. Podemos observar nuevamente la presencia del confinamiento cuántico, el cual está en función al tamaño de los alambres (fig. 3.36).

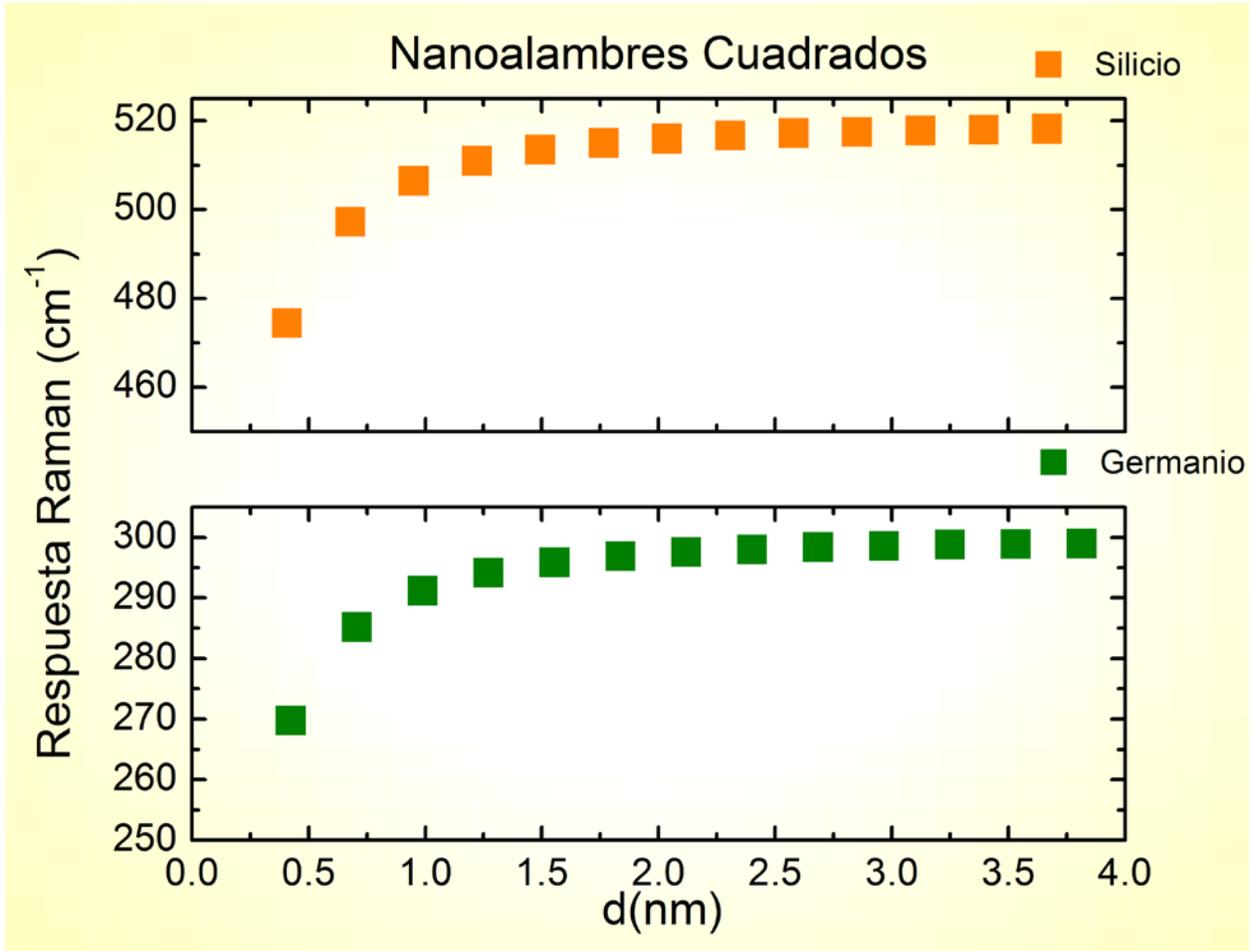


Figura 3.36. Corrimiento Raman de los picos de más alta energía para una celda de 648 átomos de Silicio y Germanio Poroso (nanoalambres cuadrados).

En la fig. 3.36, podemos observar que conforme aumenta el diámetro de los nanoalambres, la variación del valor de la respuesta Raman disminuye y tiene un comportamiento asintótico hacia el caso cristalino, es decir conforme el diámetro de los nanoalambres aumenta, la frecuencia se acerca a 519.3 cm^{-1} para el Silicio y 300.16 cm^{-1} para el Germanio, pero conforme el diámetro disminuye, la frecuencia se aleja de esos valores hacia energías más bajas, este hecho se debe a la presencia de un efecto de confinamiento de los fonones en los nanoalambres.

La tabla 3.3 muestra los valores de L para nanoalambres desde 8 a 450 átomos, también se muestra cada uno de los valores de respuesta Raman, esta tabla incluye los datos tanto de Silicio como de Germanio.

Número de átomos por celda unidad		8	18	32	50	72	98	128
Si	d (nm)	0.4072	0.6787	0.9502	1.2217	1.4932	1.7647	2.0360
	ω_R (cm ⁻¹)	474.5	497.3	506.5	511	513.5	515.0	516.0
Ge	d (nm)	0.4237	0.7062	0.9887	1.2712	1.5537	1.8362	2.1187
	ω_R (cm ⁻¹)	269.8	285.2	291.2	294.2	295.9	296.9	297.6
Número de átomos por celda unidad		162	200	242	288	338	392	450
Si	d (nm)	2.3077	2.5792	2.8507	3.1222	3.3937	3.6652	3.9367
	ω_R (cm ⁻¹)	516.7	517.2	517.5	517.8	518.0	518.2	518.4
Ge	d (nm)	2.4012	2.6837	2.9662	3.2487	3.5312	3.8137	4.0963
	ω_R (cm ⁻¹)	298.0	298.4	298.6	298.8	298.9	299.0	299.24

Tabla 3.3. Distancia y valores picos Raman de nanoalambres cuadrados [99].

Como podemos observar en la tabla 3.3, el valor de respuesta Raman, se ve afectado en proporción al tamaño de los nanoalambres, si el nanoalambres es pequeño la respuesta Raman es menor en comparación a la de un nanoalambre de diámetro mayor, también conforme crecen los nanoalambres, dicha respuesta se acerca al valor del caso cristalino.

La figura 3.37, muestra una comparación entre el Silicio y Germanio poroso, a partir de una supercelda de 648 átomos, se grafica la $\Delta\omega$ como función del inverso del cuadrado de la distancia, esto con el fin de poder proporcionar una idea clara del comportamiento de las nanoestructuras en función de la distancia de confinamiento.

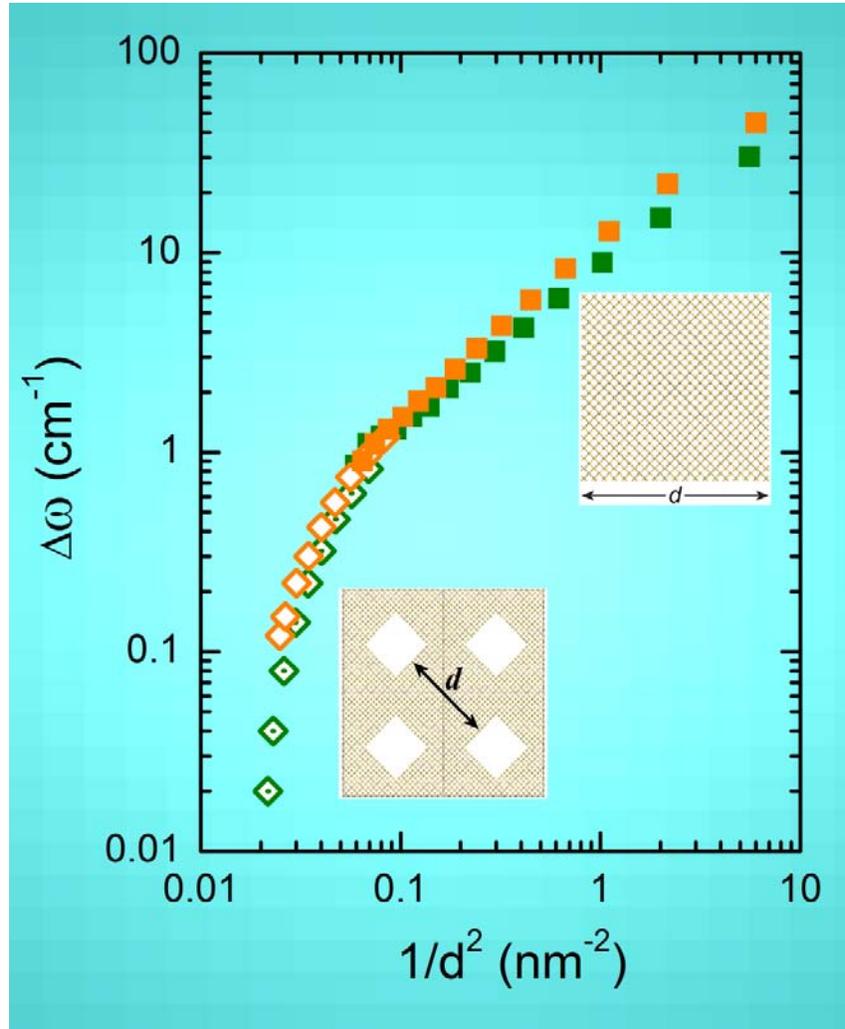


Figura 3.37. Corrimiento de $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_R$ en función de la inversa de la distancia de cuasi-confinamiento, siendo $\omega_0 = \omega_{Si}$ o ω_{Ge} [99].

Podemos observar que tanto el Silicio y el Germanio revelan una estrecha relación que está de acuerdo con la teoría de confinamiento fonónico. En cuanto al caso límite de una supercelda infinita, la intersección con el eje horizontal que se encuentra en 0.02, debería de estar en cero, también debemos hacer notar que estas líneas no son continuas, debido a que existe un confinamiento cuántico incompleto [99], el cual se origina por la presencia de nodos extra en las funciones de onda que están presentes en las paredes de los poros.

La tabla 3.4, muestra los valores de ω_R de la figura 3.37, los poros tienen forma de rombos y en la tabla también se indica el número de átomos removidos y el porcentaje de porosidad que tiene cada estructura, de igual forma que con los alambres, podemos observar un claro efecto de confinamiento fónico, el cual se ve afectado por la disminución de átomos en la estructura, de igual forma la tabla 3.5, reporta los valores de estructuras porosas de Si y Ge pero en este caso los poros son de forma cuadrada.

Átomos removidos	4	9	25	49	81	121	169	225	289	
Porosidad (%)	0.61	1.38	3.85	7.56	12.5	18.67	26.08	34.72	44.59	
Si	d (nm)	6.3353	6.1433	5.7593	5.3754	4.9914	4.6075	4.2235	3.8395	3.4556
	ω_R (cm ⁻¹)	519.15	519.10	519.05	518.98	518.90	518.80	518.66	518.47	518.21
Ge	d (nm)	6.7917	6.5920	6.1924	5.7929	5.3934	4.9939	4.5944	4.1949	3.7954
	ω_R (cm ⁻¹)	300.08	300.06	300.02	299.96	299.88	299.78	299.64	299.48	299.27

Tabla 3.4. Descripción y picos Raman de poros rombos en una supercelda de 648 átomos [99].

Átomos removidos	8	18	32	50	72	98	128	162	
Porosidad (%)	1.23	2.77	4.93	7.71	11.11	15.12	19.75	25.0	
Si	ω_R (cm ⁻¹)	519.15	519.10	519.05	518.98	518.90	518.80	518.66	518.47
Ge	ω_R (cm ⁻¹)	299.76	299.72	299.68	299.62	299.56	299.52	299.44	299.32
Átomos removidos	200	242	288	338	392	450	512	578	
Porosidad (%)	30.86	37.34	44.44	52.16	60.49	69.44	79.01	89.19	
Si	ω_R (cm ⁻¹)	518.21	517.84	517.26	516.32	514.20	512.02	503.92	475.76
Ge	ω_R (cm ⁻¹)	299.12	298.88	298.52	297.88	296.50	294.80	288.60	270.37

Tabla 3.5. Descripción y picos Raman de poros cuadrados en una supercelda de 648 átomos [99].

El valor de frecuencia más alta de picos Raman (ω_R) para estructuras porosas en forma de cuadrados, se grafica en función de la porosidad (Fig. 3.38) para el Si (cuadrados abiertos naranjas) y el Ge (cuadrados abiertos verdes) a partir de una supercelda de 648 átomos [96], dentro de la figura se muestra la grafica del corrimiento ($\Delta\omega \equiv \omega_0 - \omega_R$) respecto del caso cristalino (ω_0), siendo $\omega_0 = \omega_{Si}$ o ω_{Ge} , donde la porosidad se define como la relación existente entre el número original de átomos en la supercelda y los átomos removidos.

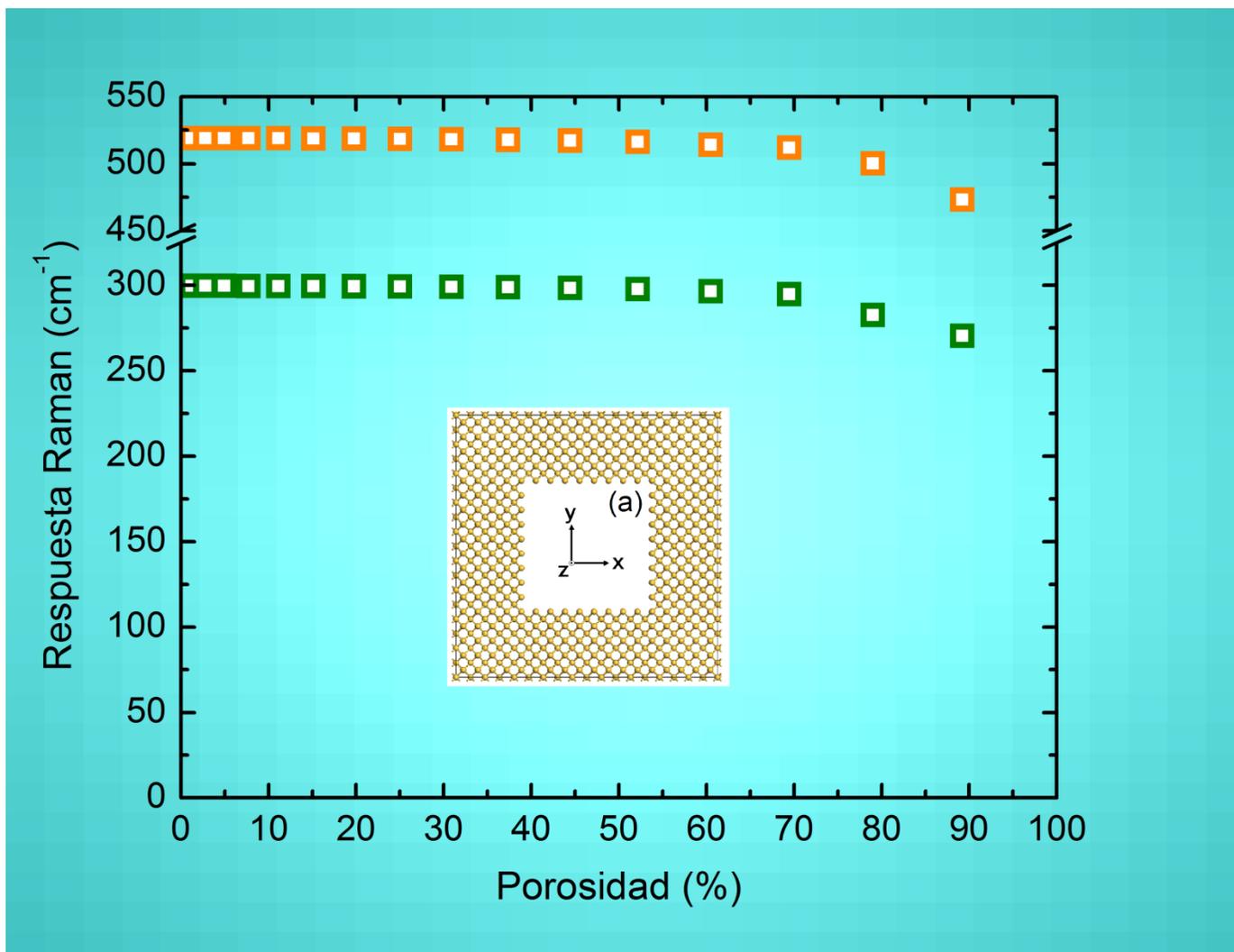


Figura 3.38. Variación de los picos de frecuencia más alta (ω_R) en función de la porosidad para poros cuadrados de Si (cuadrados abiertos naranjas) y Ge (cuadrados abiertos verdes), dentro, vista en el plano x-y de una supercelda porosa [99].

En la figura 3.39 se muestra la grafica del corrimiento ($\Delta\omega \equiv \omega_0 - \omega_R$) respecto del caso cristalino (ω_0), siendo $\omega_0 = \omega_{Si}$ o ω_{Ge} , y ω_R tiene el valor del pico Raman para las diferentes porosidades, la porosidad se define como la relación existente entre el número original de átomos en la supercelda y los átomos removidos, adicionalmente se observa la morfología de este tipo de poros en la imagen dentro de la gráfica. Como podemos observar ω_R se conserva constante en la región de baja porosidad, sin embargo tiene un corrimiento mayor para valores arriba del 60% de porosidad cuando la distancia entre poros vecinos d es más pequeña que el doble del parámetro de red del Silicio (10.86 Å) o del Germanio (11.3 Å), dicho comportamiento puede entenderse a partir del confinamiento cuántico, en donde, la presencia de poros, involucra nodos extra a las funciones de onda de los fonones, permitiendo solamente la interacción de longitudes de onda más pequeñas que d , esto produce un corrimiento de ω_R a bajas frecuencias cuyo valor puede determinarse por la relación de dispersión de los fonones ópticos evaluados en $|q| = 2\pi/d$, este hecho enfatiza que el confinamiento fonónico se deriva de estados vibracionales extendidos.

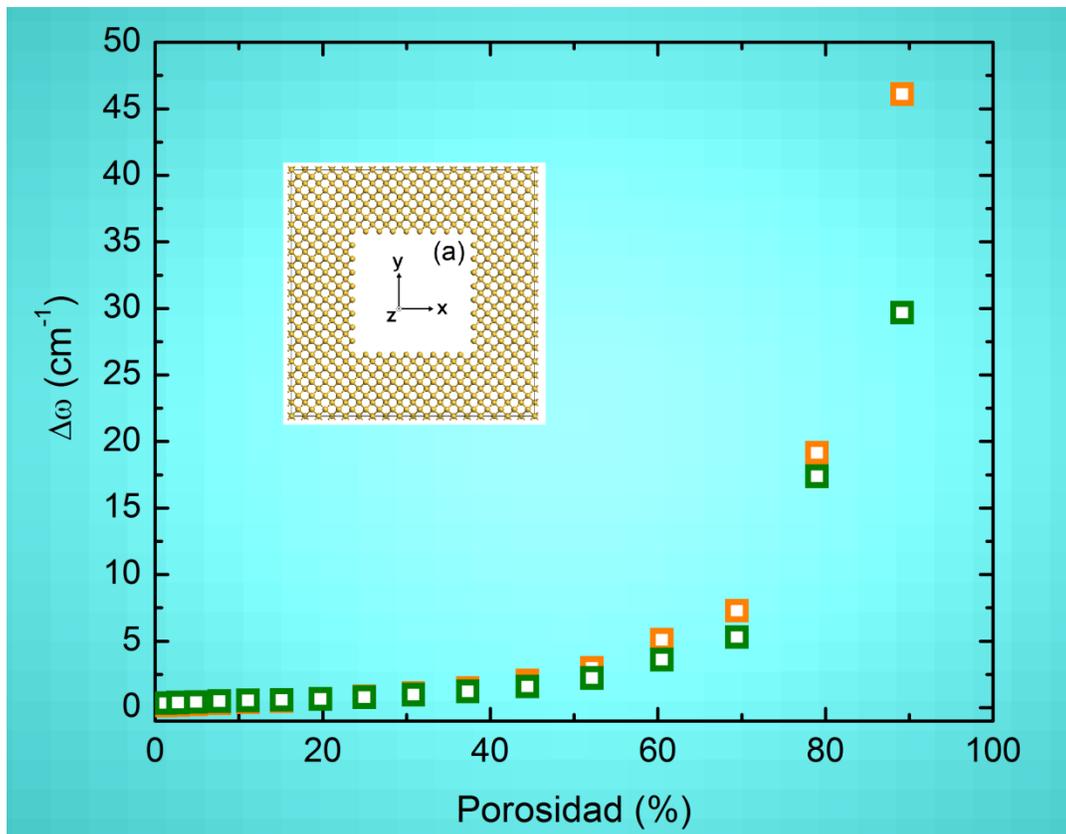


Figura 3.39. Gráfica de $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_R$ en función de la inversa de la porosidad, siendo $\omega_0 = \omega_{Si}$ o ω_{Ge} , la imagen dentro muestra la representación en el plano x-y de una supercelda porosa [99].

La Fig. 3.40 presenta el corrimiento normalizado (ω_R/ω_0) en función de la porosidad para poros cuadrados de Si (cuadrados abiertos naranjas) y Ge (cuadrados abiertos verdes), comparados con el corrimiento normalizado en función de la distancia de confinamiento (d), para nanoalambres de Si (cuadrados anaranjados) y Ge (cuadrados verdes a medio llenar), esta comparación muestra claramente un efecto de confinamiento cuántico, el cual como se puede observar, está en función del número de átomos que se encuentran en las estructuras porosas o en los alambres.

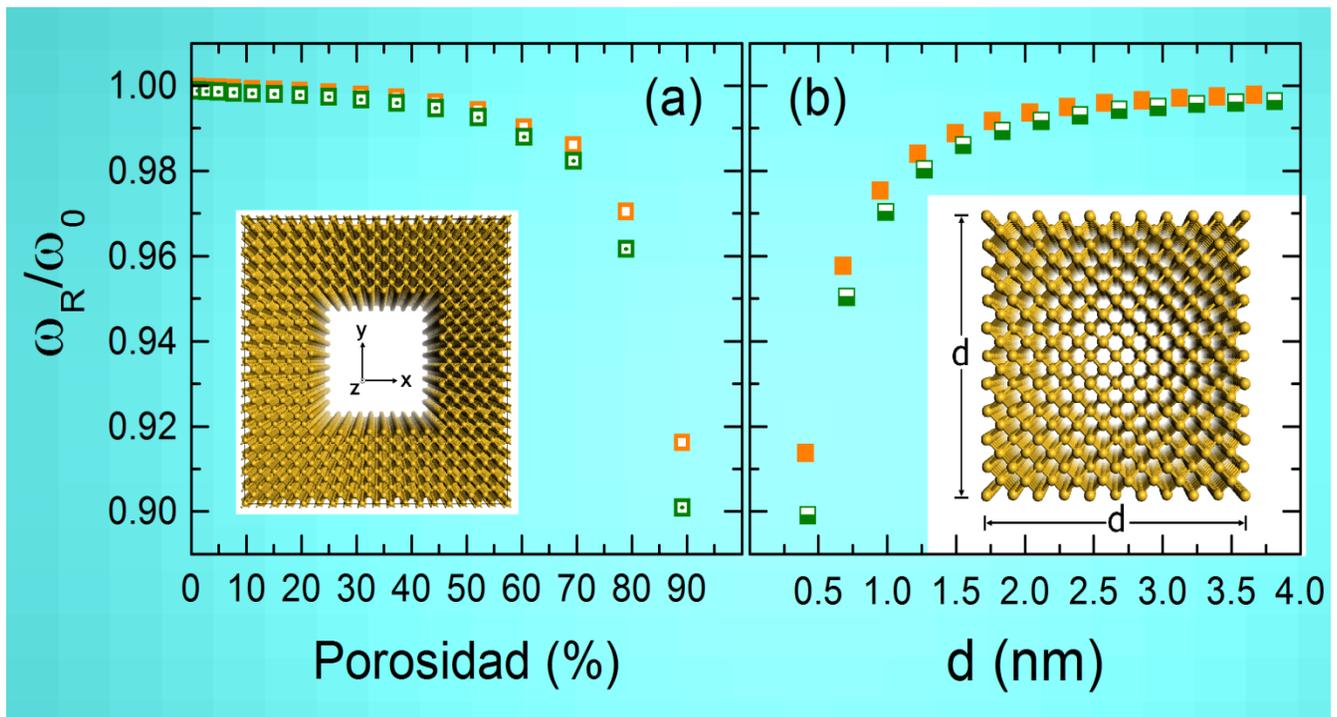


Figura 3.40. Variación normalizada de los picos de frecuencia más alta (ω_R/ω_0) en función de la porosidad para poros cuadrados de Si (cuadrados abiertos naranjas) y Ge (cuadrados abiertos verdes) y ω_R/ω_0 en función de la distancia de confinamiento (d) para nanoalambres de Si (cuadrados anaranjados) y Ge (cuadrados verdes a medio llenar) [99].

Un trabajo adicional, consistió en realizar una comparación entre el modelo teórico presentado y muestras de Silicio Poroso producidas en laboratorio. Las muestras preparadas, cumplen con las características mencionadas en la tabla 3.6.

Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman con un espectrómetro, Nicolet Almega XR equipado con un laser 35mW a 523 nm estas mediciones fueron hechas a temperatura ambiente, con una resolución de 1 cm^{-1} sobre el rango espectral de 1598 cm^{-1} a 443 cm^{-1} , dichas pruebas experimentales fueron realizadas con apoyo de investigadores del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, La figura 3.41 muestra las posiciones de los picos Raman para el caso cristalino y dos de las muestras de Silicio Poroso, como podemos observar, se presenta un claro efecto de corrimiento del pico Raman hacia bajas frecuencias, resultado que concuerda con lo observado en la referencia [97]

Muestra	Densidad de corriente (mA/cm^2)	Tiempo de Anodización (s)	Tamaño de la película (μm)	Porosidad (%)
I	5	600	1.5	51.9
II	10	600	4.5	64.3
III	20	600	5.7	77.1
IV	30	600	8.0	84.6

Tabla 3.6. Condiciones preparación y propiedades estructurales de muestras de Silicio Poroso [99].

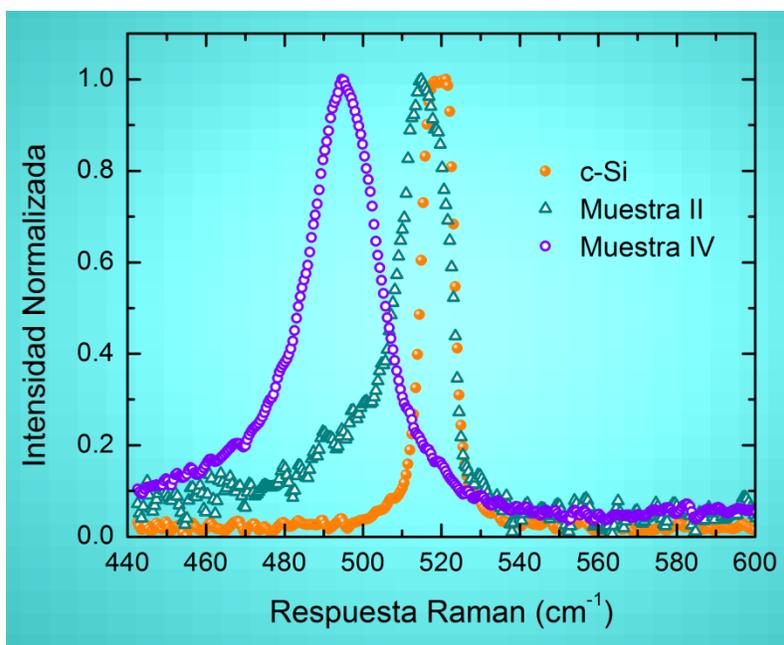


Figura 3.41. Espectro Raman de las muestras II (triángulos abiertos en cian) y IV (círculos abiertos violetas) comparados con c-Si (esferas anaranjadas) [99].

Por último la figura 3.42, muestra una comparación realizada entre el modelo teórico utilizado, y los datos de las mediciones realizadas a las muestras mencionadas anteriormente, como se puede observar, el comportamiento de las muestras coincide con el comportamiento mostrado por el modelo teórico, mismo que muestra un efecto de confinamiento fonónico.

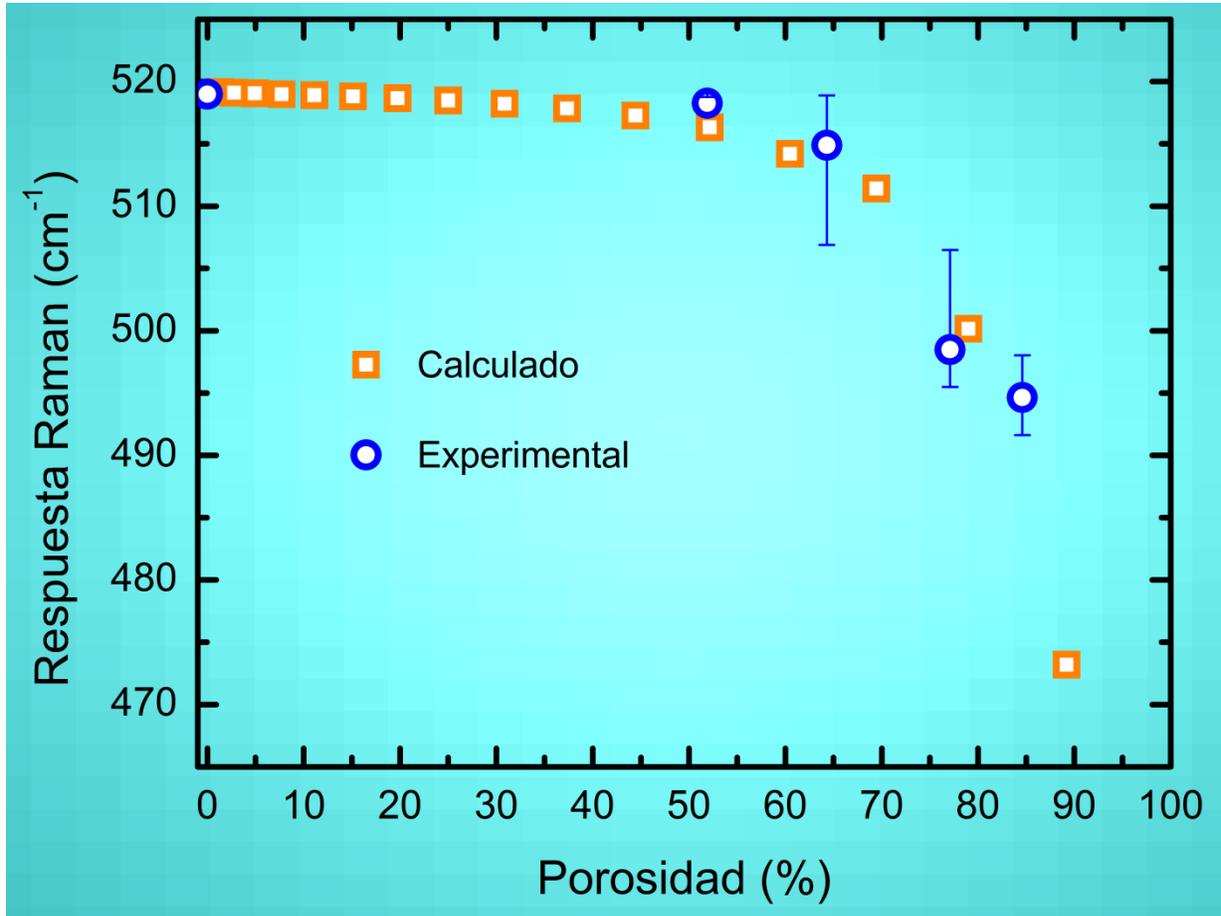


Figura 3.42. Posición de los picos de espectro Raman del c-Si y de las muestras I a IV de Silicio poroso y (círculos azules) en comparación con el valor de los picos de Silicio Poroso obtenidos por el método teórico propuesto (cuadrados anaranjados). El recuadro muestra el espectro Raman obtenido de la muestra III (círculos azules) comparado con el obtenido con el modelo microscópico presentado (círculos naranja) [99].

La gráfica 3.43 muestra los picos de respuesta Raman, para la muestra III [99] que se menciona en la tabla 3.6 y su comparación con la respuesta Raman teórica obtenida de una estructura porosa con 544 átomos; a la que se le removieron 512 átomos en forma cuadrada, podemos observar que la respuesta Raman derivada del cálculo con el método teórico propuesto, tiene una aproximación aceptable a el resultado obtenido de las mediciones realizadas a la muestra III.

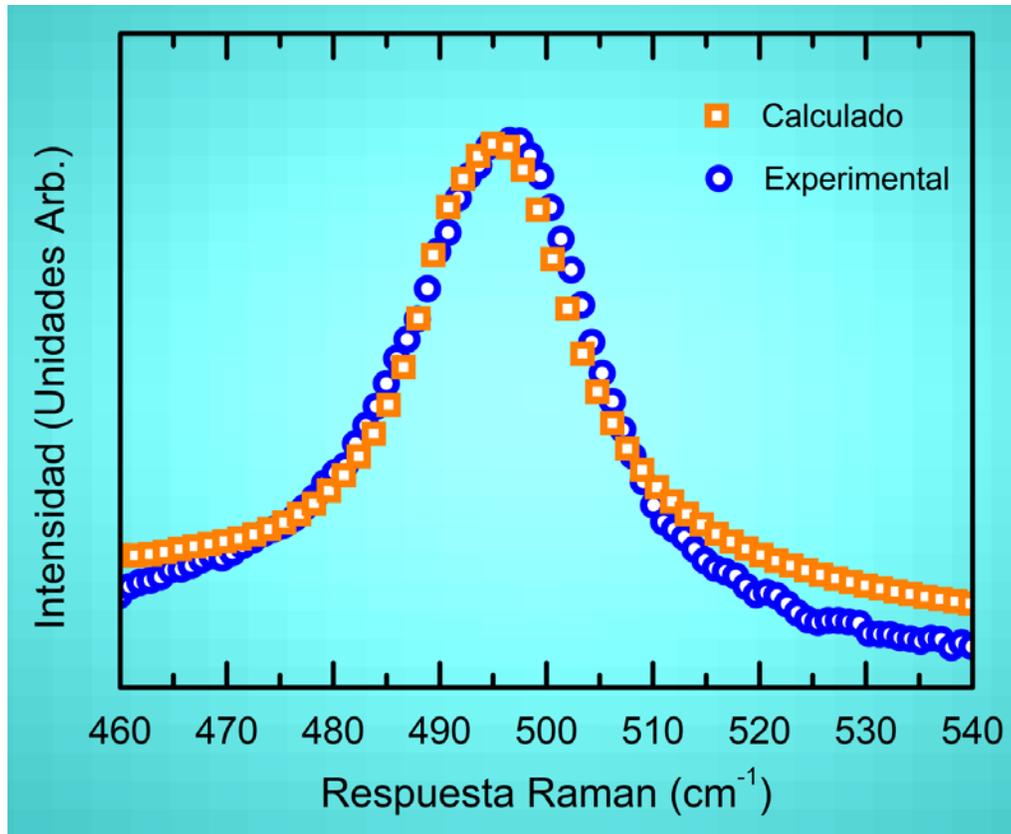


Figura 3.43. Espectro Raman de la muestra III (círculos abiertos azules) en comparación con resultados teóricos (cuadrados abiertos naranjas) [99].

Los cálculos realizados incluyeron una parte imaginaria de la energía igual a 7 cm^{-1} la cual produce un ensanchamiento aproximado a 14 cm^{-1} con la finalidad de incluir desorden estructural y efectos térmicos en la nanoestructura, adicionalmente, se agregó a la izquierda de una función de peso igual a:

$$F(\omega) = \begin{cases} \omega > 485 \text{ cm}^{-1} & = A \left(\exp\left(-|\omega - \omega_R|/\xi\right) \right) \dots\dots\dots(3.21) \\ \omega < 485 \text{ cm}^{-1} & = F(\omega) \end{cases}$$

donde la constante A ayuda a ajustar la altura del pico Raman calculado, ω es el valor del pico Raman para el caso cristalino, ω_R tiene un valor de 497 cm^{-1} y el factor de $\xi = 13 \text{ cm}^{-1}$ se utiliza para ajustar el ancho del pico, mismo que se ajusta aceptablemente al FWHM del nanolambre medido experimentalmente.

La inclusión de esta función es considerada para eliminar picos Raman adicionales debidos a un defecto inherente al utilizar la técnica de superceldas, ya que el uso de condiciones periódicas artificiales, permite la aparición de varios modos activos Raman en el punto Γ como consecuencia del proceso de dobles de la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco. En otras palabras en un material poroso la regla de selección del momento fonónico se relaja debido a desordenes topológicos y al efecto de confinamiento, por ejemplo La zona de Brillouin completa podría ser activa para la dispersión Raman. Sin embargo, su relativa contribución debería disminuir al tiempo que el momento fonónico viaja fuera del centro de la zona y este hecho implica que se deba incluir una función de peso exponencial.

3.5.4 Asimetría

La asimetría que presentan los picos Raman medidos de muestras experimentales de estructuras porosas es un fenómeno que se presenta comúnmente y se deriva de efectos de segundo orden donde la dispersión Raman tiene efecto con la participación de dos fonones. De esta forma la medida de la asimetría del pico permite determinar la competencia entre diferentes composiciones en el material o estimar el nivel de material amorfo presente en la muestra.

Se realizó un estudio relacionado, con la asimetría que presentan los picos Raman, se modeló una estructura porosa a partir de una supercelda de 128 átomos y removiendo 72 átomos en forma cuadrada.

Se obtuvieron respuestas Raman variando la parte imaginaria de la Energía, con el fin de considerar efectos de calentamiento por laser, posteriormente se calculó el tercer momento de los picos con diferentes partes imaginarias, variando el rango de datos tomados en función de la parte imaginaria, en otras palabras, al tener una parte imaginaria de 1 cm^{-1} el rango de datos tomados variara en 3, 5, 7, 9 veces la parte imaginaria.

El tercer momento (ecuación 3.22) es una medida utilizada para determinar la asimetría de una gráfica de tipo campana, si los valores de dicho cálculo son positivos, entonces la asimetría está cargada a la derecha, por el contrario si el valor del tercer momento es negativo, la grafica está cargada a la izquierda, y si el valor calculado es igual a cero, la gráfica es totalmente simétrica.

El tercer momento está dado por:

$$\mu^3 = \sum_{i=1}^n \frac{(\omega_R - \omega_0)^3 R(\omega_R)}{(\omega_0)^3 R(\omega_0)} \dots\dots\dots(3.22)$$

Donde ω_R son los valores de frecuencia dentro del rango de datos, ω_0 es la frecuencia del pico Raman en donde la intensidad tiene un valor máximo y $R(\omega_R)$ son los valores de intensidad dentro del intervalo de datos y $R(\omega_0)$ es el máximo valor de la intensidad.

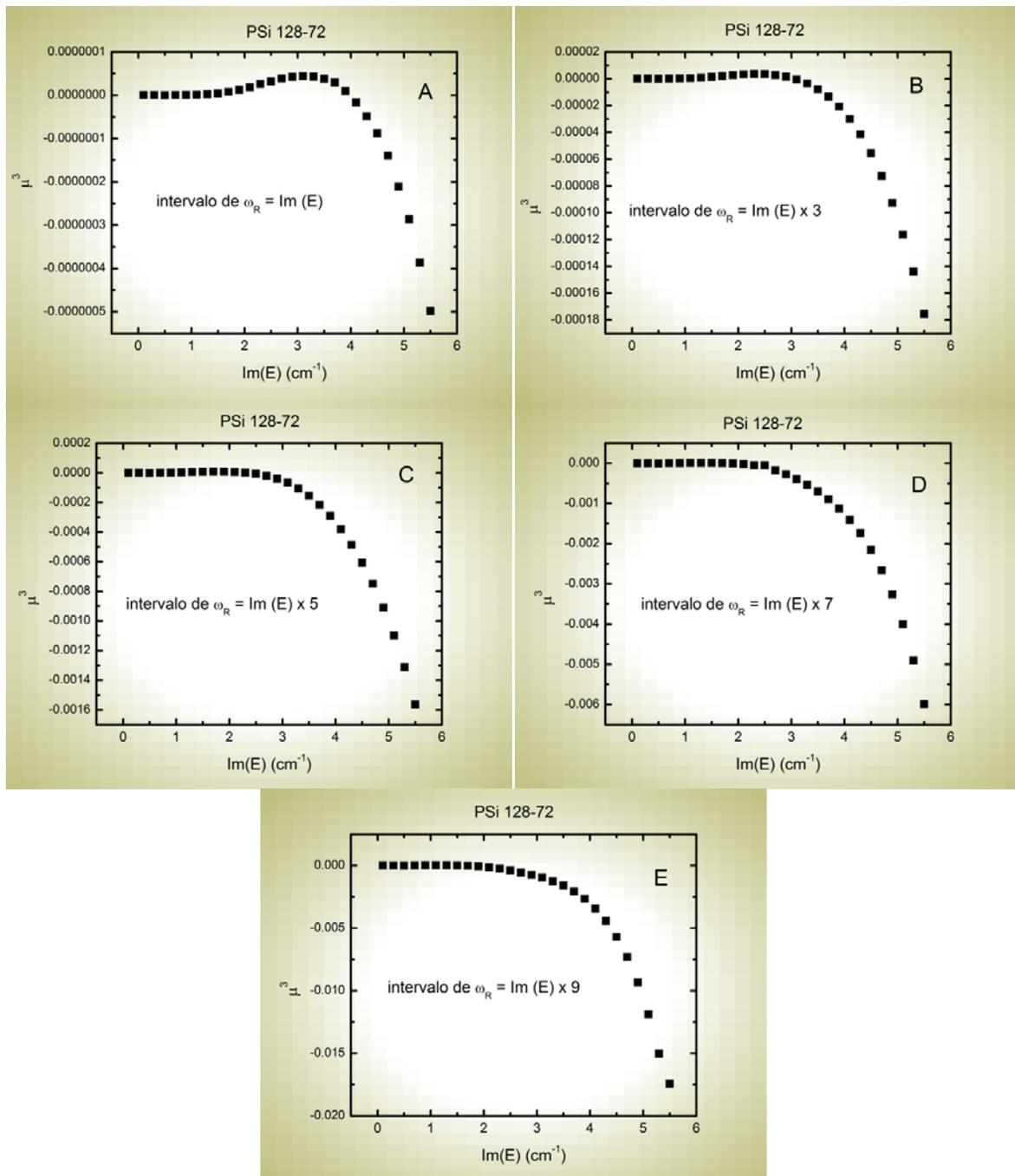


Figura 3.44. Grafica de evolución del tercer momento para el Silicio poroso de una supercelda de 128-72 átomos, (A) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E)$, (B) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E) \times 3$, (C) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E) \times 5$, (D) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E) \times 7$, (E) intervalo de $\omega_R = \text{Im}(E) \times 9$.

La asimetría en los picos Raman, normalmente es a la izquierda y se debe a efectos de segundo orden relacionados con la participación de fonones y a defectos estructurales en la nanoestructura, la figura 3.44 muestra la evolución de la asimetría para el espectro Raman calculado de una estructura porosa a partir de una supercelda de 128 átomos, se removieron 72 átomos en forma cuadrada dando como resultado una porosidad de 43.75%.

En la figura 3.44 se gráfica el tercer momento de los picos Raman en función de la parte imaginaria de la energía utilizada en el cálculo, para intervalos iguales a 1, 3, 5, 7 y 9 veces la parte imaginaria, podemos observar la presencia de asimetría hacia la izquierda, misma que aumenta conforme la parte imaginaria se incrementa; también se presenta un codo en la grafica de la curva con intervalo de datos igual a la parte imaginaria (A), mismo que desaparece conforme se aumenta el intervalo de frecuencias utilizado para el cálculo del tercer momento, este efecto es comparable a resultados experimentales que reportan asimetría debida al desorden estructural del material.

Conclusiones

Se presentó una teoría microscópica para modelar la estructura de bandas fonónicas y la dispersión Raman en nanoestructuras de Silicio y Germanio, esta teoría tiene la ventaja de proporcionar una relación directa entre las estructuras microscópicas y cantidades físicas medibles como la respuesta Raman.

Los cálculos se realizaron utilizando la función de desplazamiento-desplazamiento de Green y el potencial de Born incluyendo fuerzas central y no central para interacciones interatómicas a primeros vecinos.

Los resultados teóricos y experimentales muestran un notable efecto de confinamiento en ω_R para Silicio poroso, Germanio poroso y nanoalambres de Si y Ge y la variación de $\Delta\omega$ esta cuantitativamente de acuerdo con la teoría de masa efectiva.

Para estructuras porosas, contrario al enfoque cristalino, el modelo de superceldas enfatiza la interconexión del sistema, el cual puede ser relevante para el fenómeno de correlación de largo alcance, como es el caso de la dispersión Raman. Sin embargo, hay un punto débil en la técnica de superceldas, pues al realizar el dobles de la primera zona de Brillouin se observa la aparición de varios picos Raman espurios.

El presente calculo, ha sido desarrollado sin saturar los enlaces sueltos en la superficie y no se incluyen relajaciones estructurales, sin embargo los efectos de confinamiento fonónico en la respuesta Raman se reproducen con el modelo propuesto y son cualitativamente aceptables en relación a datos experimentales. Cálculos que incluyan saturación y reconstrucción de la superficie pueden ser llevados a cabo utilizando teoría de funcionales de densidad [100].

Respecto al ensanchamiento de los picos de Raman, en las comparaciones de las figuras 3.21 y 3.33 se incorporo una parte imaginaria de la energía igual a 6 cm^{-1} , y de 13.0 cm^{-1} respectivamente, mismas que fueron elegidas para incluir diámetros inhomogeneos de nanoalambres de Silicio y Germanio, la influencia del estrés mecánico, así como efectos de calentamiento por láser [97, 84, 85]. El ancho obtenido de $L = 1.76 \text{ nm}$ y de $L = 2.11 \text{ nm}$ son más pequeños que $D = 4.5 \text{ nm}$ estimado en la Ref. [96] y $D = 12.0 \text{ nm}$ estimado en la Ref. [84]. Esta diferencia podría deberse a la forma cuadrada de los nanoalambres, o bien, a la posible presencia de capas de óxido en la superficie de la nanoestructura.

En particular, el espectro Raman calculado de la figura. 3.42 concuerda con el medido experimentalmente. De hecho, el sistema poroso teórico en la misma figura tiene una porosidad del 83.9%, que es más grande que la de 77.1% medida experimentalmente, esta diferencia de igual forma que los nanoalambres podría estar relacionada con la formación de capas de óxido sobre la superficie del poro [101]. Vale la pena mencionar que las muestras de Silicio poroso tipo p- fácilmente se fracturan, por lo cual, se trato de proteger la estructura porosa añadiendo una película delgada de baja porosidad utilizando glicerina en la solución de ataque, y pentano durante el proceso de secado.

Los resultados han demostrado claramente que la respuesta Raman depende no sólo de la porosidad sino también de la distribución de los poros.

En términos cualitativos después de comparar nuestros cálculos teóricos con datos experimentales, el origen del corrimiento de los picos Raman puede darse como consecuencia de nodos extra encontrados en la superficie del poro, un efecto similar al confinamiento cuántico [102, 103].

Es importante mencionar que los cálculos se han realizado utilizando el modelo de superceldas, que tiene un defecto inherente enfatizando la periodicidad de la distribución de poros, hecho que es falso en muestras reales de Germanio y Silicio porosos. Por lo tanto, distribuciones de poros al azar pueden introducirse para mejorar el modelo de superceldas [104].

Un trabajo a futuro, será, realizar simulaciones de nanoestructuras porosas con distribuciones de poros aleatorias, conservando el mismo porcentaje de porosidad, con el objetivo de obtener una aproximación aceptable a casos experimentales, en donde la distribución de poros y la morfología de los mismos, no es periódica, o uniforme.

Se piensa extender el uso de esta teoría en nanotubos de Silicio y Germanio, y paralelamente, utilizar compuestos que tengan el mismo tipo de estructura como en el caso del C-Si u O-Li.

En el caso de nanoalambres, el trabajo consistirá en construir estructuras compuestas que pudiesen calcularse en varias direcciones de crecimiento.

Otro de los aspectos a realizar, es mejorar el modelo de superceldas agregando pasivadores como el Hidrógeno o el Oxígeno a las superficies de poros y alambres con el fin de obtener cálculos que se acerquen aún más a los resultados experimentales.

Y finalmente, la construcción de estructuras irregulares como alambres ondulantes, ya que este tipo de estructuras poseen características únicas que tienen aplicaciones en el campo de la optoelectrónica y de la microelectrónica.

Apéndice A:

Teoría clásica del efecto Raman.



Para ilustrar la interpretación clásica del efecto Raman, utilizaremos el desarrollo propuesto en las referencias [105, 106], el cual utiliza la descripción de una molécula diatómica. Para moléculas más complejas el cálculo matemático resulta ser más complicado, sin embargo, los aspectos físicos esenciales se conservan.

Empezaremos por determinar el campo eléctrico de una onda electromagnética (por ejemplo un haz láser) el cual es una función de tiempo y se puede representar por:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t , \dots\dots\dots(A1)$$

En donde E_0 es la amplitud vibracional y ν_0 es la frecuencia de la onda electromagnética. Cuando se ilumina a una molécula diatómica con esta radiación, se induce un momento dipolar eléctrico P , dado por:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t , \dots\dots\dots(A2)$$

En donde α es la polarizabilidad de la molécula. Para una amplitud de vibración pequeña, descrita en términos de la separación internuclear Q , la polarizabilidad α puede escribirse como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 + \dots , \dots\dots\dots(A3)$$

de aquí tenemos que α_0 es la polarizabilidad para la posición de equilibrio Q_0 y $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0$ es el cambio de α con respecto al cambio en Q , evaluado en la posición de equilibrio. El desplazamiento nuclear Q de una molécula que vibra con una frecuencia ν_m , esta dado por:

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_m t , \dots\dots\dots(A4)$$

de donde se obtiene:

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t , \dots\dots\dots(A5)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t , \dots\dots\dots(A6)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \left[\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t) \right], \dots\dots\dots (A7)$$

el primer término representa un dipolo oscilante que emite luz de frecuencia ν_0 (dispersión Rayleigh), el segundo término representa la dispersión Raman de frecuencia $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stokes) y $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes). Si $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$ es cero, entonces la vibración no es activa Raman.

Por medio de la polarizabilidad y utilizando funciones de Green dadas en el modelo de polarizabilidad local de enlaces, podemos conocer la respuesta Raman de nuestro sistema, dicho procedimiento se ilustrara en el apéndice C. Para moléculas complejas, en lugar de una polarizabilidad escalar, hay que introducir un tensor de polarizabilidad y hacer del desarrollo correspondiente en términos de las coordenadas normales de la molécula.

Apéndice B:

Teoría cuántica Raman.



Al realizar estudios relacionados con los niveles atómicos de una material, acompañados por la emisión y absorción de radiación, es importante obtener información del sistema acerca de la interacción con el campo electromagnético.

Dado que el campo de radiación oscila constantemente, se dice que depende del tiempo, es por eso que para describir dicha interacción se requiere de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, dicha teoría ayuda a dar una interpretación cuántica del efecto Raman. El desarrollo de esta teoría se puede encontrar en [106].

El problema principal, será resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

$$H(t)|\Psi\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle, \dots\dots\dots (B1)$$

$H(t)$ es el hamiltoniano completo del sistema, el cual puede expresarse como:

$$H(t) = H_0 + V(t), \dots\dots\dots (B2)$$

donde H_0 es el hamiltoniano del sistema no perturbado, y $V(t)$ el potencial de interacción.

Se supone que conocemos la descripción del sistema no perturbado; es decir, conocemos las soluciones $|n,t\rangle$ del problema en forma estacionaria.

$$H_0 |n,t\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |n,t\rangle, \dots\dots\dots (B3)$$

las soluciones a esta ecuación pueden escribirse como:

$$|n,t\rangle = e^{\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle = e^{-i\omega_n t} |n\rangle, \dots\dots\dots (B4)$$

las cuales forman un conjunto ortogonal.

La principal característica de la teoría de las perturbaciones, es considerar que la magnitud del potencial de interacción es pequeña comparada con las energías asociadas a H_0 (problema no perturbado), de esta manera, se estará considerando al potencial como una perturbación del caso estacionario.

Entonces la solución general $|\Psi\rangle$ del sistema puede expresarse como una combinación lineal de los estados estacionarios.

$$|\Psi\rangle = \sum_n C_n t e^{-i\omega_n t} |n\rangle, \dots\dots\dots (B5)$$

la dependencia en función del tiempo se ve reflejada con el término $C_n(t)$ y esto estará asociado con la evolución del sistema. Si resolvemos la ecuación de Schrödinger utilizando las consideraciones anteriores tenemos que:

$$\left[H_0 + V(t) \right] \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_n t} |n\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_n C_n(t) e^{-i\omega_n t} |n\rangle \right], \dots\dots\dots (B6)$$

Escrito de otra forma:

$$\begin{aligned} & \sum_n C_n(t) H_0 |n, t\rangle + \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_n t} V(t) |n\rangle = \\ & -\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} e^{-i\omega_n t} |n\rangle - \frac{\hbar}{i} \sum_n C_n(t) \frac{\partial}{\partial t} |n, t\rangle, \dots\dots\dots (B7) \end{aligned}$$

si multiplicamos la expresión por:

$$\langle m, t | = \langle m | e^{i\omega_m t}, \dots\dots\dots (B8)$$

obtendremos:

$$\begin{aligned} & \sum_n C_n(t) \langle m, t | H_0 |n, t\rangle + \sum_n C_n(t) \langle m, t | V(t) |n, t\rangle = \\ & -\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} \langle m, t |n, t\rangle - \frac{\hbar}{i} \sum_n C_n(t) \langle m, t | \frac{\partial}{\partial t} |n, t\rangle, \dots\dots\dots (B9) \end{aligned}$$

utilizando la ecuación (B2) tenemos:

$$\begin{aligned} & \sum_n C_n(t) E_n e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m |n\rangle + \sum_n C_n(t) \langle m | e^{i\omega_m t} V(t) e^{-i\omega_n t} |n\rangle = \\ & = -\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m |n\rangle + \sum_n C_n(t) \hbar \omega_n e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m |n\rangle, \dots\dots\dots (B10) \end{aligned}$$

como el conjunto de funciones $|n\rangle$ es ortogonal, entonces tenemos:

$$\sum_n C_n(t) e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m | V(t) |n\rangle = -\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m |n\rangle, \dots\dots\dots (B11)$$

de donde se obtiene la siguiente ecuación diferencial para los coeficientes $C_m(t)$

$$\sum_n C_n(t) e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle m | V(t) | n \rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{dC_m(t)}{dt}, \dots\dots\dots (B12)$$

utilizando la siguiente notación:

$$\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \quad \text{y} \quad V_{mn} = \langle m | V(t) | n \rangle, \dots\dots\dots (B13)$$

tendremos que la ecuación (B12) será dada por:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{dC_m(t)}{dt} = \sum_n C_n(t) e^{i\omega_{mn}t} V_{mn}, \dots\dots\dots (B14)$$

para resolver la ecuación B14 supondremos que la perturbación se inicia en el instante $t = 0$ y que en ese momento el sistema se encontraba en un estado estacionario $|j\rangle$. Entonces:

$$C_n(t=0) = \delta_{nj}, \dots\dots\dots (B15)$$

si se cumple que $|V(t)| \ll |H_0|$ los coeficientes $C_n(t)$ se pueden considerar como constantes, dado que la perturbación afectará muy poco al estado estacionario original $|j\rangle$; la ecuación (B14) se puede escribir como:

$$\frac{dC_j^n(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} V_{jn}(t) e^{i\omega_{jn}t}, \dots\dots\dots (B16)$$

tomando en cuenta que la perturbación dura un tiempo T e integrando la ecuación anterior tenemos que:

$$C_j^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^T V_{jn}(t') e^{i\omega_{jn}t'} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} V_{jn}(t) e^{i\omega_{jn}t} dt, \dots\dots\dots (B17)$$

cuando cesa la perturbación ($t > T$), el coeficiente C_j es independiente del tiempo. Por otro lado, haciendo un desarrollo de Fourier de $V(r, t)$ se obtiene:

$$V(r, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V(r, \omega) e^{-i\omega t} d\omega, \dots\dots\dots (B18)$$

en donde

$$V(r, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V(r, t) e^{i\omega t} dt, \dots\dots\dots (B19)$$

podemos escribir

$$V_{jn}(t) = \langle j | V(r, t) | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} d\omega \langle j | V(r, \omega) | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} V_{jn}(\omega) d\omega, \dots\dots\dots (B20)$$

calculando la transformada inversa se obtiene:

$$V_{jn}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V_{jn}(t) e^{i\omega t} dt, \dots\dots\dots (B21)$$

al comparar las ecuaciones (B21) y (B17) resulta que:

$$C_j^{(t)} = \frac{1}{i\hbar} \sqrt{2\pi} V_{jn}(\omega_{jn}), \dots\dots\dots (B22)$$

ésta ecuación es válida si $|V(r, t)|$ es pequeño.

La probabilidad de transición de un estado $|j\rangle$ a un estado $|n\rangle$, debido a la perturbación, está dada por:

$$P_{jn} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{jn}(\omega_{jn})|^2, \dots\dots\dots (B23)$$

la cual es diferente de cero si $V_{jn}(\omega_{jn})$ también lo es. Esto quiere decir que si el espectro energético de la perturbación contiene a la energía $E_j - E_n$ entonces la probabilidad P_{jn} es distinta de cero.

En el caso en el cual se conozca el potencial, podemos conocer específicamente la probabilidad de transición de un estado a otro, por ejemplo cuando el potencial es de la forma:

$$V_{jn}(t) = V_0 \cos \omega t = \frac{V_0}{2} [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}], \dots\dots\dots (B24)$$

la ecuación B24 corresponde a una función oscilante, tal como una onda electromagnética.

Sustituyendo (B23) en (B21) tenemos lo siguiente:

$$C_j^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sqrt{2\pi} V_{jn}(\omega) = \frac{1}{i\hbar} \sqrt{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V_{jn}(t) e^{i\omega_{jn}t} dt, \dots\dots\dots (B25)$$

o bien:

$$C_j^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V_0}{2} [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}] e^{i\omega_{jn}t} dt, \dots\dots\dots (B26)$$

e integrando resulta:

$$C_j^{(1)} = -\frac{V_0}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega+\omega_{jn})t} - 1}{\omega + \omega_{jn}} - \frac{e^{i(\omega-\omega_{jn})t} - 1}{\omega - \omega_{jn}} \right], \dots\dots\dots (B27)$$

de los términos que aparecen en la ecuación (B27), solo uno de ellos es dominante (resonante), dependiendo de si $\hbar\omega_{jn} = E_j - E_n$ es mayor o menor que cero. Si $\hbar\omega_{jn} = E_j - E_n > 0$ entonces se elimina $\omega + \omega_{jn}$ y la expresión para $C_j^{(1)}$ queda de la forma:

$$C_j^{(1)} = \frac{1}{2\hbar} V_0 \frac{e^{-i(\omega-\omega_{jn})t} - 1}{\omega - \omega_{jn}}, \dots\dots\dots (B28)$$

$C_j^{(1)}$ es el término correspondiente a una emisión., entonces cuando $\hbar\omega_{jn} = E_j - E_n < 0$ se tiene una absorción y $C_j^{(1)}$ puede escribirse como:

$$C_j^{(1)} = -\frac{V_0}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega+\omega_{jn})t} - 1}{\omega + \omega_{jn}}, \dots\dots\dots (B29)$$

la probabilidad de una transición del estado $|j\rangle$ al estado $|n\rangle$ estará dada por el cuadrado de esta amplitud, emisión o absorción:

$$P_{jn}(t) = \left| \frac{V_0}{\hbar} \right|^2 \frac{\text{sen}^2\left(\frac{1}{2}(\omega - \omega_{jn})t\right)}{(\omega - \omega_{jn})^2}, \dots\dots\dots (B30)$$

estas expresiones describen el proceso usual de la dispersión Rayleigh, en el cual interviene una absorción seguida después de aproximadamente 10^{-8} s por una reemisión.

Sin embargo, en la dispersión Raman intervienen un estado virtual y dos fotones, así que para su descripción cuántica se requiere de la teoría de perturbaciones a segundo orden. Para este caso, se divide la ecuación (B5), pero ahora consideraremos que los coeficientes de la parte derecha de la ecuación son los recién calculados y con ellos determinamos su valor correspondiente a segundo orden; entonces podemos escribir:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{dC_i^{(2)}(t)}{dt} = \sum_j C_j^{(1)} t e^{i\omega_{lj}t} V_{lj}, \dots\dots\dots (B31)$$

pero $C_j^{(1)}(t) = -\frac{2V_{jn}e^{i\omega t}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega+\omega_{jn})t} - 1}{\omega + \omega_{jn}} \right]$ debido a que de la ecuación (B24) se puede obtener una

expresión para V_0 considerando una sola de las exponenciales. Sustituyendo el valor de $C_j^{(1)}$ en la ecuación (B31) y desarrollando el álgebra se llega a que la probabilidad de ocurrencia del efecto Raman tiene la forma siguiente:

$$P_{n \rightarrow l} \propto \sum_j \frac{V_{jn}V_{lj}}{(\omega + \omega_{jn})(\omega_{lj} - \omega')}, \dots\dots\dots (B32)$$

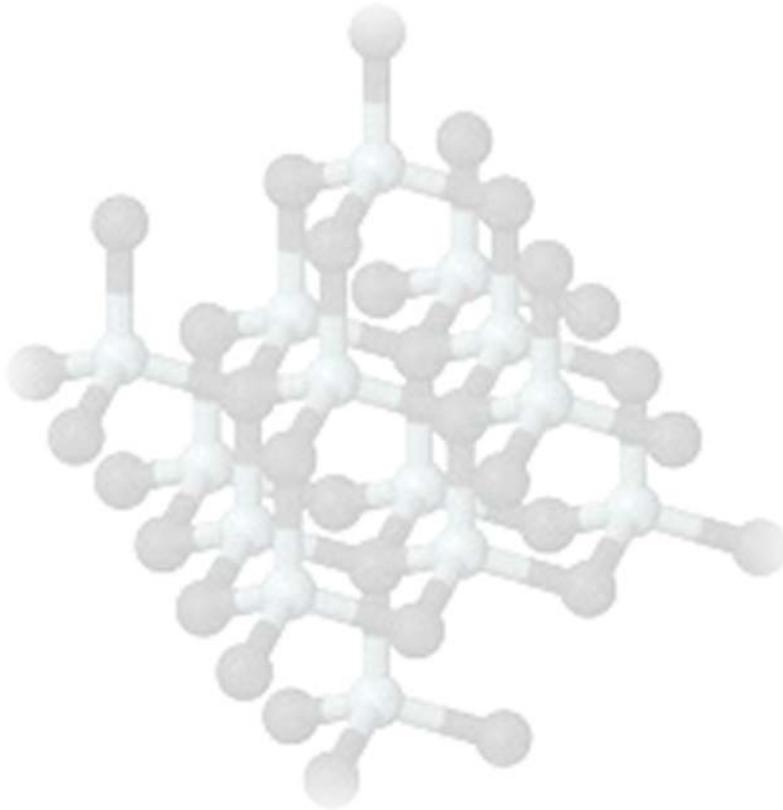
en donde $\omega' = \omega - \omega_{nl}$. Sustituyendo ω' por su valor, se llega finalmente a:

$$P_{n \rightarrow l} \propto \sum_j \frac{V_{jn}V_{lj}}{(\omega_{jn}^2 + \omega^2)}, \dots\dots\dots (B33)$$

si V_{ik} son los elementos de matriz del operador dipolar es decir, si $V_{jk} = \langle j | E\mu | k \rangle$, en donde E es el campo eléctrico y μ el momento dipolar, esta probabilidad de transición es proporcional al cuadrado de la magnitud del campo eléctrico; la sumatoria corresponde a la polarizabilidad, tal como se obtuvo en el tratamiento clásico, y de igual forma, el cálculo de respuesta Raman a partir de la polarizabilidad, se ilustra en el apéndice C.

Apéndice C:

Modelo de Polarizabilidad local de enlaces.



El modelo de polarizabilidad de enlaces, proporciona información sobre los modos normales de vibración los cuales se convierten en modos activos Raman, cambio que se da cuando el sistema es anisotrópico.

Para estudiar redes vibracionales en sistemas desordenados es conveniente trabajar con operadores de desplazamiento y momento u y p de esta forma el Hamiltoniano se obtiene en una representación de sitios dada por [89]:

$$H = \sum_{l,\alpha} \frac{p_\alpha(l)^2}{2M_\alpha(l)} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\alpha',l,l'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l,l') u_\alpha(l) u_{\alpha'}(l') , \dots \dots \dots (C1)$$

l especifica la celda unidad y α una de las tres coordenadas cartesianas de cualquier átomo dentro de la celda, en una red perfecta, $M_\alpha(l)$ es independiente de l y depende solamente del tipo de átomo, Φ es una función de $[R(l) - R(l')]$.

Las ecuaciones de Heisenberg para el movimiento son:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_\alpha(l,t) = [u_\alpha(l,t), H] = M_\alpha(l)^{-1} p_\alpha(l,t) , \dots \dots \dots (C2)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} p_\alpha(l,t) = [p_\alpha(l,t), H] = - \sum_{l',\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l,l') u_{\alpha'}(l',t) , \dots \dots \dots (C3)$$

$$M_\alpha(l) \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_\alpha(l,t) = - \sum_{l',\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l,l') u_{\alpha'}(l',t) , \dots \dots \dots (C4)$$

utilizando transformada de Fourier, la expresión anterior es de la forma:

$$\sum_{\alpha'l'} [M_\alpha(l) \delta_{\alpha\alpha'} \delta(l,l') \omega^2 - \Phi_{\alpha\alpha'}(l,l')] u_{\alpha'}(l') = 0 \dots \dots \dots (C5)$$

En el caso vibracional, se utiliza la aproximación armónica y para determinar los modos normales de vibración, esto se puede realizar al encontrar los eigenvalores y eigenvectores de la ecuación lineal (C1), es necesario que el sistema tenga simetría traslacional, ya que en un sistema sin simetría traslacional, resulta un procedimiento imposible.

Hay gran cantidad de información que podemos obtener realizando un cálculo numérico a una muestra finita de un cristal, adicionalmente, técnicas especiales han sido desarrolladas, para cristales unidimensionales uno de ellos es la de matrices de transferencias o método de Hori; sin embargo, este método no es aplicable a casos en tres dimensiones.

El requerimiento esencial de un estudio teórico es que este explique hechos experimentales y en nuestro caso predecir varias propiedades cristalinas, por mencionar un ejemplo, en el caso de la absorción óptica, podemos examinar todos los modos de vibración de un cristal con una frecuencia particular, mediante el uso de la dispersión inelástica de neutrones, en un cristal perfecto podemos determinar las propiedades de modos de vibración específicos con relativa sencillez debido a que \mathbf{k} es un buen número cuántico en un sistema periódico, sin embargo en un cristal imperfecto todos los modos son obtenidos por esta técnica.

Tenemos dos tipos de métodos observacionales comunes: respuestas a campos macroscópicos externos, tal como fuerzas mecánicas o campos electromagnéticos y dispersiones inelásticas de secciones transversales, como lo son la dispersión de neutrones, electrones y fotones, mismas que están estrechamente relacionadas y todas dependen de funciones de correlación entre operadores apropiados, un formalismo definido que nos guie directamente a estas cantidades es la termodinámica vista a través de las funciones de Green.

Estas funciones contienen, un mínimo de variables experimentales observables, las cuales tienen las siguientes definiciones:

- 1.- información de la dinámica de dichas variables.
- 2.- la densidad de los datos de excitación del sistema
- 3.- la información necesaria para analizar las funciones de correlación y por lo tanto las propiedades de dispersión y respuesta del sistema.

Las cantidades ingresadas en la definición de las funciones de Green son operadores de Heisenberg.

$$i\hbar(\partial/\partial t)\langle\langle A(t);B(0)\rangle\rangle = 2\pi\delta(t)[A(t),B(0)]_{\eta} + \langle\langle [A(t),H(t)];B(0)\rangle\rangle, \dots (C6)$$

en un cristal perfecto, definido por:

$$H_0 = \sum_{jk} E_j(k)a_j + (k)a_j(k), \dots (C7)$$

los estados s son conocidos y especificados por jk . Para el caso de redes vibracionales, usando el hamiltoniano (C1), las ecuaciones de movimiento (C2, C3 y C5) y (C6) obtenemos:

$$i\hbar(\partial/\partial t)\langle\langle u_{\alpha}(l,t);u_{\alpha'}(l,0)\rangle\rangle = 2\pi\delta(t)\langle\langle u_{\alpha}(l),u_{\alpha'}(l')\rangle\rangle + \langle\langle [u_{\alpha}(l,t),H];u_{\alpha'}(l',0)\rangle\rangle = \\ = 0 + i\hbar\langle\langle p_{\alpha}(l,t)/M_{\alpha}(l);u_{\alpha'}(l',0)\rangle\rangle, \quad (C8)$$

la ecuación anterior contiene una función de Green diferente, entonces procedemos a la ecuación:

$$\begin{aligned}
 i\hbar(\partial/\partial t)\langle\langle p_\alpha(l,t)/M_\alpha(l);u_{\alpha'}(l',0)\rangle\rangle &= 2\pi\delta(t)\langle\langle [p_\alpha(l)/M_\alpha(l);u_{\alpha'}(l')] \rangle\rangle + \\
 &+ \langle\langle [p_\alpha(l,t)/M_\alpha(l),H];u_{\alpha'}(l',0)\rangle\rangle = \\
 &= \frac{-2\pi i\hbar}{M_\alpha(l)}\delta(t)\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{ll'} \quad , \dots(C9) \\
 &- \frac{i\hbar}{M_\alpha(l)}\sum_{\alpha''l''}\Phi_{\alpha\alpha''}(l,l'')\times\langle\langle u_{\alpha''}(l'',t);u_{\alpha'}(l',0)\rangle\rangle
 \end{aligned}$$

definiendo:

$$G_{\alpha\alpha'}(l,l';t) = \langle\langle u_\alpha(l,t)u_{\alpha'}(l',0)\rangle\rangle, \dots(C10)$$

encontramos que:

$$\begin{aligned}
 M_\alpha(l)(\partial^2/\partial t^2)G_{\alpha\alpha'}(l,l',t) &= -2\pi\delta(t)\delta_{ll'}\delta_{\alpha\alpha'} - \\
 &- \sum_{\alpha''l''}\Phi_{\alpha\alpha''}(l,l'')\times G_{\alpha''\alpha'}(l'',l';t), \dots(C11)
 \end{aligned}$$

de la transformada de Fourier para frecuencia, obtenemos:

$$M_\alpha(l)\omega^2 G_{\alpha\alpha'}(l,l',\omega) = \delta_{\alpha\alpha'}\delta(l,l') + \sum_{\alpha''l''}\Phi_{\alpha\alpha''}(l,l''), \dots(C12)$$

escribimos en forma de matriz lo anterior, teniendo la representación de la ecuación de Dyson:

$$[M\omega^2 - \Phi]G(\omega) = I, \dots(C13)$$

donde I es la matriz unidad. La transformación de los modos normales deberá realizarse, diagonalizando la matriz, en el caso de un cristal perfecto el resultado es:

$$\begin{aligned}
 G_{jj'}(k,k';\omega) &= \langle\langle \Phi_j(k);\Phi_{j'}(k'),\omega\rangle\rangle \\
 &= \partial_{jj'}\delta(k-k')[\omega^2 - \omega_j^2(k)]^{-1}, \dots(C14)
 \end{aligned}$$

la predominante interacción entre las redes vibracionales y un campo electromagnético está dada por el dipolo eléctrico del tipo:

$$H_{\text{int}} = \sum_l e_\alpha(l) u_\alpha(l) \cdot \varepsilon \exp(i\omega t), \dots\dots\dots (C15)$$

donde $e_\alpha(l)$ es la carga efectiva del átomo y es asumido que se incluyen los efectos de polarización atómica, en este método la polarización del medio es:

$$P = \left\langle \sum_l e_\alpha(l) u_\alpha(l) \right\rangle, \dots\dots\dots (C16)$$

usando la ecuación:

$$\begin{aligned} \chi_{AB}(\omega) &= -G_R(A, B; E = \hbar\omega) \\ &= -G(A, B; E = \hbar\omega + i\varepsilon) \end{aligned}, \dots\dots\dots (C17)$$

la polarizabilidad es:

$$\chi(\omega) = - \sum_{\alpha\alpha'; l, l'} e_\alpha(l) e_{\alpha'}(l') \left\langle \left\langle u_\alpha(l); u_{\alpha'}(l'), \omega \right\rangle \right\rangle_R, \dots\dots\dots (C18)$$

el coeficiente de absorción para la radiación infrarroja es:

$$H = 4\pi\omega \text{Im } \chi(\omega) / c', \dots\dots\dots (C19)$$

c' es la velocidad de la luz en el medio; en un cristal perfecto donde e_α es la misma en cada celda, (C19) contiene $\delta[\omega - \omega_j(0)]$ usando la ecuación (C14)

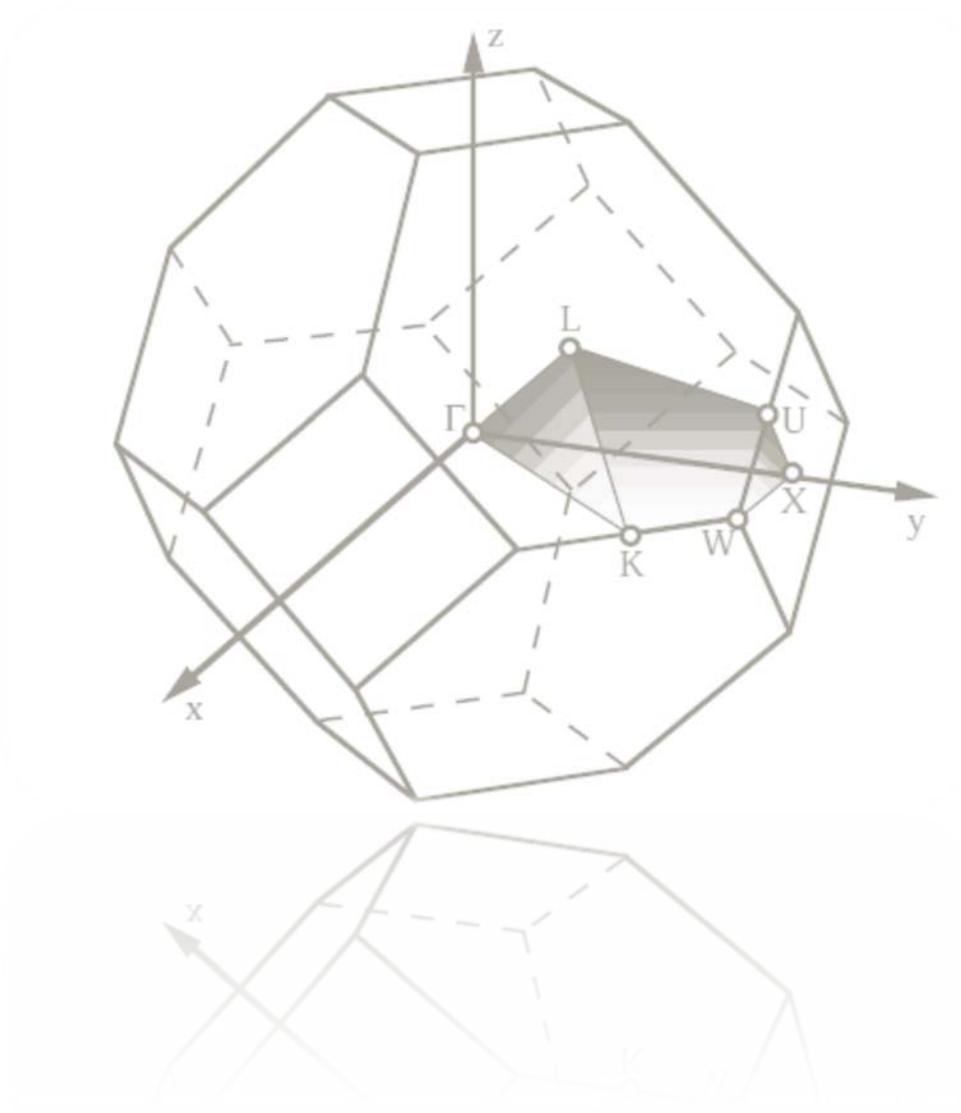
La dispersión Raman para fonones es formalmente muy similar al problema de dispersión de neutrones excepto que los fotones tienen $q \approx 0$, sin embargo si definimos una polarización Raman efectiva para un átomo (α, l) como $C_\alpha(l) u_\alpha(l)$, la sección transversal Raman será proporcional a:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \sum_{\alpha, l; \alpha', l'} C_\alpha(l) C_{\alpha'}(l') n(E) \times \text{Im} \left\langle \left\langle u_\alpha(l) \cdot u_{\alpha'}(l'), E \right\rangle \right\rangle_R, \dots\dots\dots (C20)$$

en general C depende de la dirección y polarización de los fotones utilizados.

Apéndice D:

Zona de Brillouin.



Es común que al describir una estructura cristalina en términos de sus coordenadas atómicas en el espacio real, se definan sus correspondientes vectores en el espacio recíproco, esto con la finalidad de simplificar el análisis y en su caso el modelado de dicho cristal. La celda unidad (también conocida como celda de Wigner-Sietz [54]) en el espacio recíproco, es llamada “zona de Brillouin”

Los vectores primitivos en el espacio recíproco que definen la zona de Brillouin se obtienen a partir de los vectores primitivos en el espacio real de una red determinada y para el caso cristalino de una red cubica centrada en las caras corresponden a:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \dots\dots\dots(D.1)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \dots\dots\dots(D.2)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \dots\dots\dots(D.3)$$

\mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 y \mathbf{b}_3 , son los vectores primitivos en la red recíproca correspondiente a la red cúbica centrada en las caras (dicha red es característica de la estructura del Silicio y Germanio cristalinos), con ellos construimos la primera zona de Brillouin (fig. D1).

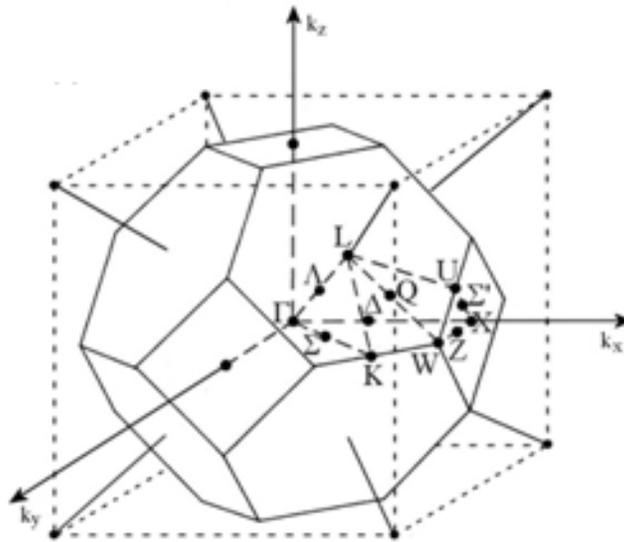


Figura D1. Representación de los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de una red cúbica centrada en las caras.

Algunos puntos de alta simetría para esta red, se definen como:

Punto de Alta Simetría	\mathbf{k}
Γ	$\frac{2\pi}{a}(0,0,0)$
X	$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$
L	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$
W	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, 1, 0\right)$
U	$\frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$
K	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$

Tabla D1. Definición de puntos de alta simetría de una red cúbica simple.

Las nanoestructuras de celdas de 8 átomos mostradas en el capítulo 3, fueron modeladas utilizando la técnica de superceldas, para estos sistemas los vectores de traslación primitivos en la red reciproca corresponden a:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \dots\dots\dots (D.4)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \dots\dots\dots (D.5)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} \dots\dots\dots (D.6)$$

En este caso, las ecuaciones corresponden a los vectores primitivos en el espacio reciproco de una red cúbica simple, cuyos puntos en la primera zona de Brillouin se muestran en la figura D2.

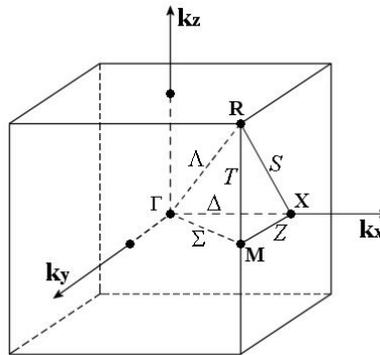


Figura D2. Representación de los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de una red cúbica simple.

En esta técnica de modelado, la dirección z siempre se considera la dirección de propagación y las direcciones de confinamiento serán en x-y.

Definiendo algunos puntos de la zona de Brillouin para el caso de una celda cubica simple tenemos:

Punto de Alta Simetría	k
Γ	$\frac{2\pi}{a}(0,0,0)$
X	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},0,0\right)$
M	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$
R	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$

Tabla D2. Definición de puntos de alta simetría de una red cúbica simple.

Para el caso de una nanoestructura derivada de una supercelda de 32 átomos, la forma de la red será tetraédrica (figura A3).

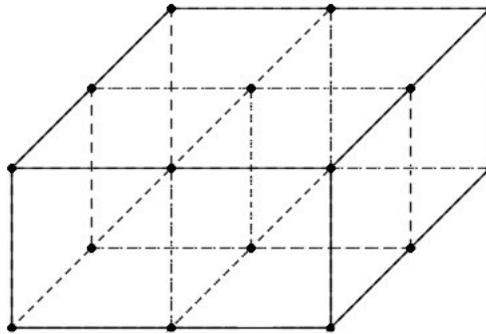


Figura D3. Representación de una red tetraédrica.

Sus vectores primitivos se muestran en la figura D4 y están dados por:

$$\vec{a}_1 = 2a\hat{x} \dots\dots\dots(D7)$$

$$\vec{a}_2 = 2a\hat{y} \dots\dots\dots(D8)$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{z} \dots\dots\dots(D9)$$

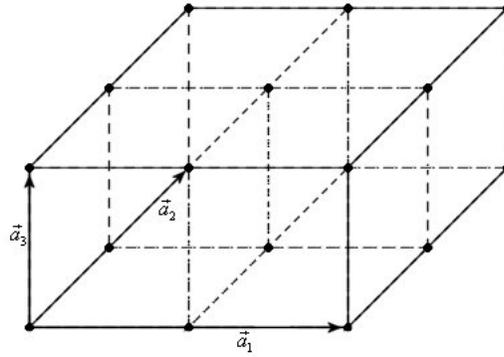


Figura D4. Vectores primitivos de una red tetraédrica.

Los vectores recíprocos están dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{\pi}{a} \hat{x} \dots\dots\dots(D10)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{\pi}{a} \hat{y} \dots\dots\dots(D11)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} \dots\dots\dots(D12)$$

Los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco se muestran en la figura D5.

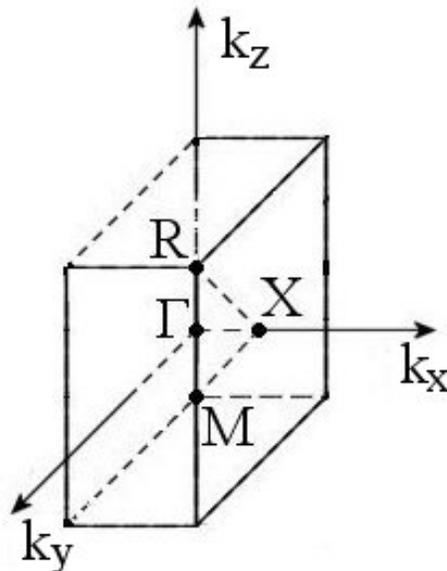


Figura D5. Representación de los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de una red tetraédrica.

Sus puntos de alta simetría están dados por:

Punto de Alta Simetría	k
Γ	$\frac{\pi}{a}(0,0,0)$
X	$\frac{\pi}{a}\left(\frac{1}{2},0,0\right)$
M	$\frac{\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$
R	$\frac{\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},1\right)$

Tabla D3. Definición de puntos de alta simetría de una red tetraédrica.

Apéndice E:

Artículos Publicados

1. P. Alfaro, A. Miranda, A. E. Ramos and M. Cruz-Irisson, *“Hydrogenated Ge Nanocrystals: Band Gap Evolution with Increasing Size”*, **Brazilian Journal of Physics**, **36**, 2A (2006)
2. P. Alfaro, M. Cruz-Irisson, C. Wang, *“The one Phonon Raman Spectrum of Silicon Nanostructures”*, **IEEE Transactions of Nanotechnology**, **5**, 466 (2006)
3. P. Alfaro, M. Cruz-Irisson, C. Wang, *“Vibrational states in low-dimensional structures: An application to silicon quantum wires”*, **Microelectronics Journal**, **39**, 472 (2008)
4. P. Alfaro, M. Cruz-Irisson, C. Wang, *“Theory of Raman Scattering by Phonons in Germanium Nanostructures”*, **Nanoscale Research Letters**, **3**, 55 (2008)
5. P. Alfaro, R. Cisneros, M. Bizarro, M. Cruz-Irisson, C. Wang, *“Raman Scattering by Confined Optical Phonons in Si and Ge Nanostructures”*, **Nanoscale**, En prensa, DOI: 10.1039/CONR00623H (2010)

Hydrogenated Ge Nanocrystals: Band Gap Evolution with Increasing Size

P. Alfaro, A. Miranda, A.E. Ramos, and M. Cruz-Irisson
 Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME-Culhuacán,
 Instituto Politécnico Nacional, Av. Santa Ana 1000, Código Postal 04430, México, D.F., México

Received on 4 April, 2005

The electronic band structure of various Ge quantum wires of different sizes, with hydrogenated surfaces, is studied using a nearest-neighbor empirical tight-binding Hamiltonian by means of a sp^3s^* atomic orbitals basis set. We suppose that the nanostructures have the same lattice structure and the same interatomic distance as in bulk Ge and that all the dangling bonds are saturated with hydrogen atoms. These atoms are used to simulate the bonds at the surface of the wire and sweep surface states out of the fundamental gaps. One of the most important features is a clear broadening of the band gap due the quantum confinement. Comparing to experimental data, we conclude that, similar to the case of Si, the size dependent PL in the near infrared may involve a trap in the gap of the nanocrystals.

Keywords: Electronic band structure; Ge quantum wires; Empirical tight-binding

I. INTRODUCTION

During the last years photoluminescence properties of nanometer materials have motivated a great deal of experimental and theoretical research effort because they exhibit favorable applications in opto-electronic devices. The quantum confinement effect of photoexcited carriers within nanocrystallites was mainly proposed to be responsible for the visible luminescence from these materials.

In the present work, we employ a semiempirical tight-binding model (STBM) to study the electronic structure of hydrogenated Ge nanowires that, by construction, reproduces the correct band gap of bulk Ge in the limit of infinite supercell size. This feature allows us to overcome a difficulty common to some other models: when the supercell sizes becomes very large and the calculations become computationally almost intractable, some models cannot be relied upon. Furthermore, the simplicity of an STBM makes calculations for very large systems [1,2].

Recently, attempts have been made to fabricate quantum size structures based on silicon or germanium, in which usually indirect optical transition take place between the band gap so that the radiative efficiency is limited to a very small value. The bulk Ge has a larger dielectric constant and smaller carrier masses compared to the bulk Si. Moreover, in Ge, the gap direct ($E_0 \approx 0.9\text{eV}$) is close to the indirect gap ($E_g \approx 0.76\text{eV}$). Then, it is considered that quantum confinement effects would appear more pronounced in Ge than in Si, and Ge nanocrystals would exhibit a direct-gap semiconductor nature [3]. Takeoka and coworkers [4] have observed a size dependent photoluminescence (PL) from nanostructures of indirect-gap in the near-infrared region which is closer to the band gap of bulk Ge and which seems more compatible with the quantum confinement model. On the other hand, the importance of the localized levels at the surface of nanostructures in the PL was pointed out by several authors [5,6]. Because the mechanism of PL from nanostructures of indirect gap materials is controversial and not well understood, it is important to clarify theoretically the intrinsic electronic properties of these quantum-confined structures. The comparison of the theoretical results with ex-

perimental data will shed a new light on the mechanism of PL. Thus, the purpose of this work is to provide a theoretical description of the electronic properties of Ge nanocrystals and to compare it with experimental results.

In the bulk crystal of Ge, the electron-hole recombination is possible only through phonon emission or absorption because the wave vector difference between the conduction band bottom and the valence band top must be compensated. 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 Γ point, resulting in a direct-gap material [7]. On the other hand, in nanostructures such as an isolated quantum dot, the periodicity due to a superstructure is absent and the above picture of zone folding is not applicable straightforwardly. In these structures, the electronic states become completely discrete as in atoms and molecules and the optical matrix element between a pair of discrete states must be evaluated to identify whether that transition is optically allowed or not. This is the most legitimate picture. However, in a relatively large nanostructure, we can employ approximately the picture of zone folding. If the envelope function of carriers confined in a nanostructure have a sizable Fourier component at the wave vector corresponding to the indirect-gap transition, that Fourier component plays the same role as phonons in the bulk material and the direct optical transitions becomes allowed.

In the next section, we describe the supercell structure and the Hamiltonian used in our model and calculation scheme. In Sec. III the numerical results are presented and compared with experimental data. Finally, the main conclusions of our study are summarized in Sec. IV.

II. MODEL AND CALCULATION SCHEME

We consider free standing, infinitely long and homogeneous quantum wires of rectangular cross section with the wire axis along the [001] direction, and wire surfaces which correspond to (110) surfaces of bulk Ge. Each surface dan-

gling bond is saturated with a hydrogen atom. The system has translational symmetry in the z axis with period equal a lattice constant a . The structure of the narrowest wire considered is illustrated as show in the Fig. 1(a). This wire has eight Ge atoms per unit cell (8-atom supercell) which, when viewed along the wire axis, form a square array [Fig. 1(b)].

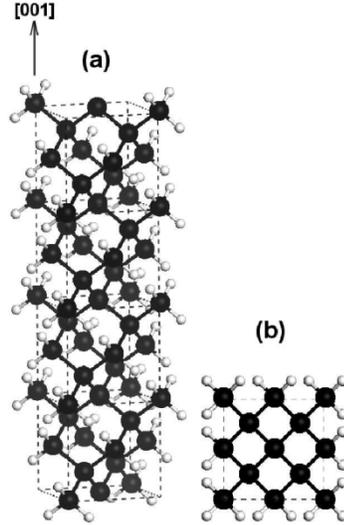


FIG. 1: (a) Hydrogen-passivated crystalline Ge nanowire along the [001] direction, and (b) cross-sectional viewed from the top.

A 32-atom supercell is built by joining four such cubes in the $x-y$ plane, leading to a structure with parameters $a_x = a_y = 2a$ and $a_z = a$, the width of this nanowire is $d = 1.132$ nm.

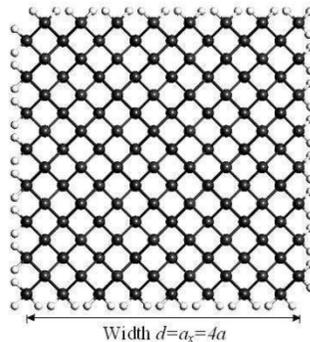


FIG. 2: Cross-sectional view of 128-atom supercell, the dangling bonds of the surface are saturated with H.

For a 128-atom supercell, the parameters are $a_x = a_y = 4a$ and $a_z = a$, with translational symmetry only in the z -axis; an example of such supercell is shown in Fig. 2.

We suppose that the nanostructures have the same lattice structure and the same interatomic distance than bulk Ge and that all the dangling bonds are saturated with hydrogen atoms described by $1s$ orbital. For simplicity we suppose also that there is no hydrogen-hydrogen interaction. These atoms are used to simulate the bonds at the surface of the wire and sweep surface states out of the fundamental gaps [8]. We assume that the H-saturated dangling bonds on the surface of the wire have the natural H-Ge bond length. We are aware that we are simplifying enormously the surface description, ignoring other possible saturators and surface reconstruction [9-11]. Clearly, to study PL phenomena, this description is insufficient.

Since the experimental data are in fact the average value of physical quantities from many equivalent-size nanostructures of different atomic configurations, the calculational accuracy for a particular atomic configuration is rather unimportant. The important point is to study numerous different nanostructures, and study the tendency of their behaviors as a whole. In this respect, it is best to use the TB method, which is far more economical both in time and money than, say, first-principle electronic calculation, in accordingly allows us to treat a large number of different nanostructures.

As we are interested in describing the band-structure modifications around the fundamental gap, the minimal basis capable of describing it is the sp^3s^* basis. We have used the parameters of Vogl, Hjalmarsen, and Dow [12], which reproduce a 0.76 eV indirect-gap in bulk crystalline Ge. There is also a sp^3s^* TB calculation scheme of the optical absorption spectrum of Ge nanocrystals but the authors did not pay attention to the gap energy [13,14].

The on-site energy of the H and the Ge-H orbital interaction parameters are taken as $E_H = 0.205\text{eV}$, $ss\sigma_{Ge-H} = -3.618\text{eV}$, and $sp\sigma_{Ge-H} = 4.081\text{eV}$ respectively, which are obtained by fitting the energy levels of GeH_4 calculated in Local Density Approximation [15].

We solve for the electronic states by diagonalizing the TB Hamiltonian directly. The dimension of the TB Hamiltonian matrix is $5 \times N_{Ge} + N_H$, where N_{Ge} and N_H are numbers of Ge and H atoms in the nanowire supercell. We are calculated quantum-wires band structure for seven wire widths ($\sim 0.5 - 4$ nm) in a systematic manner.

III. RESULTS

The results for the band gap evolution for hydrogenated germanium nanocrystals with respect to the width size (d) are plotted in Fig. 3. The calculated lowest unoccupied conduction band state energy and highest occupied valence band state energy are shown.

Note the quantum size effect: as the width of the wire decrease, the highest occupied state decrease in energy and the lowest unoccupied state increases.

For the largest nanowire (with width $d = 3.97$ nm), the lowest unoccupied state is very close to the bottom of the bulk

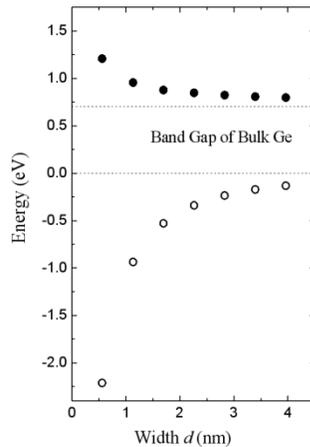


FIG. 3: TB band gap evolution of Ge wires. (a) The lowest unoccupied conduction state (\bullet) and the highest occupied valence state (\circ) as a function of the width d . The band gap of bulk Ge is indicated by the dash lines.

conduction band (0.79 vs. 0.76 eV), and the highest occupied state is very near to the top of the valence band (-0.133 vs. 0). The horizontal dash lines are the bulk band edges. Furthermore, the band borders shift asymmetrically. That the valence band shifts more rapidly is consistent with the difference in the band curvatures.

Figure 4 indicates the comparison of our calculations with the experimental data [4]. These results show a size dependent PL in the near-infrared region which is closer to the band gap of bulk Ge and which seems to be compatible with the quantum confinement model.

The observed size dependence of the PL spectrum shown in Fig. 4 is very similar to those of Si and other semiconductor nanocrystals. This strongly suggests that the PL peak observed originates from the recombination of electron-hole pairs between the widened band gap of Ge nanocrystals. The near infra-red PL of Ref [4] has a clear dependence on size but is much lower than our theoretical calculations even if we consider the broadening of the experimental spectra (0.4-1.0 eV) and the uncertainty on the crystallite sizes below 3 nm.

The variation of the PL energy with size can be explained if the PL is related to the recombination of an electron (hole) trapped on a defect with the free hole (electron) in the crystal-

lite.

IV. CONCLUSION

In this work, we have shown that the electronic structure of surface-hydrogenated Ge nanocrystals, from small to large supercells with bulk properties, can be calculated with a single

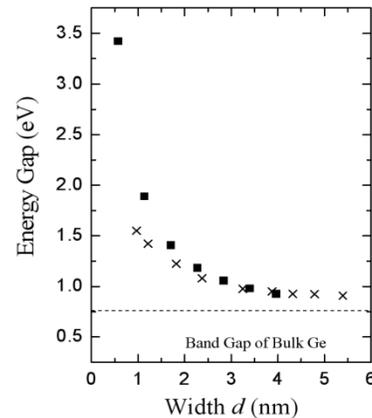


FIG. 4: Comparison of the experimental PL peak (\times) for Ge nanocrystals with our calculations (\blacksquare). The experimental data are presented by digitizing the plot of Ref. [4].

TB model. We have studied the band gap evolution of hydrogenated Ge nanocrystals as a function of the size. After comparing our theoretical calculations with experimental data we can conclude that the broadening of the band gap is due to quantum confinement and similar to the case of Si, the size dependent PL in the near infrared may involve a trap in the gap of the nanocrystals. The supercell model can be further improved to include other saturators of the surface (e.g. oxygen), surface and structural relaxation and amorphization.

Acknowledgement

This work has been partially supported by Project No. CGPI-IPN 20040062. The use of the computing facilities of DGSCA-UNAM is acknowledged.

[1] *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, edited by P.E.A. Turchi, A. Gonis, and L. Colombo, MRS Symposia Proceedings **491**, Materials Research Society, Warrendale, PA, 1998.

[2] H. Yorikawa, T. Sato, and S. Muramatsu, Phys. Rev. B **95**, 3569 (2004).

[3] J.R. Heath, J.J. Shiang, and A.P. Alivisatos, J. Chem. Phys. **101**, 1607 (1994).

- [4] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **58**, 7921 (1998).
- [5] M.V. Wolkin et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- [6] S. Louhibi, N. Sekkal, N. Benkhetou, and N.E. Chabane-Sari, *Superlattices and Microstructures* **37**, 115 (2005).
- [7] S.S. Iyer and Y.H. Xie, *Science* **260**, 40 (1993).
- [8] D. Guzmán, U. Corona, and M. Cruz, *J. Lumin.* **102**, 487 (2003).
- [9] J. Koga et al., *J. Non-Cryst. Solids* **293-295**, 630 (2001).
- [10] J. Koga, K. Nishio, F. Yonezawa, and T. Yamaguchi, *Phys. E* **15**, 182 (2002).
- [11] H.-Ch. Weissker, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Surf. Sci.* **566-568**, 961 (2004).
- [12] P. Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 365 (1983).
- [13] M. Palummo, G. Onida, and R. Del Sole, *Phys. Stat. Sol. (a)* **175**, 23 (1999).
- [14] M. Palummo et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **224**, 247 (2001).
- [15] *DMOL User Guide*, Molecular Simulation, San Diego, 1996.

The One Phonon Raman Spectrum of Silicon Nanostructures

Pedro Alfaro, Miguel Cruz, and Chumin Wang

Abstract—Porous silicon is a structurally complex material, in which effects of the pore topology on its physical properties are even controversial. We use the Born potential and the Green's function, both applied to a supercell model, in order to analyze the Raman response and the phonon band structure of porous silicon. In this model, the pores are simulated by empty columns of atoms, in direction [001], produced in a crystalline silicon structure. An advantage of this model is the interconnection between silicon nanocrystals, then, all the states are extended. The results show that the Raman spectra are sensitive to the pore topology. Moreover, a shift of the main Raman peak towards lower frequencies is found, in agreement with experimental data.

Index Terms—Phonons, Raman scattering, silicon nanostructures.

I. INTRODUCTION

THE luminescence observed in nanostructured semiconductors has motivated a great quantity of theoretical and experimental investigations [1], [2], because it has many potential applications in optoelectronics devices [3]. In particular, a uniform layer of porous silicon (PSi) can be obtained from a substrate of crystalline silicon (c-Si) when it is anodized in a solution of hydrofluoric acid with an appropriate current density. This PSi layer consists of a skeleton of c-Si whose typical thickness is of nanometer order. The size, morphology, and distribution of pores vary with the preparation conditions of PSi samples. During the last decade, the scientific community has devoted a great effort to understanding the pore formation mechanism and the origin of its luminescence. However, little attention has been paid to the study of elementary excitations in PSi. For example, the effects of the pore topology on the phonon behavior are still unclear.

Raman scattering is a tool broadly used to investigate vibrational properties of semiconductors. In the particular case of PSi, it has been used to determine the structure type, size, and morphology of the pores, as well as the surface effects on the acoustic bands [4]. In all cases, the experimental data show a shift and a broadening of the main Raman peak toward lower frequency [5]. In this paper, we analyze phonon band structures and Raman response of PSi by means of the Green's function,

Manuscript received January 14, 2006; revised June 9, 2006. This work was supported in part by CGPI-IPN-2005303, CONACyT-49291, and DGAPA-IN110305. Calculations were carried out in Bakliz of the DGSCA-UNAM. The review of this paper was arranged by Associate Editor R. Lake.

P. Alfaro and M. Cruz are with the Instituto Politécnico Nacional, ESIME-Culhuacán, México 04430, México (e-mail: irisson@servidor.unam.mx).

C. Wang is with the Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México 04510, México (e-mail: chumin@servidor.unam.mx).

Digital Object Identifier 10.1109/TNANO.2006.881273

the Born potential, including central and not central forces, and a supercell model, in which the pores are dug by removing Si atoms.

II. MODEL

Let us consider an interaction potential (V_{ij}) between nearest neighbor atoms i and j , as given in the Born model [6]

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

where $\mathbf{u}(i)$ is the displacement of atom i with respect to its equilibrium position, and α and β are, respectively, central and noncentral restoring force constants. The unitary vector $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$ indicates the bond direction between i and j atoms. The Dyson equation for the Green's function (\mathbf{G}) can be written as [7]

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

where M is the atomic mass of Si, \mathbf{I} stands the matrix identity, and Φ is the dynamic matrix, whose elements are given by

$$\Phi_{\mu\mu'}(i, j) = \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_{\mu}(i) \partial u_{\mu'}(j)} \quad (3)$$

with $\mu, \mu' = x, y, \text{ or } z$.

If axis z is chosen along $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$, the Born interaction matrix (ϕ) has a simple form

$$\phi = - \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}. \quad (4)$$

However, ϕ should be expressed in coordinates of the solid, i.e., it is necessary to make proper rotations of ϕ . For tetrahedral structures, the positions of four nearest neighbor atoms around a central atom located at (0,0,0) are $R_1 = (1, 1, 1)a/4$, $R_2 = (-1, -1, 1)a/4$, $R_3 = (-1, 1, -1)a/4$, and $R_4 = (1, -1, -1)a/4$. Hence, the four corresponding interaction matrices ϕ can be written as

$$\phi_1 = - \begin{pmatrix} (\alpha + 2\beta)/3 & (\alpha - \beta)/3 & (\alpha - \beta)/3 \\ (\alpha - \beta)/3 & (\alpha + 2\beta)/3 & (\alpha - \beta)/3 \\ (\alpha - \beta)/3 & (\alpha - \beta)/3 & (\alpha + 2\beta)/3 \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$\phi_2 = - \begin{pmatrix} (\alpha + 2\beta)/3 & (\alpha - \beta)/3 & (\beta - \alpha)/3 \\ (\alpha - \beta)/3 & (\alpha + 2\beta)/3 & (\beta - \alpha)/3 \\ (\beta - \alpha)/3 & (\beta - \alpha)/3 & (\alpha + 2\beta)/3 \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$\phi_3 = - \begin{pmatrix} (\alpha + 2\beta)/3 & (\beta - \alpha)/3 & (\alpha - \beta)/3 \\ (\beta - \alpha)/3 & (\alpha + 2\beta)/3 & (\beta - \alpha)/3 \\ (\alpha - \beta)/3 & (\beta - \alpha)/3 & (\alpha + 2\beta)/3 \end{pmatrix} \quad (7)$$

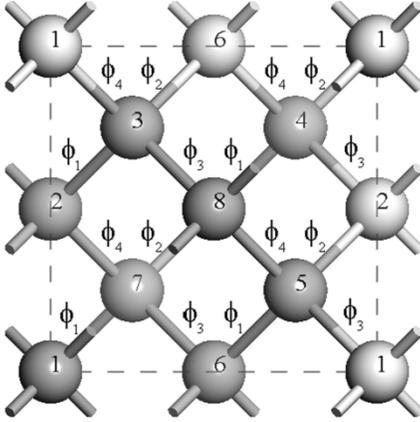


Fig. 1. Supercell of eight-atom Si viewed in [001] direction, used to model crystalline silicon. Force constants of tetrahedral connections are given by matrix, ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , and ϕ_4 .

and

$$\phi_4 = - \begin{pmatrix} (\alpha + 2\beta)/3 & (\beta - \alpha)/3 & (\beta - \alpha)/3 \\ (\beta - \alpha)/3 & (\alpha + 2\beta)/3 & (\alpha - \beta)/3 \\ (\beta - \alpha)/3 & (\alpha - \beta)/3 & (\alpha + 2\beta)/3 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

For the tetrahedral symmetry, it is easy to prove that

$$\phi_s = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 = -\frac{4}{3}(\alpha - 2\beta)I. \quad (9)$$

The Fourier transform of Φ can be written as in the equation shown at the bottom of the page, where the equilibrium positions of atoms i and j are, respectively, written as $\vec{l} + \vec{b}$ and $\vec{l}' + \vec{b}'$, where \vec{l} , \vec{l}' are the unit cells and \vec{b} , \vec{b}' the positions inside these cells. The changes of phase related to the phonon wave vector (\mathbf{q}) are given by $F_1 = e^{i\mathbf{q} \cdot R_1}$, $F_2 = e^{i\mathbf{q} \cdot R_2}$, $F_3 = e^{i\mathbf{q} \cdot R_3}$, and $F_4 = e^{i\mathbf{q} \cdot R_4}$.

Fig. 1 shows a cubic supercell with sides of $a = 5.431 \text{ \AA}$, containing eight Si atoms, where the four interaction matrices ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , and ϕ_4 are indicated. The pores can be produced when we remove columns of atoms in the supercell of c-Si along the [001] crystalline direction. The pore topology is determined by eliminating different atoms in the supercell. In this paper, we use supercells of 32-atoms built by putting in the plane X-Y four

eight-atom supercells illustrated in Fig. 1. Hence, 32-atom supercells have a tetragonal structure with parameters $a_x = a_y = 2a$ and $a_z = a$.

On the other hand, the Raman scattering in solids is a complex process that involves photons, electrons, and phonons. Therefore, any microscopic theory should consider the dynamic correlation between atomic movements and changes in the local polarization of the bonds around each atom [8].

Since the wave vector of the visible light is much smaller than the first Brillouin zone, the momentum conservation law only allows the participation of vibrational modes around the Γ point ($\mathbf{q} = 0$).

Within the local polarization model of bonds and the linear response theory, the Raman spectrum [$R(\omega)$] can be calculated by [8], [9]

$$R(\omega) \propto \omega \text{Im} \sum_{\mu, \mu'} \sum_{i, j} (-1)^{i-j} G_{\mu\mu'}(i, j, \omega) \quad (10)$$

where i and j are the atoms index, and the Green's function [$G_{\mu\mu'}(i, j, \omega)$] is defined in (2).

Once we have chosen the supercell and the interaction model, we are ready to calculate the phonon band structure and the Raman response for pores with different morphology.

III. RESULTS

Fig. 2(a) and (b) shows the c-Si phonon band structure and Raman response, obtained from a base of 2 Si atoms in an fcc unit cell, as illustrated in the inset of Fig. 2(b). The numeric calculations were done by using the Born model parameters $\alpha = 120.3 \text{ Nm}^{-1}$ and $\beta = 23.5 \text{ Nm}^{-1}$, which are obtained by comparing the theoretical phonon dispersion relationship with the inelastic neutron scattering data [10]. In Fig. 2, it can be observed that the Raman response of c-Si is located at 519.3 cm^{-1} , which corresponds to the highest frequency of optical modes.

In Fig. 3(a) and (b), we show, respectively, the phonon band structure and Raman response of PSi with a porosity of 12.5%, and its atomic configuration is schematically drawn in the inset. The pores are produced by removing columns of Si atoms along [001] crystalline direction. Observe that there are several peaks in the Raman response spectrum and the highest frequency peak has a shift toward lower energy in comparison with the c-Si case. This increased number of active Raman modes at the Γ point, as shown in Fig. 3(a), is directly related to the employment of

$$D_{\mu\mu'}(\vec{b}\vec{b}'|\vec{q}) = \sum_{\vec{l}\vec{l}'} \Phi_{\mu\mu'}(\vec{l}\vec{l}'|\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{l} - \vec{l}')} = \begin{pmatrix} \phi_s & 0 & F_4\phi_4 & F_2\phi_2 & F_3\phi_3 & 0 & F_1\phi_1 & 0 \\ 0 & \phi_s & F_1\phi_1 & F_3\phi_3 & F_2\phi_2 & 0 & F_4\phi_4 & 0 \\ F_4^*\phi_4 & F_1^*\phi_1 & \phi_s & 0 & 0 & F_2^*\phi_2 & 0 & F_3^*\phi_3 \\ F_2^*\phi_2 & F_3^*\phi_3 & 0 & \phi_s & 0 & F_4^*\phi_4 & 0 & F_1^*\phi_1 \\ F_3^*\phi_3 & F_2^*\phi_2 & 0 & 0 & \phi_s & F_1^*\phi_1 & 0 & F_4^*\phi_4 \\ 0 & 0 & F_2\phi_2 & F_4\phi_4 & F_1\phi_1 & \phi_s & F_3\phi_3 & 0 \\ F_1^*\phi_1 & F_4^*\phi_4 & 0 & 0 & 0 & F_3^*\phi_3 & \phi_s & F_2^*\phi_2 \\ 0 & 0 & F_3\phi_3 & F_1\phi_1 & F_4\phi_4 & 0 & F_2\phi_2 & \phi_s \end{pmatrix}$$

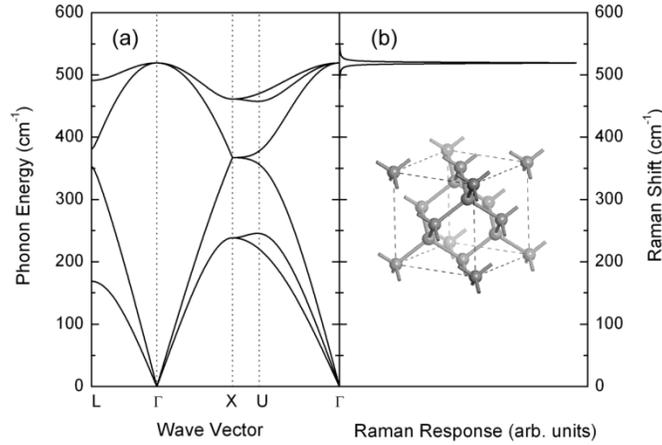


Fig. 2. (a) Phonon bands structure and (b) Raman response of c-Si obtained from fcc lattice with base of two Si atoms, as illustrated in inset.

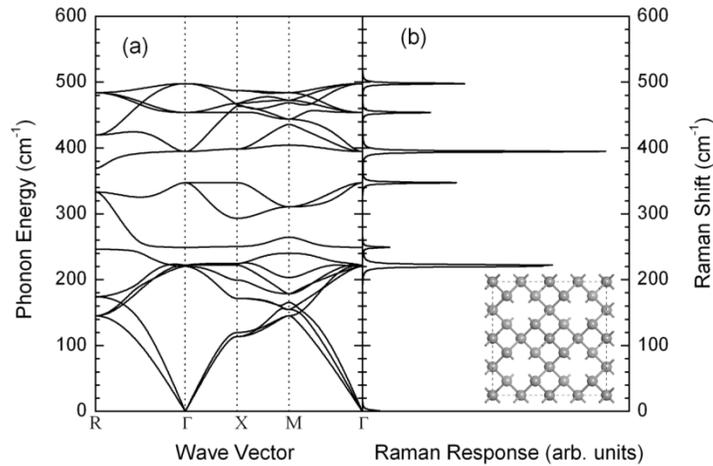


Fig. 3. (a) Phonon band structure and (b) Raman response for PSi with 12.5% porosity, when Si atom is removed from eight-atom supercell.

the supercell technique and its consequent folding of the first Brillouin zone in the reciprocal space. But, in a real PSi sample, there is no supercell periodicity. Therefore, it is not expected that we have such a large number of active Raman modes in real PSi. On the other hand, there is a shift of the highest frequency Raman peak, from 519.3 cm^{-1} for c-Si to 497.9 cm^{-1} for PSi, as shown in Fig. 3(b). This shift can be interpreted as a smoother curvature of optical phonon wavefunctions due to the absence of certain atoms when the pores are introduced. Also, such a shift can be understood within the quantum confinement theory as the following. The highest frequency optical mode is reached when the wave length of the modulation is infinity and the presence of pores introduce extra nodes, located at pore surfaces, which determine the available longest phonon modulation wave length. For the case of 12.5% porosity, the separation of these nodes is about 5.76 \AA (see inset of Fig. 3). Within the fully confined phonon model, this separation of nodes leads to

a new highest frequency optical mode at 495.7 cm^{-1} , obtained from the band structure of Fig. 2(a). However, in our case, such confinement is only partial, since there are interconnections between quantum wires [11], which produce a slight higher frequency optical mode.

In Fig. 4(a) and (b), numerical results of the phonon band structure and the Raman response are, respectively, shown for a PSi sample with the same porosity as in Fig. 3, except that in this case we remove four neighbor Si atoms in a 32-atom supercell, as schematically illustrated in the inset of Fig. 4. Notice that the highest frequency Raman peak is located at 512.2 cm^{-1} , which is produced by a less intense quantum confinement caused by a pore separation of 11.52 \AA instead of 5.76 \AA for the case of Fig. 3. Again, there is an even larger number of Raman peaks in Fig. 4(b), which is a consequence of a larger supercell. They would be eliminated if a random pore structure were introduced, as discussed.

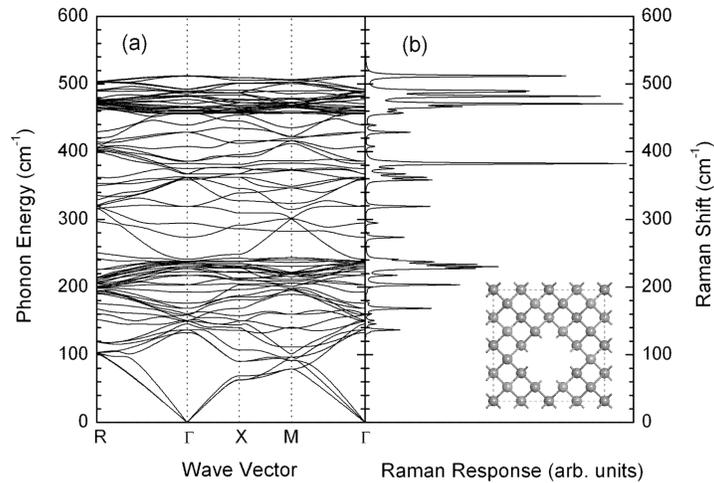


Fig. 4. (a) Phonon band structure and (b) Raman response for PSi with same porosity as in Fig. 3 and different pore distribution.

IV. CONCLUSION

The results show a relocation of the highest frequency Raman peak toward lower energies when the pores are introduced, in qualitative agreement with experimental data. The origin of this relocation could be thought as a consequence of the extra nodes found at the pore surface, an effect similar to the quantum confinement, although the phonon wave functions are extended. Also, the results have clearly shown that the Raman response depends not only on the porosity but also on the pore distribution. It is important to mention that the calculations have been performed within a supercell model, which has an inherent defect of emphasizing the periodicity in the pore distribution, which is a lack in real PSi samples. Therefore, a random pore distribution factor should be introduced to improve the supercell model [12], such as was done by means of the coherent potential approximation. This improvement is currently in progress.

REFERENCES

- [1] D. Lockwood, *Light Emission in Silicon from Physics to Devices*. London, U.K.: Academic, 1998.
- [2] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, "The structural and luminescence properties of porous silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, p. 909, 1997.
- [3] T. Yoshida, N. Suzuki, T. Makino, and Y. Yamada, "Near-IR LEDs fabricated with monodispersed nanocrystallite Si," *Solid State Technol.*, vol. 45, p. 41, 2002.
- [4] H. Tanino, A. Kuprin, H. Deai, and N. Koshida, "Raman study of free-standing porous silicon," *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, vol. 53, p. 1937, 1996.
- [5] D. J. Lockwood, M. H. Kuok, S. C. Ng, and Z. L. Rang, "Surface and guided acoustic phonons in porous silicon," *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, vol. 60, p. 8878, 1999.
- [6] A. S. Carriço, R. J. Elliott, and R. A. Barrio, "Modelling the Raman spectrum of the amorphous-crystal Si system," *J. Phys. C*, vol. 19, p. 1113, 1986.
- [7] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl, and P. L. Leath, "The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 46, p. 465, 1974.
- [8] R. Alben, D. Weaire, J. E. Smith, and M. H. Brodsky, "Vibrational properties of amorphous Si and Ge," *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, vol. 11, p. 2275, 1975.
- [9] C. Wang and R. A. Barrio, "Theory of the Raman response in Fibonacci superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, p. 191, 1988.

[10] J. L. Martins and A. Zunger, *Handbook of Interatomic Potential Semiconductors*, vol. III, V. J.B. Torres and A. M. Stoneham, Eds., Atomic Energy Research Establishment Harwell, U.K., Nov. 1985, p. Si.7.

[11] M. Cruz, C. Wang, M. R. Beltrán, and J. Tagüeña-Martínez, "Morphological effects on the electronic band structure of porous silicon," *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, vol. 53, p. 3827, 1996.

[12] M. Cruz, M. R. Beltrán, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez, and Y. G. Rubo, "Supercell approach to the optical properties of porous silicon," *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, vol. 59, p. 15381, 1999.



Pedro Alfaro received the B.S. degree in communications and electronic engineering from ESIME Culhuacan, National Polytechnic Institute, Mexico. Currently, he is pursuing the Ph.D. degree at the same institute, studying the dynamical and electronic properties of silicon and germanium nanostructures.



Miguel Cruz received the B.S. degree in physics and the M.S. and Ph.D. degrees in materials science, all from the National Autonomous University, Mexico.

He joined the National Polytechnic Institute, where he is now a Professor and the Coordinator of the Masters of Engineering program in energy systems. His research interests include the electronic and optical properties of nanomaterials.



Chumin Wang received the B.S., M.S., and Ph.D. degrees in physics from the National Autonomous University (UNAM), Mexico.

He was a Postdoctoral Associate at the Department of Physics, University of California, Berkeley, from 1993 to 1994. He is currently a Researcher at the Materials Research Institute, UNAM. His research interests include strongly correlated electron systems and elementary excitations in quasi-crystals as well as in porous materials.



Vibrational states in low-dimensional structures: An application to silicon quantum wires

Pedro Alfaro^a, Miguel Cruz^{a,*}, Chumin Wang^b

^aInstituto Politécnico Nacional, ESIME-Culhuacán, Av. Santa Ana 1000, 04430 Mexico, D.F., México

^bInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, 04510 Mexico, D.F., México

Available online 27 August 2007

Abstract

The Raman scattering in Si nanowires is studied by means of the local bond-polarization model based on the displacement–displacement Green's function within the linear response theory. In this study, the Born potential, including central and non-central interatomic forces, and a supercell model are used. The results show a notable shift of the main Raman peak towards lower energies, in comparison with the bulk crystalline Si case. This shift is compared with the experimental data and discussed within the quantum confinement framework.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Raman scattering; Silicon nanowires; Phonons

1. Introduction

Low-dimensional semiconductors at nanometer scale have recently triggered remarkable scientific and technological interest, due to their unique physical properties and potential applications. In particular, silicon quantum wires (SiQW) could be used as building blocks for many nanodevices in microelectronics [1]. The phonon behaviors in such nanostructures are expected to be significantly different from that in the bulk materials, due to the quantum confinement. Raman spectroscopy is an accurate and nondestructive technique to study the elementary excitations as well as the details of microstructures. For example, line shapes of Raman spectra may give useful information on crystallinity, amorphicity, and dimensions of nanoscale silicon.

Raman scattering in semiconductor nanomaterials is being intensively investigated, for example, during the last year there were more than 100 scientific papers about such subject [2]. In this article, we report a theoretical study of the Raman response in SiQW by means of a local polarization model of bonds, in which the displacement–displacement Green's function, the Born potential includ-

ing central and not central forces, and a supercell model are used. This model has the advantage of being simple and providing a direct relationship between the microscopic structure and the Raman microscopy.

2. Calculation scheme

Within the linear response theory, the Raman response [$R(\omega)$] can be expressed by using the local polarization model of bonds as [3,4]

$$R(\omega) \propto \omega \text{Im} \sum_{\mu, \mu'} \sum_{i, j} (-1)^{i-j} G_{\mu\mu'}(i, j, \omega), \quad (1)$$

where i and j are the index of atoms, and $G_{\mu\mu'}(i, j, \omega)$ is the displacement–displacement Green's function determined by the Dyson equation as

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

where M is the atomic mass of Si, \mathbf{I} stands the identity matrix, and Φ is the dynamic matrix, whose elements are given by

$$\Phi_{\mu\mu'}(i, j) = \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_{\mu}(i) \partial u_{\mu'}(j)}, \quad (3)$$

being $\mu, \mu' = x, y, \text{ or } z$.

*Corresponding author. Tel./fax: +52 5556242000.

E-mail address: irisson@servidor.unam.mx (M. Cruz).

Within the Born model, the interaction potential (V_{ij}) between nearest-neighbor atoms i and j can be written as [5]

$$V_{ij} = \frac{\alpha - \beta}{2} \{[\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)]\hat{\mathbf{n}}_{ij}\}^2 + \frac{\beta}{2} [\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)]^2, \quad (4)$$

where $\mathbf{u}(i)$ is the displacement of atom i with respect to its equilibrium position, α and β are, respectively, central and non-central restoring force constants. The unitary vector $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$ indicates the bond direction between atoms i and j .

If axis z is chosen along $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$, the Born interaction matrix (ϕ) between nearest-neighbor atoms has a simple form,

$$\phi = - \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}. \quad (5)$$

However, ϕ should be expressed in coordinates of the solid, i.e., it is necessary to make proper rotations of ϕ . For tetrahedral structures, the four interaction matrices of ϕ can be written as

$$\phi_1 = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & \alpha - \beta & \alpha - \beta \\ \alpha - \beta & \alpha + 2\beta & \alpha - \beta \\ \alpha - \beta & \alpha - \beta & \alpha + 2\beta \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$\phi_2 = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & \alpha - \beta & \beta - \alpha \\ \alpha - \beta & \alpha + 2\beta & \beta - \alpha \\ \beta - \alpha & \beta - \alpha & \alpha + 2\beta \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\phi_3 = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & \beta - \alpha & \alpha - \beta \\ \beta - \alpha & \alpha + 2\beta & \beta - \alpha \\ \alpha - \beta & \beta - \alpha & \alpha + 2\beta \end{pmatrix} \quad (8)$$

and

$$\phi_4 = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & \beta - \alpha & \beta - \alpha \\ \beta - \alpha & \alpha + 2\beta & \alpha - \beta \\ \beta - \alpha & \alpha - \beta & \alpha + 2\beta \end{pmatrix}. \quad (9)$$

These four interaction matrices ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , and ϕ_4 are indicated in the inset of Fig. 1(b). Due to the tetrahedral symmetry it is easy to prove that

$$\phi_s = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 = -\frac{4}{3}(\alpha - \beta)I. \quad (10)$$

3. Results and discussion

The calculations were carried out by using the parameters $\alpha = 120.3 \text{ N m}^{-1}$ and $\beta = 23.5 \text{ N m}^{-1}$ [4]. In Fig. 1(a), the phonon band structure within the Born model (solid line) is compared with the experimental data (solid circles) [6]. The Raman response of crystalline silicon (c-Si) obtained from Eq. (1) is shown in Fig. 1(b). Notice that the Raman peak of c-Si is located at $\omega_0 = 519.3 \text{ cm}^{-1}$ [7], which corresponds to the highest frequency of optical modes with null phonon wavevector, since the wavevector of the visible light is much smaller than the first Brillouin

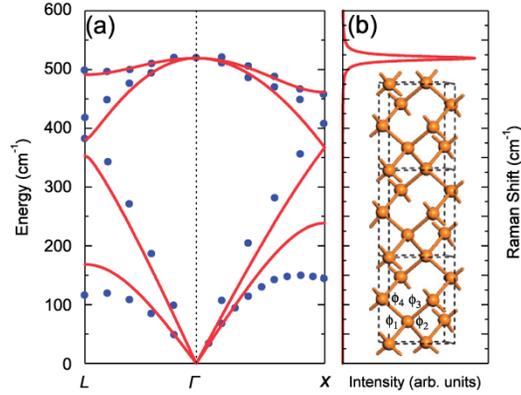


Fig. 1. (a) Calculated phonon band structure (solid line) compared with experimental data (solid circle). (b) Raman response of c-Si. Inset: A segment of the narrowest SiQW used in this article.

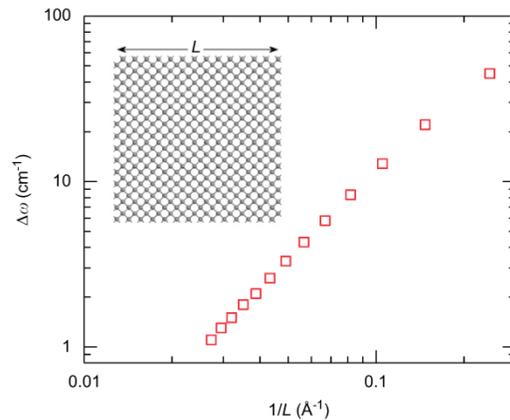


Fig. 2. The shift of the highest-frequency Raman peak ($\Delta\omega$) as a function of the inverse of SiQW width (L). Inset: The cross section of the widest SiQW analyzed in this paper.

zone and then the momentum conservation law only allows the participation of vibrational modes around the Γ point.

For modelling SiQW, we use a cubic supercell with side $a = 5.431 \text{ \AA}$, containing eight Si atoms, and take the periodic boundary condition only along z -direction, i.e., free boundary conditions are applied in x and y directions, as shown in the inset of Fig. 1(b). For SiQW with bigger cross sections, Si atoms are added on (100) and (010) planes to obtain nanowires with larger width (L), conserving their square shapes. We have performed the calculation of the Raman response of supercells containing from 8 to 392 Si atoms. In Fig. 2, the shift of the main Raman response, $\Delta\omega \equiv \omega_0 - \omega_R(L)$, is plotted as a function of $1/L$, where $\omega_R(L)$ is the frequency of the main Raman peak

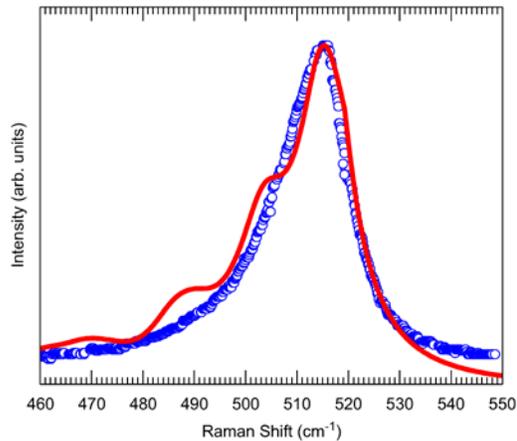


Fig. 3. Raman response of a SiQW with $L = 1.76$ nm (solid line) compared with experimental data (open circles) from Ref. [8].

obtained from a SiQW of width L . Observe that $\Delta\omega \sim L^{-\nu}$ with ν being from 1.4 to 2.0, when $L \rightarrow \infty$. This result is in agreement with the effective mass theory, i.e., $2L$ is the longest wavelength in x and y directions accessible for a SiQW of width L , and then the highest phonon frequency of the system can be approximately determined by evaluating the frequency of optical mode at π/L .

In Fig. 3, the calculated Raman response spectrum of a SiQW with $L = 1.76$ nm is compared with the experimental one [8]. The theoretical results include an imaginary part of energy $\eta = 6 \text{ cm}^{-1}$ and an weight function of $\exp(-|\omega - \omega_0|/20)$. The inclusion of this weight function is to preserve basic ideas of the momentum selection rule, since in principle only Γ -point or infinite-wavelength optical modes are active during the Raman scattering and for a SiQW there are only finite-wavelength modes in x and y directions. In other words, if the Raman selection rule is visualized as a δ -function at Γ -point, it should be broadened for finite-size systems due to the Heisenberg uncertainty principle, i.e., optical modes with a longer

wavelength should have a larger participation in the Raman response.

4. Summary

We have presented a microscopic theory to model the Raman scattering in SiQW. This theory has the advantage of providing a direct relationship between the microscopic structures and the measurable physical quantities. The results show a clear quantum confinement effect on the highest-frequency Raman peaks and $\Delta\omega$ is quantitatively in good agreement with the effective mass theory. Regarding the broadening of Raman peaks, an imaginary part of energy $\eta = 6 \text{ cm}^{-1}$ was chosen to include inhomogeneous diameters of SiQW, as well as laser heating effects [9]. The obtained average width $L = 1.76$ nm is smaller than $D = 4.5$ nm estimated in Ref. [8]. This difference could be due to the square form of SiQW considered, as well as the possible oxide layer at the surface of SiQW. This study can be extended to other low-dimensional semiconductors, such as nanotubes and porous materials.

Acknowledgments

This work was partially supported by the projects SIP-IPN: 20070455 and PAPIIT-UNAM: IN100305. The computing facilities of DGSCA-UNAM are fully acknowledged.

References

- [1] Y. Cui, C.M. Lieber, *Science* 291 (2001) 851.
- [2] <http://portal.isiknowledge.com>.
- [3] R. Alben, D. Weaire, J.E. Smith, M.H. Brodsky, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 2275.
- [4] C. Wang, R.A. Barrio, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 191.
- [5] G.P. Srivastava, *The Physics of Phonons*, Adam Hilger, Bristol, 1990, p. 34.
- [6] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*, Emis Series, INSPEC, London, 2000, p. 159.
- [7] J. Liu, J. Niu, D. Yang, M. Yan, J. Sha, *Physica E* 23 (2004) 221.
- [8] K.W. Adu, H.R. Gutiérrez, U.J. Kim, G.U. Sumanasekera, P.C. Eklund, *Nano Lett.* 5 (2005) 409.
- [9] K.W. Adu, H.R. Gutiérrez, U.J. Kim, P.C. Eklund, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 155333.

Theory of Raman Scattering by Phonons in Germanium Nanostructures

Pedro Alfaro-Calderón · Miguel Cruz-Irisson ·
Chumin Wang-Chen

Received: 24 September 2007 / Accepted: 5 December 2007 / Published online: 21 December 2007
© to the authors 2007

Abstract Within the linear response theory, a local bond-polarization model based on the displacement–displacement Green’s function and the Born potential including central and non-central interatomic forces is used to investigate the Raman response and the phonon band structure of Ge nanostructures. In particular, a supercell model is employed, in which along the [001] direction empty-column pores and nanowires are constructed preserving the crystalline Ge atomic structure. An advantage of this model is the interconnection between Ge nanocrystals in porous Ge and then, all the phonon states are delocalized. The results of both porous Ge and nanowires show a shift of the highest-energy Raman peak toward lower frequencies with respect to the Raman response of bulk crystalline Ge. This fact could be related to the confinement of phonons and is in good agreement with the experimental data. Finally, a detailed discussion of the dynamical matrix is given in the appendix section.

Keywords Raman scattering · Phonons · Germanium nanostructures

Introduction

In comparison with silicon (Si) and III–V compounds, germanium (Ge) has a larger dielectric constant and then is particularly suitable for photonic crystal applications. Also, one can incorporate Ge islands into Si-based solar cells for more efficient light absorption. In general, the presence of many arrays of quantum dots with lower bandgap than that of the p–i–n solar cell structure in which they are embedded can lead to an enhancement of the quantum efficiency [1]. Recently, porous Ge (p-Ge) [2–4] and Ge nanowires (GeNW) [5, 6] have been successfully produced and Raman scattering is used to study the phonon behavior in these materials. Although there are many reports about porous Si and Si nanowires, only few investigations have been carried out on Ge nanostructures. However, GeNW hold some special interest in comparison to Si ones, because Ge has, for example, a higher electron and hole mobility than Si, which would be advantageous for high-performance transistors with nanoscale gate lengths.

The reduction of crystallite sizes to nanometer scale can drastically modify the electronic, phononic, and photonic behaviors in semiconductors. Raman scattering, being sensitive to the crystal potential fluctuations and local atomic arrangement, is an excellent probe to study the nanocrystallite effects. Moreover, Raman spectroscopy is an accurate and non-destructive technique to investigate the elementary excitations as well as the details of microstructures. For example, the line position and shape of Raman spectra may give useful information of crystallinity, amorphicity, and dimensions of nanoscale Ge.

In this article, we report a theoretical study of the Raman response in Ge nanostructures by means of a local polarization model of bonds, in which the displacement–displacement Green’s function, the Born potential

P. Alfaro-Calderón · M. Cruz-Irisson (✉)
Instituto Politécnico Nacional, ESIME-Culhuacan,
Av. Santa Ana 1000, Mexico 04430, DF, Mexico
e-mail: irisson@servidor.unam.mx

C. Wang-Chen
Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360, Mexico 04510, DF, Mexico

including central and non-central forces, and a supercell model are used. This model has the advantage of being simple and providing a direct relationship between the microscopic structure and the Raman response.

Modeling Raman Scattering

Raman scattering analysis is a very powerful tool for studying the composition, bonding, and microstructure of a solid. However, the elementary excitation processes involved are complicated to describe theoretically. In general, the Raman response depends on the local polarization of bonds due to the atomic motions. Considering the model of the polarizability tensor developed by Alben et al. [7], in which the local bond polarizabilities [$\alpha(j)$] are supposed to be linear with the atomic displacements $u_\mu(j)$, i.e., $c_\mu(j) = \partial\alpha(j)/\partial u_\mu(j)$ alternates only in sign from site to site in a single crystal with diamond structure, the Raman response [$R(\omega)$] at zero temperature could be expressed within the linear response theory as [8, 9].

$$R(\omega) \propto \omega \operatorname{Im} \sum_{\mu, \mu'} \sum_{i, j} (-1)^{i-j} G_{\mu, \mu'}(i, j, \omega), \quad (1)$$

where $\mu, \mu' = x, y, \text{ or } z$, i and j are the index of atoms, and $G_{\mu, \mu'}(i, j, \omega)$ is the displacement–displacement Green's function determined by the Dyson equation as

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

where M is the atomic mass of Ge, \mathbf{I} stands for the identity matrix, and Φ is the dynamical matrix, whose elements are given by

$$\Phi_{\mu\mu'}(i, j) = \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_\mu(i) \partial u_{\mu'}(j)}. \quad (3)$$

Within the Born model, the interaction potential (V_{ij}) between nearest-neighbor atoms i and j can be written as [10].

$$V_{ij} = \frac{\alpha - \beta}{2} \{[\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)] \cdot \hat{\mathbf{n}}_{ij}\}^2 + \frac{\beta}{2} [\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)]^2, \quad (4)$$

where $\mathbf{u}(i)$ is the displacement of atom i with respect to its equilibrium position, α and β are, respectively, central and non-central restoring force constants. The unitary vector $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$ indicates the bond direction between atoms i and j . The dynamical matrix within the Born model is described in details in Appendix A.

Results

In order to determine the parameters of the Born model for Ge, we have performed a calculation of the phonon band

structure for crystalline Ge (c-Ge) using $\alpha = 0.957 \text{ N cm}^{-1}$ and $\beta = 0.244 \text{ N cm}^{-1}$, and the results are shown in Fig. 1a. Notice that the optical phonon bands are reasonably reproduced in comparison with the experimental data [11], since these optical phonon modes are responsible for the Raman scattering. It is worth mentioning that these parameter values are very close to those used in a generalized Born model for c-Ge [12]. The Raman response of c-Ge obtained from Eq. 1 is shown in Fig. 1b. Observe that the Raman peak is located at $\omega_0 = 300.16 \text{ cm}^{-1}$ [13, 14], which corresponds to the highest-frequency of optical modes with phonon wave vector $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, since the \mathbf{q} of the visible light is much smaller than the first Brillouin zone and then the momentum conservation law only allows the participation of vibrational modes around the Γ point.

The p-Ge is modeled by means of the supercell technique, in which columns of Ge atoms are removed along the [001] direction [15]. In Fig. 2, the highest-frequency Raman shift (ω_R) is plotted as a function of the porosity for square pores, increasing the size of supercells and maintaining the thickness of two atomic layers in the skeleton. The porosity is defined as the ratio of the removed Ge-atom number over the original number of atoms in the supercell. In Fig. 2, we have removed 18, 50, 98, 162, 242, and 338 atoms from supercells of 32, 70, 128, 200, 288, and 392 atoms, respectively. Observe that the results of ω_R are close to 270 cm^{-1} , instead of 300.16 cm^{-1} for c-Ge, due to the phonon confinement originated by extra nodes in the wavefunctions at the boundaries of pores. However, this confinement is only partial since the phonons still have extended wave functions, and the Raman shifts in Fig. 2 are mainly determined by the degree of this partial confinement. The inset of Fig. 2 illustrates the highest-frequency Raman peak and the corresponding p-Ge structure with a porosity of 56.25%.

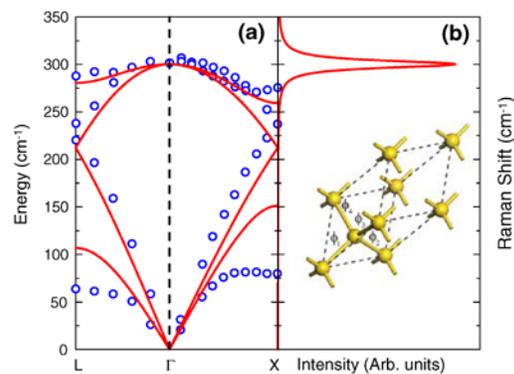


Fig. 1 (a) Calculated phonon dispersion relations (solid line) compared with experimental data (open circle). (b) Raman response of c-Ge obtained from a primitive unitary cell, as illustrated in the inset

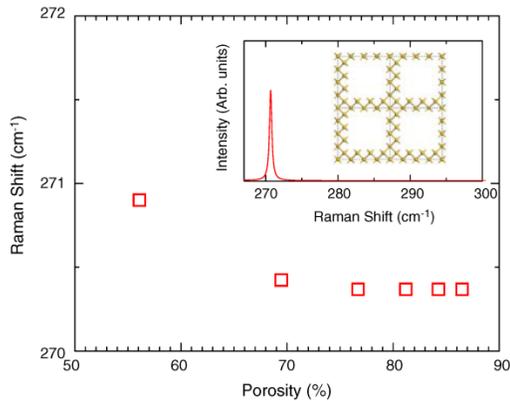


Fig. 2 Variation of Raman peaks as a function of porosity for the square-pore case. Inset: The main Raman peak for p-Ge with a porosity of 56.25%, which corresponds to a supercell of 32 Ge atoms, removing 18 of them

Another way to produce pores consists in removing different number of atoms from a fix large supercell. In this work, we start from a c-Ge supercell of 648 atoms formed by joining 81 eight-atom cubic supercells in the x - y plane. Columnar pores with rhombic cross-section are produced by removing 4, 9, 25, 49, 81, 121, 169, 225, and 289 atoms, as schematically illustrated in the upper inset of Fig. 3 for a pore of 121 atoms. The results of ω_R are shown in Fig. 3 as a function of porosity. In the lower inset of Fig. 3, we present the variation of ω_R with respect to its crystalline Raman peak ω_0 , i.e., $\Delta\omega \equiv \omega_0 - \omega_R$, as a function of the inverse of partial confinement distance between pore

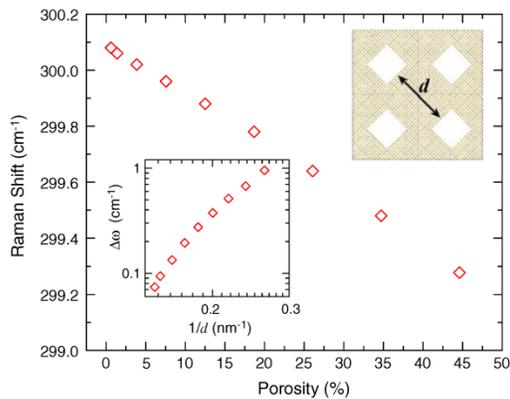


Fig. 3 The Raman shift as a function of the porosity for a fixed supercell of 648 atoms. Inset: $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_R$ versus the inverse of partial confinement distance (d), which is illustrated in the upper inset

boundaries (d) in a log–log plot. Observe that for the high-porosity regime (small d) the slope tends to two, similar to the electronic case [16].

For modeling GeNW, we start from a cubic supercell with eight Ge atoms, and take the periodic boundary condition along z -direction and free boundary conditions in x and y directions. For GeNW with larger cross-sections, Ge atomic layers are added in x and y directions to obtain GeNW with different shapes of cross-section. We have performed the calculation of the Raman response for GeNW, whose supercells containing from 8 to 648 Ge atoms. In Fig. 4, ω_R is plotted as a function of the length (L) of cross-sections with square (open squares), rhombic (open rhombus), and octagonal (open circles) forms. These results are compared with experimental data (solid square) obtained from Ref. [14], observing a good tendency agreement. The inset shows $\Delta\omega \equiv \omega_0 - \omega_R$ as a function of $1/L$. Observe that $\Delta\omega \sim L^{-\nu}$ with ν is 1.4–2.0 when $L \rightarrow 0$. This result is in agreement with the effective mass theory, i.e., $2L$ is the longest wavelength in x and y directions accessible for a GeNW of width L , and then the highest-phonon frequency of the system can be approximately determined by evaluating the frequency of optical mode at π/L .

In Fig. 5, the calculated Raman response spectrum of a GeNW with $L = 2.11$ nm is compared with the experimental one [5]. The theoretical results include an imaginary part of energy $\eta = 13$ cm $^{-1}$, in order to take into account the thermal and size distribution effects, and a weight function proportional to $\exp(-|\omega - \omega_R|/8)$. The inclusion of this weight function is to preserve basic ideas of the momentum selection rule, since in principle only

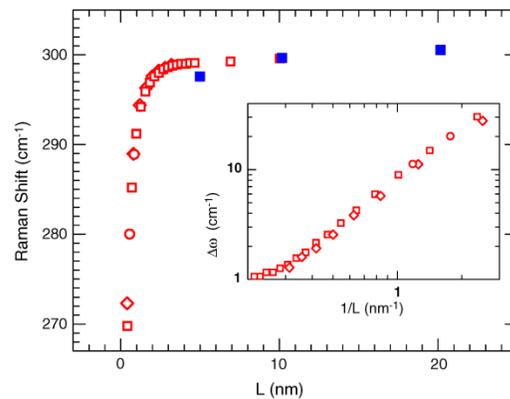


Fig. 4 For Ge nanowires, ω_R is plotted versus the length (L) of cross-sections with square (open squares), rhombic (open rhombus), and octagonal (open circles) form, in comparison to experimental data (solid square) obtained from Ref. [14]. Inset: $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_R$ as a function of $1/L$ is shown in a log–log plot

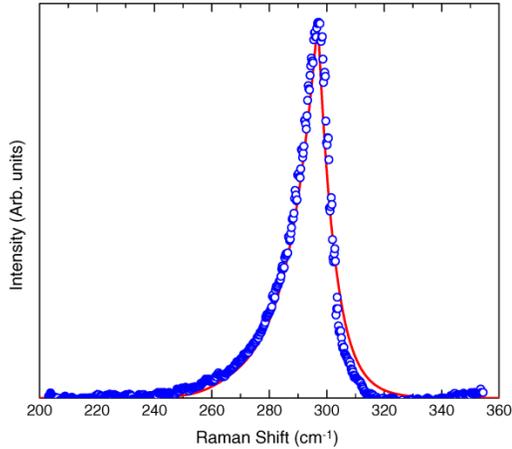


Fig. 5 Raman response of a GeNW with $L = 2.11$ nm (solid line) compared with experimental data (open circles) from Ref. [5]

Γ -point or infinite-wavelength optical modes are active during the Raman scattering and for a GeNW there are only finite-wavelength modes in x and y directions. In other words, if the Raman selection rule is visualized as a δ -function at Γ -point, it should be broadened for finite-size systems due to the Heisenberg uncertainty principle, i.e., optical modes with a longer wavelength should have a larger participation in the Raman response.

Conclusions

We have presented a microscopic theory to model the Raman scattering in Ge nanostructures. This theory has the advantage of providing a direct relationship between the microscopic structures and the measurable physical quantities. For p-Ge, contrary to the crystallite approach, the supercell model emphasizes the interconnection of the system, which could be relevant for long-range correlated phenomena, such as the Raman scattering. The results show a clear phonon confinement effect on the values of ω_R , and the variation $\Delta\omega$ is in agreement with the effective mass theory. In particular, the Raman response of GeNW is in accordance with experimental data. Regarding to the broadening of Raman peaks, an imaginary part of energy $\eta = 13.0 \text{ cm}^{-1}$ was chosen to include inhomogenous diameters of GeNW, the influence of mechanical stress, as well as laser heating effects [5, 14]. The obtained averaged width $L = 2.11$ nm is smaller than $D = 12.0$ nm estimated in Ref. [5]. This difference could be due to a possible amorphous oxide layer surrounding the surface of GeNW.

This study can be extended to other nanostructured semi-conductors such as nanotubes.

Acknowledgments This work was partially supported by projects 58938 from CONACyT, 2007045 from SIP-IPN, IN100305 and IN114008 from PAPIIT-UNAM. The supercomputing facilities of DGSCA-UNAM are fully acknowledged.

Appendix A

For tetrahedral structures, the positions of four nearest-neighbor atoms around a central atom located at $(0,0,0)$ are $\vec{R}_1 = (1, 1, 1)a/4$, $\vec{R}_2 = (-1, -1, 1)a/4$, $\vec{R}_3 = (-1, 1, -1)a/4$, and $\vec{R}_4 = (1, -1, -1)a/4$, where $a = 5.65 \text{ \AA}$.

From Eq. 3 in “Modeling Raman Scattering”, the interaction potential between central atom 0 and atom 1 is

$$V_{0,1} = \frac{\alpha - \beta}{2} \{[\mathbf{u}(0) - \mathbf{u}(1)] \cdot \hat{\mathbf{r}}_{0,1}\}^2 + \frac{\beta}{2} [\mathbf{u}(0) - \mathbf{u}(1)]^2 \tag{A.1}$$

where $\hat{\mathbf{r}}_{0,1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1)$ and then, the element xx of the first interaction matrix is given by

$$\phi_{xx}(0, 1) = \frac{\partial^2 V_{0,1}}{\partial u_x(0) \partial u_x(1)} = -\frac{1}{3}(\alpha + 2\beta). \tag{A.2}$$

In a similar way, one can obtain other elements of the matrix. Therefore, the four interaction matrices ϕ_i , bounding the central atom to its nearest-neighbor atom i , can be written as

$$\phi_i \equiv \phi(0, i) = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & \alpha - \beta & \alpha - \beta \\ \alpha - \beta & \alpha + 2\beta & \alpha - \beta \\ \alpha - \beta & \alpha - \beta & \alpha + 2\beta \end{pmatrix}, \tag{A.3}$$

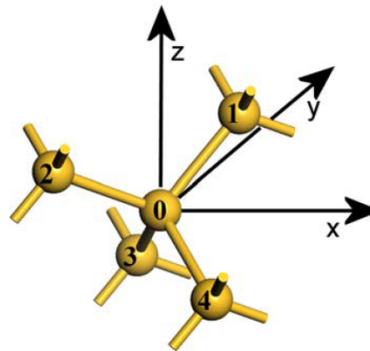


Fig. A1 The positions of four tetrahedral nearest neighbors around a central atom

$$\phi_2 \equiv \phi(0, 2) = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & \alpha - \beta & \beta - \alpha \\ \alpha - \beta & \alpha + 2\beta & \beta - \alpha \\ \beta - \alpha & \beta - \alpha & \alpha + 2\beta \end{pmatrix}, \tag{A.4}$$

$$\phi_3 \equiv \phi(0, 3) = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & \beta - \alpha & \alpha - \beta \\ \beta - \alpha & \alpha + 2\beta & \beta - \alpha \\ \alpha - \beta & \beta - \alpha & \alpha + 2\beta \end{pmatrix}, \tag{A.5}$$

and

$$\phi_4 \equiv \phi(0, 4) = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & \beta - \alpha & \beta - \alpha \\ \beta - \alpha & \alpha + 2\beta & \alpha - \beta \\ \beta - \alpha & \alpha - \beta & \alpha + 2\beta \end{pmatrix}. \tag{A.6}$$

These four interaction matrices ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , and ϕ_4 are indicated in the inset of Fig. 1b. Due to the tetrahedral symmetry it is easy to prove that

$$\phi_s = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 = -\frac{4}{3}(\alpha - \beta)\mathbf{I}. \tag{A.7}$$

where \mathbf{I} is the identity matrix.

Within the supercell model, the equilibrium positions of atoms i and j can be, respectively, written as $\vec{l} + \vec{b}$ and $\vec{l}' + \vec{b}'$, being \vec{l} , \vec{l}' the coordinates of unit cell and \vec{b} , \vec{b}' the positions inside the cell. For an eight-atom supercell, the Fourier transform of Φ can be written as

$$D_{\mu\mu'}(\vec{b}\vec{b}'|\vec{q}) = \sum_{l,l'} \Phi_{\mu\mu'}(\vec{l}\vec{b}; \vec{l}'\vec{b}') e^{i\vec{q}\cdot(\vec{l}-\vec{l}')} \begin{pmatrix} \phi_s & 0 & F_4\phi_4 & F_2\phi_2 & F_3\phi_3 & 0 & F_1\phi_1 & 0 \\ 0 & \phi_s & F_1\phi_1 & F_3\phi_3 & F_2\phi_2 & 0 & F_4\phi_4 & 0 \\ F_4^*\phi_4 & F_1^*\phi_1 & \phi_s & 0 & 0 & F_2^*\phi_2 & 0 & F_3^*\phi_3 \\ F_2^*\phi_2 & F_3^*\phi_3 & 0 & \phi_s & 0 & F_4^*\phi_4 & 0 & F_1^*\phi_1 \\ F_3^*\phi_3 & F_2^*\phi_2 & 0 & 0 & \phi_s & F_1^*\phi_1 & 0 & F_4^*\phi_4 \\ 0 & 0 & F_2\phi_2 & F_4\phi_4 & F_1\phi_1 & \phi_s & F_3\phi_3 & 0 \\ F_1^*\phi_1 & F_4^*\phi_4 & 0 & 0 & 0 & F_3^*\phi_3 & \phi_s & F_2^*\phi_2 \\ 0 & 0 & F_3\phi_3 & F_1\phi_1 & F_4\phi_4 & 0 & F_2\phi_2 & \phi_s \end{pmatrix}, \tag{A.8}$$

where the changes of phase related to the phonon wave vector (\vec{q}) are given by $F_1 = e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}$, $F_2 = e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2}$, $F_3 = e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_3}$, and $F_4 = e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_4}$. Hence, Eq. 2 can be rewritten as

$$[M\omega^2\mathbf{I} - \mathbf{D}(\vec{q})] \mathbf{G}(\omega, \vec{q}) = \mathbf{I}. \tag{A.9}$$

It is worth to mention that Eq. (A.9) has an associate eigenvalue equation, which leads to the phonon band structure shown in Fig. 1a. Furthermore, the dimension of matrixes involved in Eq. (A.9) is $3N$, N being the number of atoms in the supercell.

References

1. J. Konle, H. Presting, H. Kibbel, *Physica E* **16**, 596 (2003)
2. C. Fang, H. Föll, J. Carstensen, *J. Electroanal. Chem.* **589**, 258 (2006)
3. D. Sun, A.E. Riley, A.J. Cadby, E.K. Richman, S.D. Korlann, S.H. Tolbert, *Nature* **441**, 1126 (2006)
4. G.S. Armatas, M.G. Kanatzidis, *Nature* **441**, 1122 (2006)
5. R. Jalilian, G.U. Sumanasekera, H. Chandrasekharan, M.K. Sunkara, *Phys. Rev. B* **74**, 155421 (2006)
6. C. Fang, H. Föll, J. Carstensen, *Nano Lett.* **6**, 1578 (2006)
7. R. Alben, D. Weaire, J.E. Smith, M.H. Brodsky, *Phys. Rev. B* **11**, 2275 (1975)
8. R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, P.L. Leath, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465 (1974)
9. C. Wang, R.A. Barrio, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 191 (1988)
10. G.P. Srivastava, *The Physics of Phonons* (Bristol, Adam Hilger, 1990)
11. G. Nilsson, G. Nelin, *Phys. Rev. B* **3**, 364 (1971)
12. G. Bose, B.B. Tripathi, H.C. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1867 (1973)
13. E. Finlayson, A. Amezcua-Correa, P.J.A. Sazio, N.F. Baril, J.V. Badding, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132110 (2007)
14. X. Wang, A. Shakouri, B. Yu, X. Sun, M. Meyyappan, *J. Appl. Phys.* **102**, 014304 (2007)
15. P. Alfaro, M. Cruz, C. Wang, *IEEE Trans. Nanotech.* **5**, 466 (2006)
16. M. Cruz, C. Wang, M.R. Beltrán, J. Tagüeña-Martínez, *Phys. Rev. B* **53**, 3827 (1996)

Raman Scattering by Confined Optical Phonons in Si and Ge Nanostructures

Pedro Alfaro,^a Rodolfo Cisneros,^b Monserrat Bizarro,^b Miguel Cruz-Irisson,^a and Chumin Wang^{*b}

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 200X, Accepted Xth XXXXXXXXX 200X

First published on the web Xth XXXXXXXXX 200X

DOI: 10.1039/b000000x

A microscopic theory of the Raman scattering based on the local bond-polarizability model is presented and applied to the analysis of phonon confinement in porous silicon and porous germanium, as well as nanowire structures. Within the linear response approximation, the Raman shift intensity is calculated by means of the displacement-displacement Green's function and the Born model, including central and non-central interatomic forces. For the porous case, the supercell method is used and ordered pores are produced by removing columns of Si or Ge atoms from their crystalline structures. This microscopic theory predicts a remarkable shift of the highest-frequency of first-order Raman peaks towards lower energies, in comparison with the crystalline case. This shift is discussed within the quantum confinement framework and quantitatively compared with the experimental results obtained from porous silicon samples, which were produced by anodizing *p*-type (001)-oriented crystalline Si wafers in a hydrofluoric acid bath.

1. Introduction

During the last decade great research efforts have been focused on the nanostructured monoatomic semiconductors, such as porous silicon (PSi), porous germanium (PGe) and the nanowire structures. Silicon is the second most abundant element in the earth's crust and the base of nowadays microelectronics. In contrast, Ge has a large dielectric constant and is particularly suitable for photonic crystal applications. However, these two traditional semiconductors have indirect electronic band gaps, *i.e.*, optical transitions require the assistance of phonons. This disadvantage seems to be overcome in their nanostructured counterpart. For example, a strong room-temperature photoluminescence in the visible range is observed in PSi¹ and recently in PGe.² In general, the nanostructured materials present two unusual features: (1) an extremely high ratio of surface area per unit volume, which could lead to potent chemical catalysts as well as ultrasensitive gas and biological sensors, and (2) a significant reduction of system size reaching to nanometer scale and then, the energy levels of most elementary excitations become discrete enough to be measured at macroscopic scale. In fact, a deeper understanding of nanostructured materials could be essential for the search of novel technological applications.

Among a widespread list of optical characterization methods, the Raman spectroscopy is an inelastic and nondestructive technique made to study elementary excitations in solids and to determine the nanoparticle size and symmetry.³⁻⁶ The Raman scattering in solids is a complex process, in which an incident photon is absorbed by an electron through an interband transition and some of these excited electrons could emit or absorb a phonon or other bosons before they return to the valence band, emitting a photon with a lower or higher energy than the incident one,

respectively corresponding Stokes and anti-Stokes scatterings. Actually, one can renormalize the coordinates of electron and visualize the Raman spectroscopy as a scattering of photons by emit or absorb phonons.⁷ Given that the wavevector of photons in the visible range ($\sim 1/5000 \text{ \AA}^{-1}$) is much smaller than the first Brillouin zone ($\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$) of phonons, the momentum conservation law only allows the participation of optical phonons close to the zone centre, since acoustical phonons at the same zone have energies almost null, being less than 1 cm^{-1} . In a nanostructured material, this restriction is relaxed and the Raman response is generally enhanced. In this paper, we present a microscopic theory of the Raman scattering based on the bond-polarizability model and linear response approximation. This theory is applied to the study of the optical-phonon confinement in PSi, PGe and nanowires. The calculations are carried out by means of the displacement-displacement Green's function and the Born potential, including central and non-central nearest-neighbor interatomic interactions. The theoretical prediction about a notable shift of the highest-frequency of first-order Raman peaks towards lower energies is verified in PSi samples and a good agreement is found.

2. Theory of Raman scattering

The Raman scattering in solids is a long-wavelength measurement of the fluctuation in the dielectric function and its spectral intensity is determined by the imaginary part of the dynamic correlation function of local dielectric constants.⁸ From the polarization tensor developed by R. Alben, *et al.*,⁹ the local bond polarizability [$\alpha(j)$] can be assumed to be linear with the atomic displacement [$u_\mu(j)$] *i.e.*, $c_\mu(j) = \partial\alpha(j)/\partial u_\mu(j)$ is a constant and alternates only the sign from site to site in a single crystal with diamond structure. Hence, the Raman response [$R(\omega)$] at zero

temperature can be written within the linear response theory as^{8,10}

$$R(\omega) \propto \omega \text{Im} \sum_{\mu, \mu'} \sum_{i, j} (-1)^{i+j} G_{\mu\mu'}(i, j, \omega) \quad (1)$$

where i and j are the index of atoms, μ and $\mu' = x, y, \text{ or } z$ stand for Cartesian coordinates, and $G_{\mu\mu'}(i, j, \omega)$ is the displacement-displacement Green's function determined by the Dyson equation

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

where M is the atomic mass of Si or Ge, \mathbf{I} stands the matrix identity, and Φ is the dynamic matrix, whose elements are given by

$$\Phi_{\mu\mu'}(i, j) = \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_{\mu}(i) \partial u_{\mu'}(j)} \quad (3)$$

There are several interatomic interaction potentials able to reproduce reasonably well the phonon band structure of covalent semiconductors, such as Keating¹¹, Stillinger-Weber¹², and Tersoff¹³ models. In this article, let us consider a simple interaction potential (V_{ij}) between nearest-neighbor atoms i and j as given in the Born model¹⁴

$$V_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha - \beta) \{ [\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)] \cdot \hat{\mathbf{n}}_{ij} \}^2 + \frac{1}{2} \beta [\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)]^2 \quad (4)$$

where $\mathbf{u}(i)$ is the displacement of atom i with respect to its equilibrium position, α and β are respectively central and non-central restoring force constants. The unitary vector $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$ indicates the bond direction between atoms i and j . The Born model has the advantage of being simple, containing only two parameters, and correctly reproduce the optical phonon band of crystalline silicon (c -Si) and crystalline germanium (c -Ge) around the center of Brillouin zone, as shown in Fig. 1(a). This fact is particularly important for the analysis of quantum confinement effects on the highest-frequency first-order Raman response.

3. Numerical results

The Raman spectra [$R(\omega)$] are calculated for Si and Ge by using the Born model, whose nearest-neighbor interaction parameters are summarized in Table 1.¹⁴

Table 1 Central (α) and non-central (β) restoring force constants

Born parameters	Silicon	Germanium
α (N·m ⁻¹)	120.3	95.7
β (N·m ⁻¹)	23.5	24.4

These parameters are obtained by comparing the theoretical phonon dispersion relations, solid lines in Fig. 1(a) for c -Si and c -Ge, with the inelastic neutron scattering data^{15,16} illustrated in the same figure by orange open circles for c -Si and green solid spheres for c -Ge. The corresponding Raman spectra, calculated from eqn (1) using a primitive cell of two atoms, are shown in Fig. 1(b). Notice that the optical phonon bands are reasonably reproduced in comparison with the

experimental data and they are responsible for the Raman scattering. The Raman peaks of c -Si and c -Ge are respectively located at $\omega_{\text{Si}} = 519.3 \text{ cm}^{-1}$,¹⁵ and $\omega_{\text{Ge}} = 300.2 \text{ cm}^{-1}$,¹⁷ which correspond to optical phonons from the center of Brillouin zone, since the momentum conservation law only allows the participation of vibrational modes around the Γ point.

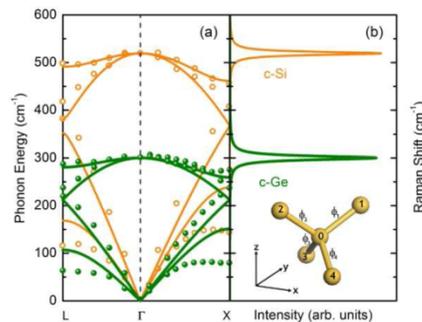


Fig. 1 (a) Calculated phonon band structures of c -Si (orange solid lines) and c -Ge (green solid lines) compared with experimental data for c -Si (open circles) and c -Ge (solid spheres). (b) The calculated Raman spectra from eqn (1) is shown. Inset: Interaction matrices (ϕ_{ij}) in a tetrahedral structure.

The porous semiconductors can be modeled by means of the supercell technique,¹⁸ in which columns of Si or Ge atoms are removed along [001] direction, as shown in the inset (a) of Fig. 2 for a supercell of 648 atoms, obtained by adding 9×9 cubic unit cells of eight atoms each on the x - y plane, and 145 atoms of them were removed to produce this square columnar pore. The use of supercells with periodic boundary conditions in the three directions makes foldings of the first Brillouin zone and then, there are several active Raman modes at the Γ point.¹⁹

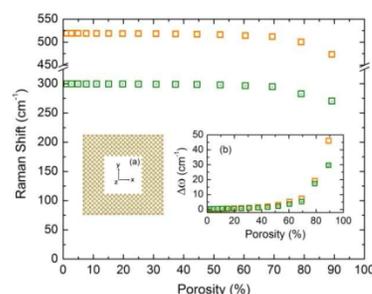


Fig. 2 Variation of the highest-frequency first-order Raman peaks (ω_R) as a function of the porosity for square pores of Si (orange open squares) and Ge (green dotted squares). Insets: (a) A z -axis view of square-pore supercell, and (b) $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_R$ versus the porosity, being $\omega_0 = \omega_{\text{Si}}$ or ω_{Ge} .

The highest frequency of first-order Raman peaks (ω_R) is plotted as a function of the porosity in Fig. 2 for ordered square pores of Si (orange open squares) and Ge (green dotted squares) in a supercell of 648 atoms, while its shift ($\Delta\omega \equiv \omega_0 - \omega_R$) with respect to the crystalline case (ω_0), being $\omega_0 = \omega_{\text{Si}}$ or ω_{Ge} , is shown in the inset (b) of Fig. 2, where the porosity is defined as the ratio of the removed atom number

over the original number of atoms in the supercell. Observe that ω_R is almost a constant for the low porosity region and has a notable variation when the porosity is larger than 60%, *i.e.*, when the distance between nearest-neighbor pores (d) is smaller than $2a_{Si}=10.86 \text{ \AA}$ or $2a_{Ge}=11.3 \text{ \AA}$. This behavior can be understood within the quantum confinement framework as follows: the presence of pores introduces extra nodes to the phonon wavefunctions allowing only wave lengths smaller than d , which produces a shift of ω_R towards lower frequency whose value can be approximately

determined by the optical phonon dispersion relation $\omega(\mathbf{q})$ of Fig. 1(a) evaluated at $|\mathbf{q}| \approx 2\pi/d$. It would be worth emphasizing that this phonon confinement is derived from extended vibrational states.

We have also calculated ω_R for rhombic pores. The main characteristics and results of calculated supercells of 648 atoms with square and rhombic columnar pores are respectively summarized in Tables 2 and 3, while their shapes are illustrated in the insets of Fig. 2 and Fig. 3.

Table 2 Description and Raman shifts of square pores in a supercell of 648 atoms

Removed atoms	8	18	32	50	72	98	128	162
Porosity (%)	1.23	2.77	4.93	7.71	11.11	15.12	19.75	25.0
Si ω_R (cm^{-1})	519.15	519.10	519.05	518.98	518.90	518.80	518.66	518.47
Ge ω_R (cm^{-1})	299.76	299.72	299.68	299.62	299.56	299.52	299.44	299.32
Removed atoms	200	242	288	338	392	450	512	578
Porosity (%)	30.86	37.34	44.44	52.16	60.49	69.44	79.01	89.19
Si ω_R (cm^{-1})	518.21	517.84	517.26	516.32	514.20	512.02	503.92	475.76
Ge ω_R (cm^{-1})	299.12	298.88	298.52	297.88	296.50	294.80	288.60	270.37

Table 3 Description and Raman shifts of rhombic pores in a supercell of 648 atoms

Removed atoms	4	9	25	49	81	121	169	225	289
Porosity (%)	0.61	1.38	3.85	7.56	12.5	18.67	26.08	34.72	44.59
Si d (nm)	6.3353	6.1433	5.7593	5.3754	4.9914	4.6075	4.2235	3.8395	3.4556
Si ω_R (cm^{-1})	519.15	519.10	519.05	518.98	518.90	518.80	518.66	518.47	518.21
Ge d (nm)	6.7917	6.5920	6.1924	5.7929	5.3934	4.9939	4.5944	4.1949	3.7954
Ge ω_R (cm^{-1})	300.08	300.06	300.02	299.96	299.88	299.78	299.64	299.48	299.27

Table 4 Description and Raman shifts of square nanowires

Unit-cell atom number	8	18	32	50	72	98	128
Si d (nm)	0.4072	0.6787	0.9502	1.2217	1.4932	1.7647	2.0360
Si ω_R (cm^{-1})	474.5	497.3	506.5	511	513.5	515.0	516.0
Ge d (nm)	0.4237	0.7062	0.9887	1.2712	1.5537	1.8362	2.1187
Ge ω_R (cm^{-1})	269.8	285.2	291.2	294.2	295.9	296.9	297.6
Unit-cell atom number	162	200	242	288	338	392	450
Si d (nm)	2.3077	2.5792	2.8507	3.1222	3.3937	3.6652	3.9367
Si ω_R (cm^{-1})	516.7	517.2	517.5	517.8	518.0	518.2	518.4
Ge d (nm)	2.4012	2.6837	2.9662	3.2487	3.5312	3.8137	4.0963
Ge ω_R (cm^{-1})	298.0	298.4	298.6	298.8	298.9	299.0	299.24

In Fig. 3, the shift $\Delta\omega$ for rhombic pores in Si (orange open rhombuses) and Ge (green dotted rhombuses) is plotted as functions of the inverse of squared confinement distance (d), which is illustrated in the inset of Fig. 3. Observe that for both Si and Ge systems the results of porous semiconductors reveal an almost linear relationship, in accordance with the quantum confinement framework, and both lines intersect to the horizontal axis around 0.02, which is related to the used supercell size of 648 atoms. For the limiting case of an infinite supercell, this intersection would be at zero. Notice also that these lines are not straight, since there is a kind of quantum confinement originated by extra nodes in the wavefunctions at the boundaries of pores,¹⁸ contrast to the nanowire results where the quantum confinement is complete in the x - y plane. There is in addition a natural connection between both results, since the porous systems lose the space connectivity on the x - y plane when the vertexes of rhombic pores touch each other.

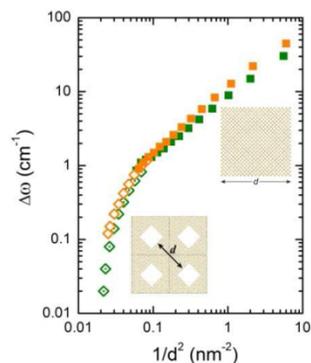


Fig. 3 The shift $\Delta\omega=\omega_0-\omega_R$ versus the inverse of squared quasi-confinement distance (d), being $\omega_0=\omega_{Si}$ or ω_{Ge} . Insets: Top-view of a nanowire and four supercells with rhombic pores, where d is illustrated for both cases.

In Table 4 the main features and results of studied Si and Ge nanowires are summarized, where we start from a cubic supercell of eight atoms and take the periodic boundary condition along the z -axis and free one in x and y directions. Atomic layers are further added in these directions to obtain nanowires with larger cross-section. For porous systems, Fig. 4(a) presents the normalized shift (ω_R/ω_0) as a function of the porosity for square pores in Si (orange open squares) and Ge (green dotted squares), in comparison with nanowires by plotting ω_R/ω_0 versus the confinement distance (d) shown in Fig. 4(b) for square nanowires of Si (orange solid squares) and Ge (green half-filled squares). Observe that for both pore and wire systems the confinement effects are stronger in Ge than in Si, possibly related to the fact that $\beta_{Ge} > \beta_{Si}$.

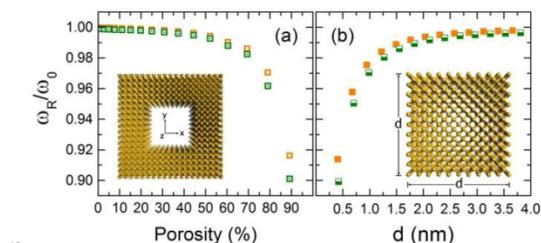


Fig. 4 (a) The normalized shift (ω_R/ω_0) versus the porosity for square pores of Si (orange open squares) and Ge (green dotted squares), and (b) ω_R/ω_0 versus confinement distance (d), defined in its inset, for nanowires of Si (orange solid squares) and Ge (green half-filled squares).

4. Experimental setup

PSi samples were fabricated by an electrochemical anodization of p -type (100)-oriented c -Si wafers with an electrical resistivity of 6-12 Ω -cm in a 1:1:2:1 HF:H₂O:ethanol(C₂H₅OH):glycerol(C₃H₈O₃) solution, which was recycled by a mechanical pump to remove air bubbles generated by the electrochemical reaction and to improve the homogeneity of PSi films.²⁰ In order to ensure electrical conduction during the anodization, a gold film was deposited on the backside of c -Si substrate. These samples were dried with pentane that diminishes the fracture of pore structures.²¹ The anodization parameters and some structural properties are summarized in Table 5, where the PSi film thickness (d) was determined by means of Leica/Cambridge (Stereoscan 440) Scanning Electron Microscope (SEM) operated at 20 kV and the sample's porosity (P) has been gravimetrically measured by using Mettler-Toledo XP105 analytical balance with a resolution of 0.01 mg and the following equation²²

$$P = \frac{\Delta m}{\rho_{Si} A d} \quad (5)$$

where Δm is the dissolved mass determined by weighing the sample before and after the anodization, $A = 2.9 \text{ cm}^2$ is the area exposed to the electrolyte and ρ_{Si} is the density of c -Si. In addition, all the samples contain a protective thin film of 75 nm over the PSi films, obtained by etching at beginning for 30 seconds with a current density of 5 mA/cm², in order to avoid cracks of the p -type PSi films.²³ The measured sample porosities of Table 5 are slightly smaller than those found in

Reference 24, perhaps due to the presence of the protective thin film as well as the use of glycerol in the anodization solution.

Table 5 Anodic-etching conditions and structural properties

Sample	Current density (mA/cm ²)	Anodization time (s)	Film thickness (μm)	Porosity (%)
I	5	600	1.5	51.9
II	10	600	4.5	64.3
III	20	600	5.7	77.1
IV	30	600	8.0	84.6

Raman scattering spectra were measured with a Nicolet Almega XR dispersive micro-Raman spectrometer equipped with a 35 mW laser excitation at 532 nm. The measurements were performed at room temperature with a resolution of 1 cm⁻¹ over the spectral range from 1598 to 443 cm⁻¹ with a laser spot diameter of 25 μm .

5. Measured Raman spectra

In Fig. 5, Raman spectra are shown for c -Si, samples II and IV, where a notable shift of the Raman peak toward lower energy is observed. At the same time, the Raman peaks broaden as it shifts, in agreement with that observed in Reference 24. In particular, the anodization time of 600 seconds was chosen, since it leads to a thickness of PSi films so that the participation of c -Si substrate on the Raman spectra of PSi samples is negligible, except for sample I in which the etching rate at 5 mA/cm² is very low leading to a thinner PSi film.

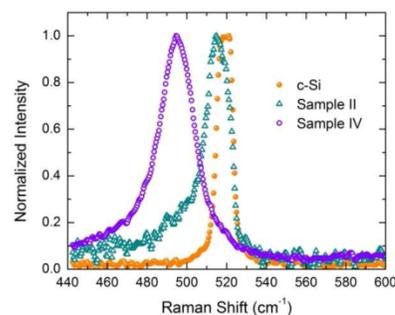


Fig. 5 Raman spectra of samples II (cyan open triangles) and IV (violet open circles) are compared with that of c -Si (orange spheres).

Fig. 6 shows the Raman peak position for samples I to IV as well as for c -Si in comparison with those of Fig. 2 for PSi with square pores. The error bars indicate the dispersion of measured micro-Raman peaks at different regions on each sample. Notice that the Raman shift of sample I is almost the same of c -Si, since for a porosity about 50% the quantum confinement effects on the optical phonons are relatively small as revealed by the theoretical analysis. Also, a possible participation of c -Si substrate to the Raman response should be considered, due to the thinner thickness of the PSi film in this sample.

In the inset of Fig. 6, the Raman spectrum of sample III is

compared with the theoretical Raman response obtained from a square pore of 544 atoms removed, *i.e.*, 32 atoms on two adjacent sides of the pore surface were additionally removed from a square pore of 512 atoms in Table 2. These theoretical results include an imaginary part of energy of 7 cm^{-1} , which produces a full width at half maximum (FWHM) of 14 cm^{-1} , in order to include the structural disorder and thermal effects on the Raman spectra. An additional weighting function of $\exp(-|\omega - \omega_0|/\xi)$ with $\omega_0 = 497\text{ cm}^{-1}$ and $\xi = 13\text{ cm}^{-1}$ is considered to eliminate spurious Raman peaks at lower energies due to the use of supercell technique, since the artificial periodic boundary condition (absent in the real samples) leads to the appearance of many active Raman modes at Γ point as a consequence of folding processes of the first phonon Brillouin zone in the reciprocal space.¹⁹ In other words, in a porous sample the phonon momentum selection rule is relaxed due to the topological disorder and confinement effects, *i.e.*, the complete Brillouin zone could be active for the Raman scattering. However, their relative contribution should diminish as the phonon momentum goes away from the center of the Brillouin zone and this fact might be included through an exponential weighting function.

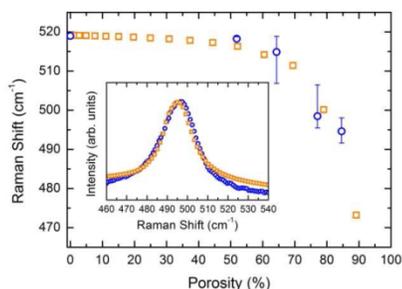


Fig. 6 The Raman peaks for *c*-Si and for samples I to IV (blue open circles) in comparison with the theoretical ones of Fig. 2 (orange open squares). Inset: The Raman spectrum of sample III (blue open circles) is compared with the theoretical results (orange open squares).

6. Conclusions

We have presented a microscopic theory to model the Raman scattering in Si and Ge nanostructures. This theory has the advantage of providing a direct relationship between the microscopic structures and the Raman spectra. For PSi and PGe, contrary to the crystallite approach, the supercell model emphasizes the interconnection of the system, which could be relevant for long-range correlated phenomena, such as the Raman scattering. However, there is a weak point of the supercell technique, which makes foldings of the first Brillouin zone leading to the appearance of several spurious Raman peaks. Furthermore, the present calculation has been performed without passivating dangling bonds on the surface neither including structural relaxations. However, the phonon confinement effects on the Raman response seem to be reproduced by the present model and quantitatively acceptable in accordance to the experimental data. Calculations including the surface passivation and reconstruction can be carried out by using the density functional theory.²⁵

Both theoretical and experimental results show a notable confinement effect on ω_r and the variation $\Delta\omega$ is in agreement with the effective mass theory. In particular, the measured Raman spectrum of Fig. 6 is in accordance with the calculated one. In fact, the theoretical porous system of the inset in Fig. 6 has a porosity of 83.9%, which is larger than the experimental one of 77.1%. This difference could be related to the formation of oxide layer on the pore surface.²⁶ It would be worth mentioning that the *p*-type PSi samples are easily fractured and we have tried to shield the porous structure by adding a protective low-porosity thin film, using glycerol in the etching solution, as well as pentane during the drying process. The analysis presented in this article can be extended to study other nanostructured semiconductors, such as nanotubes and quantum dots.

Acknowledgment.

This work was partially supported by projects IN114008 from Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 20090652 from SIP of Instituto Politécnico Nacional, 58938 and 25231-F from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México. The micro-Raman equipment of CCADT-UNAM and supercomputing facilities of DGSCA-UNAM are fully acknowledged.

Notes and references

- ^a Instituto Politécnico Nacional, ESIME-Culhuacan, D.F., 04430, México.
- ^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, D.F. 04510, México.
- * Corresponding author. E-mail: chumin@servidor.unam.mx
- 1 L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**, 1046-1049.
- 2 C. Jing, C. Zhang, X. Zhang, W. Zhou, W. Bai, T. Lin and J. Chu, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2009, **10**, 065001(6).
- 3 I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.*, 1986, **58**, 739-741.
- 4 G. Gouadec and P. Colomban, *J. Raman Spectrosc.*, 2007, **38**, 598-603.
- 5 A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran and V. Sivasubramanian, *J. Raman Spectrosc.*, 2007, **38**, 604-617.
- 6 A. G. Rolo and M. I. Vasilevskiy, *J. Raman Spectrosc.*, 2007, **38**, 618-633.
- 7 P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors – physics and materials properties*, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1996, pp 362.
- 8 R. M. Martin and F. L. Galeener, *Phys. Rev. B*, 1981, **23** 3071-3081.
- 9 R. Alben, D. Weaire, J. E. Smith and M. H. Brodsky, *Phys. Rev. B*, 1975, **11**, 2271-2296.
- 10 R. J. Elliott, J. A. Krumhansl and P. L. Leath, *Rev. Mod. Phys.*, 1974, **46**, 465-543.
- 11 P. N. Keating, *Phys. Rev.*, 1966, **145**, 637-645.
- 12 F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev. B*, 1985, **31**, 5262-5271.
- 13 J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, 632-635.
- 14 V. J. Torres and A. M. Stoneham, *Handbook of interatomic potentials III. Semiconductors*, ed. Atomic Energy Research Establishment, Harwell, England, 1985.
- 15 R. Hull, *Properties of crystalline silicon*, (Emis Series, INSPEC, London, 2000), pp. 159.
- 16 G. Nilsson and G. Nelin, *Phys. Rev. B*, 1971, **3**, 364-369.
- 17 C. E. Finlayson, A. Amezcua-Correa, P. J. A. Sazio, N. F. Baril and J. V. Badding, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 132110(3).
- 18 M. Cruz, C. Wang, M. R. Beltrán and J. Tagüena-Martínez, *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, 3827-3832.

- 19 P. Alfaro, M. Cruz and C. Wang, *IEEE Trans. Nanotech.*, 2006, **5**, 466-468.
- 20 R. Cisneros, C. Ramirez and C. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 395010(9).
- 21 D. Bellet and L. Canham, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 487-490.
- 22 V. Lehmann, *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications*, ed. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002, pp. 109.
- 23 J. Dian, A. Macek; D. Nižňanský, I. Nèmec, V. Vrkoslav, T. Chvojka and I. Jelínek, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **238**, 169-174.
- 24 G. Imer, *J. Raman Spectrosc.*, 2007, **38**, 634-646.
- 25 Y. Bonder and C. Wang, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 044319(5).
- 26 R. Cisneros, H. Pfeiffer and C. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, 2010, **5**, 686-691.

15

Referencias.

1. D. Lockwood, **Light Emission in Silicon from Physics to Devices** U.K.: Academic, London (1998)
2. A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997)
3. W. TheiB, *Surface Science Reports* **29**, 91 (1997)
4. O. Bisi, Stefano Ossicini, L. Pavesi, *Surface Science Reports* **38**, 1 (2000)
5. L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990)
6. T.Yoshida, N. Suzuki, T. Makino, Y.Yamada, *Solid State Technol.* **45**, 41 (2002)
7. K.D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta, F.M. Fauchet, *Nature* **384** (1996)
8. P.C. Searson, J.M. Maculay, F.M. Ross, *J. Appl. Phys.* **72**, 253 (1992)
9. G. Smetad, M. Kunst and C. Vial, *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **26**, 253 (1992)
10. Y. Wada, M. Tsukada, M. Fujihira. K. Matsushige, T. Ogawa, M. Haga. S. Tanaka, *Jpn J. Appl. Phys.* **39**, 3835 (2000)
11. N. Savage, *IEEE Spectrum* **39** (8), 32 (2002)
12. Y. Cui, C.M. Lieber, *Science* **291**, 851 (2001)
13. C. Fang, H. Föll, J. Carstensen, *J. Electroanal. Chem.* **589**, 258 (2006)
14. D. Sun, A.E. Riley, A.J. Cadby, E.K. Richman, S.D. Korlann, S.H. Tolbert, *Nature* **441**, 1126 (2006)
15. G.S. Armatas, M.G. Kanatzidis, *Nature* **441**, 1122 (2006)
16. C. Fang, H. Föll, J. Carstensen, *Nano Lett.* **6**, 1578 (2006)
17. J. Konle, H. Presting, H. Kibbel, *Physica E* **16**, 596 (2003)
18. J.R. Heath, J.J. Shiang, A.P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.* **101**, 1607 (1994)
19. S.S. Iyer, Y.H. Xie, *Science* **260**, 40 (1993)

20. C. Jing, C. Zhang, X. Zhang, W. Zhou, W. Bai, T. Lin, J. Chu, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 065001(6) (2009)
21. S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **58**, 7921 (1998)
22. M.V. Wolkin et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999)
23. S. Louhibi, N. Sekkal, N. Benkhetou, N.E. Chabane-Sari, *Superlattices and Microstructures* **37**, 115 (2005)
24. G. Gouadec, P. Colomban, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 598 (2007)
25. A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, V. Sivasubramanian, *J. Raman Spectrosc.*, **38**, 604 (2007)
26. A. G. Rolo, M. I. Vasilevskiy, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 618 (2007)
27. P. Y. Yu, M. Cardona, **Fundamentals of semiconductors – physics and materials properties** Springer-Verlag, Berlin (1996)
28. P. V. Pávlov, A. F. Jojlov, **Física del estado sólido** editorial MIR, Moscú (1985)
29. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, Academic Press, New York (1990).
30. G. W. Chantry, H. A. Gebbie, C. Helson, *Nature* **203**, 1052 (1964)
31. T. Hirschfeld, D. B. Chase, *Spectrosc.* **40**, 133 (1986)
32. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, **Introductory Raman Spectroscopy** Academic Press (1994)
33. http://lane.unl.edu/project/Kaijun_Nano_Raman_System.jpg
34. <http://cesmec.fiu.edu/index.php?akc=equipment>
35. T. Hirschfeld, D. B. Chase *Appl. Spectrosc.* **40**, 133 (1986).
36. RENISHAW, Raman Spectroscopy Applications, <http://www.renishaw.com/en/raman-spectroscopy-applications--6259>.
37. G. Herzberg, **Infrared Raman Spectra of Polyatomic Molecules** Van Nostrand, New York (1945)
38. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. Wiberley, **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy** Academic Press, New York (1990)
39. D. A. Long, **Raman Spectroscopy** McGraw-Hill (1977)

40. Profesor Laurell Thomas, Lunds Universittet,
http://www.elmat.lth.se/forkning/nanobiothechnology_and_lab_on_a_chip/research/nanoporous_silicon_based_protein_arrays/
41. A. Uhler, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956)
42. R. T. Collins, P. M. Fauchet, M. A. Tischler, *Phys. Today* (1997)
43. Beale M. I. J., Benjamin J. D., Uren M. J. Chew N. G, Cullis A., *Cryst. Growth* **73**, 622 (1985)
44. R.L. Smith and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, 8 (1992)
45. I. Tiginyanu, S. Langa, H. Foell and V. Ursachi, **Porous III-V Semiconductor: online book Fabrication and optical characterization of porous structures by using electrochemical etching as a nanostructuring technique**, <http://www.porous-35.com> (2008)
46. B. Marsen, K. Sattler, *Phys. Rev. B* **60**, 11593 (1999).
47. B. Li, D. Yu, S. L. Zhang, *Phys. Rev. B* **59**, 1645 (1999).
48. N.T. Bagraev, E.T. Chaikina, A.M. Malyarenko, *Solid-State Electron* **42**, 1199 (1998).
49. V. Ng, H. Ahmed, T. Shimada, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 972 (1998).
50. Y. Cui, C.M. Lieber, *Science* **291**, 851 (2001)
51. X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber, *Nature (London)* **409**, 66 (2001)
52. W. N. Li, Y. S. Ding, J. Yuan, S. Gomez, S. L. Suib, F. S. Galasso, J. F. Dicarolo, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3291 (2005)
53. nanowires@fke, Institute for Solid State Electronics, Vienna University of Technology,
<http://info.tuwien.ac.at/nano/index.php?tag=growth>
54. M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E. C. Dickey, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1546 (2001)
55. D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, X. S. Sun, Y. H. Tang, G. W. Zhou, Z. G. Bai, Z. Shang, S. Q. Feng, *Solid State Comm.* **105**, 403 (1998)
56. WN Li, YS Ding, J. Yuan, S. Gomez, SL Suib, FS Galasso and JF Dicarolo, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 3291 (2005)

57. C. Kittel, **Introduction to solid state physics** *John Wiley and Sons Inc*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1996)
58. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, **Physical Properties of Carbon Nanotubes** *Imperial College Press* (1998)
59. M. Endo, K. Takeuchi, K. Kibori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon* **33**, 873 (1995)
60. C. Delure, G. Allan, and M. Lannoo *Phys. Rev. B* **48**, 11024 (1993)
61. A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaaspard, R. Herinop, M. Liggeon, and F. Muller, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 304 (1991)
62. L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen, *J. Appl. Phys.* **70**, 422 (1991)
63. J. B. Xia, Y. C. Chang, *Phys. Rev. B* **48**, 5179 (1993)
64. X. L. Zheng, W. Wang, H.C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 986 (1992)
65. R.A.Barrio and R.J. Elliott, *J. Phys. C: Solid State Physc.* **15**, 4493 (1982)
66. F.L. Pérez-Sanchez, F. Pérez_Rodriguez, *Rev. Mex. Fis.* **50** (2), 96 (2004)
67. H. E. Hall, **Solid State Physics** *John Wiley and Sons. Inc.* (1994)
68. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, **Solid State Physics** *Harcourt Brace College Publishers* (1976)
69. A. G. Cullis, L. T. Canham, D. J., *Appl. Phys Rev.* **82**, 909 (1997)
70. D. T. Jiang, I. Coulthard, T. K. Sham, J. W. Lorimer, S. P. Frigo, X. H. Feng, R. A. Rosenberg, *J. Appl. Phys.* **74**, 6335 (1993)
71. G. Kartopu, S. C. Bayliss, V.A. Karavanskii, R.J. Curry, R. Turan, A. V. Sapelkin, *Journal of Luminiscence* **101**, 275 (2003)
72. V. A. Karavanskii, A. A. Iomov, A. G. Sutyrin, V. A. Bushuev, N. N. Loikho, N. N. Melnik, T. N. Zavaritskaya, S. Bayliss, *Thin Solid Films* **437**, 290 (2003)
73. N. Fukata, T. Oshima, N. Okada, T. Kizuka, T. Tsurui, S. Ito, K. Murakami, *Physica B* **376**, 864 (2006)
74. J. Qi, J. M. White, A. M. Belcher, Y. Masumoto, *Chemical Physics Letters* **372**, 763 (2003)

75. H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, *Solid state Commun.* **39**,625 (1981)
76. T. Thonhauser, G. D. Mahan, *Physical Review B* **71**, 081307(R) (2005)
77. P.N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966)
78. Z. Siu, I. P. Herman, *Phys. Rev. B* **48**, 17938 (1993)
79. G. Dolling, **Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids** IAEA, Viena (1963)
80. I. H. Chambell, P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986)
81. B. Li, D. Yu, S. L. Zhang, *Phys. Rev. B* **59**, 1645, (1999)
82. S. Piscanec, M. Cantoro, A. C. Ferrari, J. A. Zapien, Y. Lifshitz, S. T. Lee, S. Hofmann, J. Robertson, *Physical Review B* **68**, 241312(R), (2003)
83. X. Wang, A. Shakouri, B. Yu, X. Sun, M. Meyyapan, *J. Appl. Phys.* **102**, 014304 (2007)
84. R. Jalilian, G. U. Sumanasekera, H. Chandrasekharan, M. K. Sunkara, *Phys. Rev. B* **74**, 155421 (2006)
85. M. J. Konstantinović, *Physica E* **38**, 109 (2007)
86. M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983)
87. M. J. Konstantinovic, *Phys. Rev. B* **66** 161311(R) (2002)
88. P. Alfaro, M. Cruz, C. Wang, *IEEE Trans. of Nanotech.* **5**, 466 (2006)
89. R. J. Elliot, J. A. Krumhansl, P. L. Leath, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465 (1974)
90. A. S. Carrico, R. J. Elliot, R. A. Barrio, *J. Phys. C* **19**, 1113 (1986)
91. G. P. Srivastava, **The Physics of Phonons** Adam Hilger, Bristol, (1990)
92. R. Alben, D. Weaire, J.E. Smith, M.H. Brodsky, *Phys. Rev. B* **11**, 2275 (1975)
93. C. Wang, R.A. Barrio, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 191 (1988)
94. J.L. Martis y A. Zunger, **Handbook of Interatomic Potential Semiconductors vol III**, V. J. B. Torres, A M. Stoneham, Eds. *Atomic Energy Research Establishment Harwell*, U.K. (1985)

95. P. Alfaro, M. Cruz, C. Wang, *Microelectronics Journal* **39**, 472 (2008)
96. K. W. Adu, H. R. Gutierrez, U. J. Kim, G. U. Sumanasekera, P. C. Eklund, *Nano Lett.* **5**, 409 (2005)
97. P. Alfaro, M. Cruz, C. Wang, *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 55 (2008)
98. G. Nilsson, G. Nelin, *Phys. Rev. B* **3**, 364 (1971)
99. P. Alfaro, R. Cisneros, M. Bizarro, M. Cruz-Irisson, C. Wang, *Nanoscale* **En prensa**, DOI: 10.1039/CONR00623H (2010)
100. Y. Bonder and C. Wang, *J. Appl. Phys.* **100**, 044319(5) (2006)
101. R. Cisneros, H. Pfeiffer and C. Wang, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 686 (2010)
102. G. Irmer, *Journal of Raman Spectroscopy* **38**, 634 (2007)
103. Md. Nazrul Islam, A. Pradhan, S. Kumar, *Journal of Applied Physics* **98**, 024309 (2005)
104. M. Cruz, M. R. Beltrán, C. Wang, J. Tagüeña-Martínez, Y. G. Rubo, *Phys. Rev. B, Condens. Matter* **59**, 15381 (1999)
105. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, **Introductory Raman Spectroscopy** *Academic Press*, San Diego (1994)
106. D. A. Long, **The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules** *John Wiley and Sons Inc*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, England (2002)