



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio teórico de propiedades
electrónicas de nanoalambres de
ZnO con Au**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

José Miguel Méndez Reyes



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dr. J. Jesús Hernández Trujillo
VOCAL	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
SECRETARIO	Dra. Angélica Estrella Ramos Peña
1er. SUPLENTE	Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy
2do. SUPLENTE	Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

SITIO DONDE SE REALIZÓ EL TEMA:

**Cubículo 204-a
Departamento de Polímeros
Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Angélica Estrella Ramos Peña

SUSTENTANTE:

José Miguel Méndez Reyes

Índice general

Lista de figuras	I
Lista de tablas	IV
1. Resumen	1
2. Introducción	2
2.1. Nanotecnología	2
2.1.1. Nanoalambres	2
2.1.2. Nanoalambres de ZnO (ZnO NW)	3
2.1.3. ZnO fase Wurtzita	6
2.1.4. Aplicaciones de los nanoalambres de ZnO	7
2.1.5. Métodos de síntesis que involucran catalizadores	10
2.1.6. Equilibrio de fases y cinética de nanoalambres	14
2.2. Estado sólido y propiedades electrónicas	15
2.2.1. Cristales	16
2.2.2. Índices de Miller-Bravais	17
2.2.3. Espacio recíproco y zonas de Brillouin	19
2.2.4. Electrones en materiales	22
2.2.5. Funciones de Bloch	26
2.2.6. Bandas de energía	27
2.2.7. Densidad de estados	29
2.2.8. Materiales semiconductores	31
2.2.9. Confinamiento cuántico	33
2.2.10. Esquema de Monkhorst-Pack	34
2.3. Teoría de los funcionales de la densidad	35
2.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	36
2.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn	37
2.3.3. Método de Kohn-Sham	39
2.3.4. Aproximaciones de la energía de intercambio y correlación	41
2.3.5. Numerical Atomic Orbitals (NAO)	44
2.3.6. Pseudopotenciales	45
2.3.7. Potencial y dureza química	46
2.3.8. Capacidad electrodonadora y electroaceptora	48

3. Objetivos	50
3.0.1. Objetivo general	50
3.0.2. Objetivos particulares	50
4. Metodología	51
5. Resultados y discusión	57
5.1. Validación del método	57
5.1.1. Confinamiento cuántico	57
5.2. Estabilidad energética	60
5.3. Propiedades electrónicas: PBE/MIN	64
5.3.1. Defecto extendido: Hilo de Au	65
5.3.2. Defecto puntual: Au/Zn	68
5.3.3. Defecto puntual: Au/O	70
5.3.4. Defecto puntual: Au/Intersticio	73
5.4. Propiedades electrónicas: PBE/MIN-ECP	75
5.4.1. Defecto extendido: Hilo de Au	77
5.4.2. Defecto puntual: Au/Zn	78
5.4.3. Defecto puntual: Au/O	80
5.4.4. Defecto puntual: Au/Intersticio	81
5.5. Propiedades electrónicas: PBE/DND-ECP	84
5.5.1. Defecto extendido: Hilo de Au	84
5.5.2. Defecto puntual: Au/Zn	85
5.5.3. Defecto puntual: Au/O	86
5.5.4. Defecto puntual: Au/Intersticio	87
5.6. Índices de reactividad: PBE/DND-ECP	88
5.6.1. Energía de ionización y afinidad electrónica	88
5.6.2. DAM, ω^+ y ω^-	91
5.6.3. Concordancia entre la dureza química y el gap	94
6. Conclusiones	96
7. Apéndice 1	99
8. Apéndice 2. Artículo	101
Bibliografía	110

Índice de figuras

2.1. Modelos de nanoestructuración confinados en 0D, 1D, 2D y 3D.[14]	3
2.2. Ejemplo de la versatilidad del ZnO en nanoestructuras (Primera columna: <i>nanohilos</i> , segunda columna: <i>nanoalambres</i> , tercera columna: <i>nanoflores</i> , cuarta columna: <i>nanoprados</i>). Imágenes tomadas por FESEM (<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>).[21]	4
2.3. <i>izq.</i> Nanoestructura de ZnO[0001] crecida sobre Si[001] obtenida por HRTEM(<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)[25], <i>der.</i> Típico espectro de fotoluminiscencia (PL) de ZnO, donde se aprecian las dos bandas características del material[26].	5
2.4. Óxido de Zinc en sus dos estructuras cristalinas, <i>superior</i> : Blenda de Zinc, <i>intermedia</i> : Wurtzita, <i>inferior izquierda</i> : celda unitaria de la wurtzita (HCP), <i>inferior derecha</i> : vista superior de la wurtzita donde se aprecia la estructura hexagonal. . .	6
2.5. Nanoalambres de ZnO en fase wurtzita dopados con Au en diferentes proporciones, <i>arriba</i> : Vista lateral, <i>abajo</i> : vista frontal de los nanoalambres dopados a diferentes temperaturas: (e) ZnO puro (f) dopado a 200°C, (g) a 400°C y (h) a 600°C. Imágenes obtenidas por SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)[40].	10
2.6. Esquema de la técnica de síntesis de nanoalambres VLS, a) el nanoalambre crece por encima del catalizador, b) el nanoalambre crece por debajo del catalizador, c) crecimiento múltiple de nanoalambres sobre la gota, d) esquema convencional del crecimiento VLS[69].	12
2.7. Diferentes combinaciones nanomaterial/metal empleadas en distintas técnicas de síntesis, es de notar que el Au se emplea en más del 80 % de las técnicas.[75]. . . .	13
2.8. <i>izq, superior</i> . Espectro de PL (<i>Fotoluminiscencia</i>) obtenido por Ito. D. [74] de nanoalambres de ZnO sintetizados con cuatro tipos de catalizadores, entre ellos el Au; <i>izq, centro</i> . Espectro de PL obtenido por Brewster. M [73]; <i>izq, inferior</i> . Nanoalambres de ZnO sintetizados por la técnica VLS en donde se aprecia el Au sobre la superficie de la nanoestructura [58]; <i>der.</i> Espectros de PL obtenidos a partir de nanoalambres de ZnO sintetizados con diferentes catalizadores[76].	14
2.9. Modelo de crecimiento de nanoalambres dentro de la nanogota de Au, <i>izq.</i> Difusión a través del Au empleando como reactivos Zn y CO, <i>der.</i> Posibles reacciones químicas llevadas a cabo durante el crecimiento [81].	15
2.10. Construcción de un cristal a partir de una malla y una base.	17
2.11. Sistemas de coordenadas de la celda hexagonal[84], el plano (0001) se encuentra sombreado en azul.	19
2.12. Construcción de la primera zona de Brillouin a partir de los puntos de una red oblicua.	21

2.13. <i>Izq.</i> Construcción de la primera zona de Brillouin para una celda hexagonal 2D, <i>der.</i> Puntos de alta simetría en la celda hexagonal, en este caso se emplean tres ejes de simetría.	22
2.14. Potencial periódico de Kronig-Penney basado en la repetición de la energía potencial del pozo cuadrado unidimensional. En la región I , $V(x) \neq 0$. En la región II , $V(x) = 0$.	26
2.15. Gráfico de la ecuación 2.28, las regiones de valores permitidos entre $[-1, 1]$ se encuentran sombreadas en verde, las regiones no permitidas se denominan <i>gap</i> o brecha de energía prohibida.	27
2.16. Relación de dispersión de energía para valores diferentes de n a lo largo del eje k_x (electrón libre). De izquierda a derecha se muestran las <i>bandas</i> de energía llegando a la representación mínima en el intervalo $[0, \frac{\pi}{a}]$	28
2.17. Bandas correspondientes a un electrón dentro de un potencial periódico, las singularidades de los cosenos con el potencial proporcionan los valores de energía permitidos.	29
2.18. Densidad de estados para un sistema tridimensional(negro), distribución de Fermi-Dirac(rojo). Por debajo de la energía de Fermi, los estados se encuentran ocupados por electrones, por encima por huecos.	31
2.19. Diagrama de bandas y DOS parcial (por orbital) y total para el ZnO en fase wurtzita, el nivel de Fermi se aprecia en el diagrama de bandas.	33
2.20. <i>izq.</i> Malla 3×3 bajo el esquema de Monkhorst-Pack de un sistema hexagonal incluyendo al punto Γ , <i>der.</i> Malla 2×2 excluyendo al punto Γ	35
2.21. Diagrama correspondiente a μ^- y μ^+ o <i>DAM</i> (donor-acceptor map)	49
4.1. Esquema de construcción de un nanoalambre empleando la técnica de superceldas: (a) partiendo de la celda unitaria del ZnO se construye una estructura repitiendo periódicamente la celda sobre determinadas direcciones, (b) posteriormente se construye la supercelda a partir de s anteriores, (c) se eliminan los átomos de los extremos con la finalidad de obtener estructuras hexagonales y (d) finalmente se obtiene una supercelda con un nanoalambre de ZnO.	52
4.2. Modelos empleados para el estudio de Au en nanoalambres, <i>Sup.</i> Vista frontal de un nanoalambre con los sitios ocupados por hilos de Au, <i>inf.</i> Corte transversal. . .	53
5.1. Modelos empleados para el estudio del confinamiento cuántico	57
5.2. Gráfico que muestra la dependencia del tamaño de brecha o gap con respecto al diámetro de los nanoalambres de ZnO	59
5.3. Comparación de la $E_{f_{NW}/N}$ obtenida por los tres métodos	62
5.4. Ejemplo de nanoalambres de ZnO dopados con Au[73]. Imágenes obtenidas por SEM.	64
5.5. Potencial electrostático (PES) mapeado sobre la densidad electrónica (isovalor=0.07) para el sistema ZnO NW ($Zn_{54}O_{54}$)	76
5.6. Planos de potencial electrostático para el sistema ZnO NW ($Zn_{54}O_{54}$).	76
5.7. Notación empleada para el modelo PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$. Au_j^k	84
5.8. Potenciales de ionización y afinidades electrónicas obtenidos por el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$	89
5.9. Gráfico de potenciales de ionización y afinidades electrónicas, para cada estructura el potencial químico fue escalado a cero, tanto A como I están escalados al potencial químico. Datos obtenidos por el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$	90
5.10. Mapa donador-aceptor o DAM para los sistemas estudiados.	91

5.11. Gráfico de capacidad electrodonadora ω^- y electroaceptora ω^+ para los sistemas obtenidas por el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$	93
5.12. Gráfico de valores de gap y 2η obtenidos por el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$	94
7.1. Tabla cristalográfica del ZnO fase Wurtzita ($P6_3mc$)	100

Índice de tablas

2.1. Los 14 tipos de celdas tridimensionales o <i>redes de Bravais</i>	18
2.2. Funciones de base usadas en este trabajo empleando NAO	45
5.1. Bandas de energía para los sistemas con hilos de Au mediante el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ obtenidos sobre la dirección de crecimiento de los nanoalambres.	66
5.2. Densidades de estados para los sistemas con hilos de Au obtenidos por el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$	67
5.3. Bandas de energía para los sistemas Au/Zn mediante el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ obtenidos sobre la dirección de crecimiento de los nanoalambres.	68
5.4. Densidades de estados para los sistemas Au/Zn obtenidos por el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$	70
5.5. Bandas de energía para los sistemas Au/O mediante el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ obtenidos sobre la dirección de crecimiento de los nanoalambres.	71
5.6. Densidades de estados para los sistemas Au/O obtenidos por el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$	72
5.7. Bandas de energía para los sistemas Au/Intersticio mediante el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ obtenidos sobre la dirección de crecimiento de los nanoalambres.	74
5.8. Densidades de estados para los sistemas Au/Intersticio obtenidos por el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$	75
5.9. Densidades de estados y planos de PES para los sistemas con hilos de Au obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$	77
5.10. Densidades de estados para los sistemas Au/Zn obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$	79
5.11. Densidades de estados para los sistemas Au/O obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$	81
5.12. Densidades de estados y planos de PES para los sistemas Au/Intersticio obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$	82
5.13. Valores de gap obtenidos para los sistemas con el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$	83
5.14. Valores de gap y DOS total obtenidos para los sistemas con hilos de Au mediante el modelo PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$	85
5.15. Valores de gap y DOS total obtenidos para los sistemas Au/Zn mediante el modelo PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$	86
5.16. Valores de gap y DOS total obtenidos para los sistemas Au/O mediante el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$	87
5.17. Valores de gap y DOS total obtenidos para los sistemas Au/Intersticio mediante el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$	87

7.1. Ángulos de enlace y diámetros de los nanoalambres obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$	99
7.2. Esquema de obtención de ángulos y diámetros mostrados en la tabla 6.1	100

Capítulo 1

Resumen

Se ha realizado un estudio teórico de propiedades electrónicas e índices de reactividad de nanoalambres de ZnO con impurezas de Au introducidas de dos formas: como defecto puntual (átomos de Au sustituyendo Zn y O y en los intersticios) y como defecto extendido (hilo de Au). Primeramente, se ha evaluado la estabilidad energética de los sistemas propuestos empleando tres bases orbitales distintas con la finalidad de validar el método. Posteriormente se han estimado los valores de band-gap, densidades de estados, bandas de energía y potenciales electrostáticos de los sistemas con las mismas tres bases. Finalmente, se ha determinado la capacidad que tiene cada sistema de ceder o recibir electrones del medio, esto se ha hecho calculando parámetros tales como las capacidades electrodonadora y electroaceptora. Con ello finalmente se propone a algunos sistemas como los ideales en cuanto a propiedades electrónicas con posible utilidad en electrónica y celdas fotovoltaicas. El método empleado en este trabajo ha sido la Teoría de los Funcionales de la Densidad.

A theoretical study of reactivity potentials and electronic properties of ZnO nanowires was carried out including Au as a dopant in four non-equivalent positions: as a punctual defect (Au in O and Zn sites and in the interstitial site) and as an extent defect (Au thread). Firstly energetic stability for all systems was estimated using three different electronic basis sets in order to validate all results. Later band-gap values, density of states, energy bands and electrostatic potentials were calculated for all systems using the same three basis sets. Finally the donating and accepting capabilities were estimated through parameters such as electrodonating and electroaccepting powers. Taking in consideration all the precedent information, Some systems have been proposed as the best electronic carriers and the most useful in fields such as electronics and photovoltaic cells. This study was performed using Density-Functional theory.

Capítulo 2

Introducción

2.1. Nanotecnología

En los últimos años la ciencia ha vuelto a unificarse dadas las necesidades de la humanidad por resolver problemas y facilitar el modo de vida. Como consecuencia, diversas disciplinas han surgido tales como la “nanotecnología”. El nacimiento de la nanotecnología se remonta a 1959[1] atribuyéndose a Richard Feynman el comienzo de la nanotecnología¹ y la computación cuántica. No obstante, el nombre no fue acuñado sino hasta 1974 por Taniguchi[2]. Actualmente la inversión en nanotecnología tiene gran impacto en la economía mundial[3].

En lo que corresponde al desarrollo de nanodispositivos y nanocompuestos con posibles aplicaciones en electrónica, nanofotónica y optoelectrónica se encuentran los materiales nanoestructurados cuyas dimensiones de crecimiento son reducidas a una (1D), dos (2D) o tres (3D) dimensiones, entre ellos se encuentran los *nanoalambres*, *nanotubos* (Nanowires, Nanotubes 1D), *nanopelículas*, *nanofibras y películas delgadas* (Nanolayers, Nanofilms, Thin Layers 2D) y *puntos cuánticos, cúmulos* (Quantum-Dots, clusters 3D), respectivamente. A este tipo de materiales se les conoce como materiales de baja dimensionalidad (*Low-dimensional materials*)[4].

2.1.1. Nanoalambres

Los nanoalambres se definen como estructuras cuyo diámetro oscila alrededor de 100 nanómetros, obtenidos a partir de la reducción bidimensional del crecimiento de un material cristalino y cuyo interior no es hueco (pues en ese caso se tendría un nanotubo) sino que se encuentra ocupado ya sea por el mismo material de la superficie o por algún otro, comúnmente se les abrevia con las letras NW por sus siglas en inglés. También son conocidos como *alambres cuánticos*.

¹Taniguchi afirmaba que “La nanotecnología consiste principalmente en el procesado, separación, consolidación y deformación de materiales átomo por átomo, molécula por molécula.”

Se han sintetizado numerosos tipos de nanoalambres metálicos (Ni, Pt, Ag), semiconductores (Ge, GaN, SiO₂, TiO₂, ZnO, InP, GaAs) y aislantes (C) los cuales encuentran múltiples aplicaciones en celdas fotovoltaicas [5], láseres [6], diodos LED [7], sensores ópticos y de gas [8][9], fotodetectores [10], fibras ópticas, fotocatalisis [11], plasmónica[12], piezoeléctricos [13] más un sinfín de posibilidades que se acrecentan día tras día.

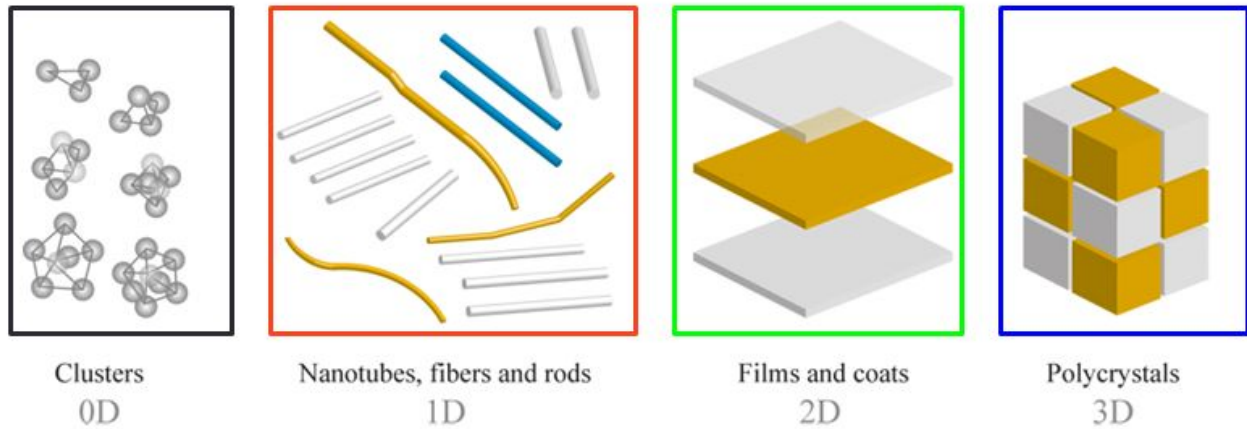


Figura 2.1: Modelos de nanoestructuración confinados en 0D, 1D, 2D y 3D.[14]

Debido a la gran relación volumen/superficie de los nanoalambres, la estabilidad química y termodinámica del nanoalambre disminuye, por este motivo, sintetizar nanoalambres de unos cuantos nanómetros de diámetro es sumamente difícil. Otra propiedad que es importante señalar es la facilidad de transporte electrónico en nanoalambres con respecto al que se presenta en nanopuntos y cúmulos.

2.1.2. Nanoalambres de ZnO (ZnO NW)

Entre los materiales nanoestructurados, el ZnO es uno de los más fascinantes debido a asombrosas aplicaciones tales como su utilidad en piezoeléctricos [15], brecha energética (Gap^2) grande y directa (3.4-3.7 eV)[16], alta energía de amarre de excitón³ (~ 60 meV) [18], versatilidad en cuanto a la geometría y sobre todo la facilidad de manejo experimental y bajo costo, lo que conlleva a una amplísima gama de posibilidades para emplearlo en diferentes formas, por ejemplo como nanohilos, nanotubos, nanocúmulos, nanoalambres, nanopuntos, etc.[19]. Con respecto a su estructura,

²*Band gap o gap* es la diferencia de energía entre el valor máximo de la última banda ocupada y el mínimo de la primera desocupada.

³En física de partículas, el *excitón* es una cuasipartícula neutra que se asocia a un cuanto en la energía de excitación electrónica, por lo cual no está relacionada al transporte de carga sino de energía a través de un sólido. El excitón se produce al momento de llevarse a cabo una excitación de un electrón hacia niveles desocupados en la banda de conducción.[17]

el ZnO puede presentarse en dos fases: wurtzita y blenda de zinc. En el caso de la Wurtzita, todas las posibles aplicaciones de las nanoestructuras de ZnO están relacionadas con variaciones en el arreglo de los átomos. Con diferentes arreglos se logran minimizar las interacciones electrostáticas originadas por cargas iónicas sobre la superficie.[20].

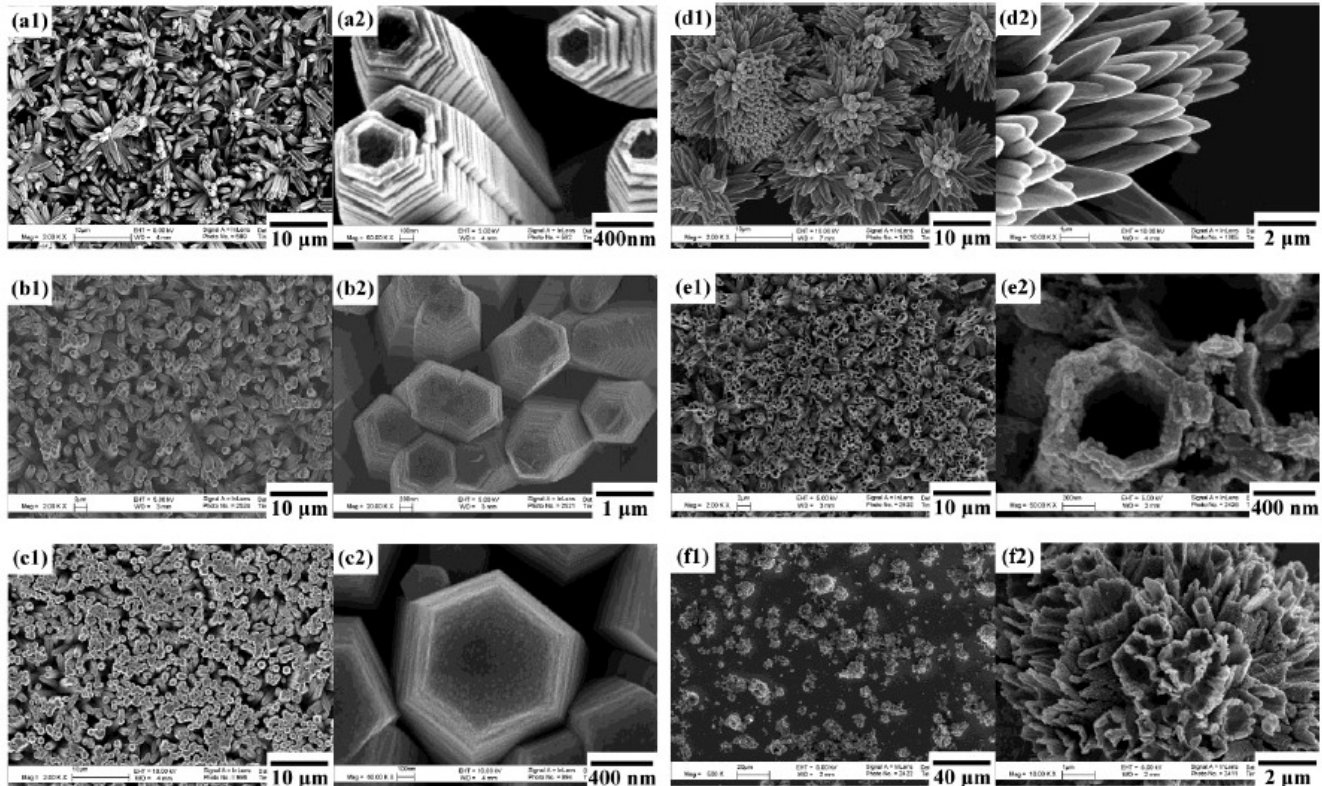


Figura 2.2: Ejemplo de la versatilidad del ZnO en nanoestructuras (Primera columna: *nanohiilos*, segunda columna: *nanoalambres*, tercera columna; *nanoflores*, cuarta columna: *nanoprados*). Imágenes tomadas por FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*).[21]

Otras de las sorprendentes propiedades que presentan los nanoalambres de ZnO son su alta estabilidad química y térmica, mayor que la de otros sistemas nanoestructurados[22]. Los nanoalambres de ZnO tienen aplicaciones en el campo de la optoelectrónica debido a sus propiedades ópticas a temperatura ambiente, ya que presentan una banda asociada a una emisión en la región del ultravioleta (alrededor de 375 nm) correspondiente al band-gap en los espectros de fotoluminiscencia (PL) debida a la frecuencia de recombinación del excitón, así como una débil emisión en la zona del visible (540-560 nm verde)[23] la cual se ha asociado a vacancias de oxígeno dentro de la estructura del material[4][20][24].

Es bien sabido que las propiedades de nanoalambres de ZnO y en general de cualquier estructura de ZnO en fase wurtzita siguen un comportamiento anisotrópico [27] lo cual quiere decir que

su comportamiento electrónico es dependiente de la orientación en la que se haga crecer y por lo tanto sus propiedades deben evaluarse de tal forma que siempre se tome en cuenta el comportamiento colectivo de los átomos. A partir de estos resultados, se evalúan parámetros y observables particulares. Mediante el empleo de técnicas como difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) o catodoluminiscencia[26] se pueden explorar características de la estructura tales como las vacancias de oxígeno o la estabilidad de los nanoalambres debido a sus fronteras, pues no es lo mismo un nanoalambre con caras polares a uno con caras neutras. Un ejemplo es cuando el nanoalambre de ZnO crece en la dirección $[0001]$, dado que la cara del nanoalambre posee átomos de ambos elementos, la superficie se neutraliza a diferencia de lo que sucede con GaAs donde la formación de vacancias de As en la superficie provocan un enriquecimiento en Ga de las paredes del material semiconductor.[28]

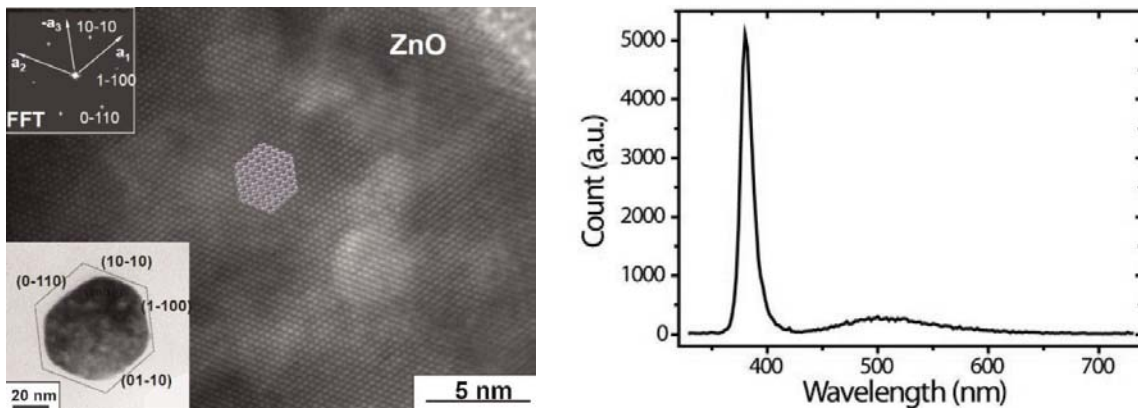


Figura 2.3: *izq.* Nanoestructura de ZnO $[0001]$ crecida sobre Si $[001]$ obtenida por HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*)[25], *der.* Típico espectro de fotoluminiscencia (PL) de ZnO, donde se aprecian las dos bandas características del material[26].

Experimentalmente, se encuentra que las direcciones preferenciales de obtención de nanoalambres y nanobarras de ZnO con una estructura adecuadamente ordenada y con posible utilidad tienen el siguiente orden $[0001] \gg [10\bar{1}1] > [10\bar{1}0]$ [29]. El crecimiento guiado de los sistemas ayuda a obtener estructuras con densidad uniforme y reduce la anisotropía propia del sistema hexagonal como se mencionó en el párrafo anterior. Se ha encontrado que la energía del plano polar (0001) es mucho mayor que cualquier otra, aproximadamente el doble que la de los planos (1011) y (1010). Como consecuencia, se espera que durante la síntesis, el crecimiento en la dirección de este plano se evite y se tenga un cambio más rápido sobre el mismo, dando como resultado un crecimiento preferencial de las películas de ZnO en 1D en la dirección $[0001]$ [30].

2.1.3. ZnO fase Wurtzita

El óxido de zinc (ZnO) es un sólido opaco de color blanco utilizado desde hace aproximadamente 3000 años en procesos metalúrgicos. En la naturaleza se presenta en tres formas: amorfo o cristalino tanto en fase hexagonal (HC o HCP $P6_3mc$) o wurtzita⁴ como en fase blenda de zinc o *esfalerita* con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC $Fm\bar{3}m$)⁵.

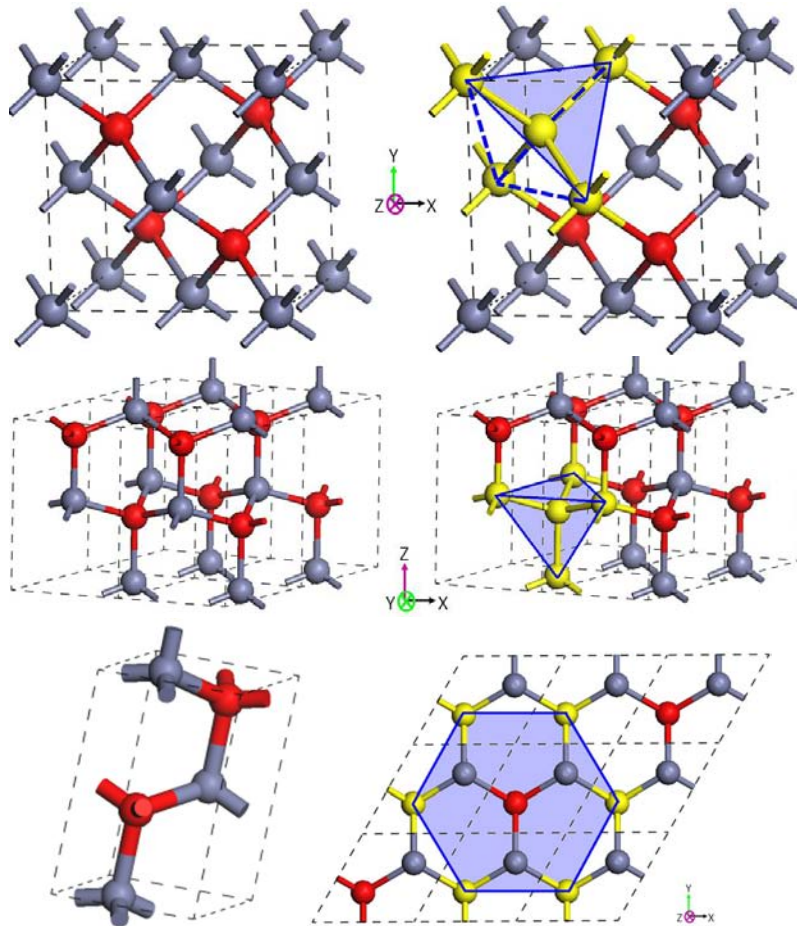


Figura 2.4: Óxido de Zinc en sus dos estructuras cristalinas, *superior*: Blenda de Zinc, *intermedia*: Wurtzita, *inferior izquierda*: celda unitaria de la wurtzita (HCP), *inferior derecha*: vista superior de la wurtzita donde se aprecia la estructura hexagonal.

Las dos estructuras presentan un empaquetamiento compacto con un factor⁶ teórico de 74 % de ocupación en ambas celdas. En general, el oxígeno juega el papel de anión y el zinc de catión,

⁴El nombre wurtzita se acuñó en honor al químico francés C. A. Wurtz (1817 - 1884).

⁵ $P6_3mc$ y $Fm\bar{3}m$ corresponden a los grupos espaciales obtenido a partir de tablas cristalográficas, los *grupos espaciales* son el conjunto de transformaciones del espacio real tridimensional homogéneo y discreto en sí mismo de acuerdo a la simetría de Patterson. En el apéndice A se muestran las tablas cristalográficas de ambos grupos puntuales

⁶El factor de empaquetamiento se puede describir como el porcentaje de volumen ocupado por átomos dentro de la celda unitaria en relación con el volumen total suponiendo que los átomos son esféricos.

obteniendo así una relación catión/anión 1:1 respectivamente y por lo tanto una fórmula mínima de ZnO. El número de coordinación⁷ de ambas estructuras es 6, dando así un número total de 4 átomos dentro de la celda unitaria de la blenda de zinc y de la wurtzita, 2 de Zn y 2 de O.

Tanto en la wurtzita como en la blenda de zinc los átomos se encuentran ocupando la mitad de los huecos tetraédricos disponibles dentro de la celda unitaria, mientras que los huecos octaédricos se encuentran vacíos. La estructura FCC de la blenda de zinc contiene a su vez dos estructuras FCC independientes en su interior, una de Zn y la otra de O, por lo que si ambas celdas incrustadas contuviesen átomos iguales, se tendría entonces una estructura tipo diamante. La estabilidad química y térmica del ZnO en fase wurtzita es mayor que en la fase blenda de zinc dando como resultado que la transición de la fase hexagonal a la cúbica se puede llevar a cabo a temperatura ambiente sometiendo al ZnO a presiones superiores a los 9 GPa. Resultando en una reducción de un 17% en volumen[31].

2.1.4. Aplicaciones de los nanoalambres de ZnO

Con anterioridad se han resaltado las propiedades que tienen los nanoalambres de ZnO en fase wurtzita, entre ellas su aplicación en celdas solares, láseres, fotocátalisis⁸, sensores ópticos más una infinidad de posibilidades que hoy por hoy hacen del ZnO una promesa en cualquier ámbito. Una de las más recientes y exóticas es la incorporación de nanopartículas de ZnO en nanotubos de grafeno con el fin de fabricar biosensores de glucosa basados en enzimas[32].

El gap del óxido de zinc presenta transiciones directas[33]. La estabilización del estado excitado se ve favorecida gracias a que la energía de excitón es alta, lo cual significa que el electrón se verá altamente atraído hacia la banda de valencia[34] aún a temperatura ambiente. Este fenómeno es de interés en los procesos de intercambio electrónico y por lo tanto posibilita su aplicación en celdas solares y cualquier dispositivo que requiera intercambio electrónico eficaz y duradero.[35]

La aplicación de los nanoalambres en celdas solares tiene gran interés tecnológico[36]. La diferencia entre las películas delgadas ampliamente utilizadas en estos dispositivos y los nanoalambres es la superficie de contacto. Dada la morfología del nanoalambre, la interfase entre el sustrato y el nanoalambre se maximiza, aumentando la probabilidad de transiciones electrónicas entre los materiales involucrados en la celda solar y optimizando su funcionamiento[37].

⁷Número de coordinación es la cantidad de primeros vecinos que rodea a un átomo

⁸La *fotocatálisis* es un proceso prometedor en la protección ambiental pues es posible oxidar bajas concentraciones de contaminantes orgánicos transformándolos a productos inócuos para la biósfera, la oxidación es llevada a cabo por materiales semiconductores provocando inactivación de bacterias y virus.

Las características intrínsecas de conducción tipo n debidas tanto al dopaje de los nanoalambres como a los átomos de hidrógeno incorporados en la superficie se deben generalmente a defectos nativos de donador⁹. Un reto tecnológico es la incorporación de defectos dentro del ZnO con carácter aceptor con el fin de favorecer la conducción tipo p ¹⁰. Desgraciadamente, los efectos de compensación entre los defectos de tipo donador y la baja solubilidad de los dopantes de tipo p dificultan su fabricación[38]. Recientemente, numerosos grupos de investigación han hecho grandes esfuerzos en la exploración de posibles candidatos aceptores con el fin de obtener transiciones tipo p en los nanoalambres, desde el punto de vista teórico como práctico. No obstante, son pocos quienes han tenido éxito en la obtención del material deseado, incorporando como dopantes aceptores a elementos de transición (Ag, V, Fe, Co, Cr, Au)[39][40], elementos del grupo V (N, P, As), del grupo IIIA (Al, Ga, Sb)[41], metales alcalinos (Li, K, Na)[11] y lantánidos (Eu, Y, Nd, Ce)[42][43]. Otra alternativa propuesta desde hace varios años ha sido la *pasivación*¹¹ de los nanoalambres con átomos de hidrógeno o boro[44][45]. Otro de los factores relevantes en el control de las propiedades electrónicas de los nanoalambres es la temperatura pues en el proceso de dopaje promueve la intrusión de agentes externos dentro de la celda del material puro[33].

Se ha encontrado que al dopar los nanoalambres con Ag y Au sus propiedades ópticas y electrónicas mejoran, tal es el caso del tamaño del gap que disminuye hasta un electronvolt[40]. Encontrando un comportamiento similar al doparlos con Fe y Cr. La característica sobresaliente del dopaje con Ag es que genera transiciones de tipo p cuando se encuentra en el interior del nanoalambre y de tipo n cuando se encuentra en la superficie, lo cual es promisorio en fotocatalisis y en optoelectrónica[46][47]. Aún cuando se haya predicho que la geometría de los sistemas nanoestructurados sería muy diferente a la del sistema cristalino, los datos de energías de formación (~ 0.85 eV por debajo del sistema puro) indican que su obtención está favorecida[48].

El Au es un metal atractivo para su empleo como dopante en nanomateriales debido a su alta actividad catalítica, sensibilidad óptica, biocompatibilidad universal, resonancia de plasmón de superficie¹² detectable y alta estabilidad química[49]. Su estudio dentro de nanoestructuras ha dado resultados muy satisfactorios; en primer lugar, la introducción de átomos de Au no propicia deformación en la estructura, es decir, la geometría hexagonal se conserva inalterada siempre y

⁹Un defecto nativo es una ausencia periódica en la red cristalina del material originada en la síntesis

¹⁰Las transiciones de tipo n se llevan a cabo cuando existen estados disponibles justo por debajo de la banda de conducción, las tipo p cuando hay estados por encima de la banda de valencia. Comúnmente, se dice que las transiciones tipo n son llevadas a cabo por electrones y las p por huecos.

¹¹*Pasivar* es el proceso de introducir átomos donadores de electrones en la superficie del material con el fin de neutralizar su carga satisfaciendo en su totalidad la valencia de los átomos que forman la nanoestructura.

¹²Un *plasmón* se define como un cuanto en la oscilación del plasma electrónico en un sistema ideal, se asocia a la cuasipartícula debida a la oscilación de la densidad electrónica, tal como un fotón o un fonón se asocian a la cuantización de ondas electromagnéticas y mecánicas, respectivamente[50].

cuando los átomos de Au se encuentren en sitios de Zn o en vacancias[51][52]. También se ha observado incremento del tiempo de vida del plasmón[53] y la intrusión de estados por encima de la banda de valencia, accediendo a transiciones tipo p en el material como se muestra en la eficiencia en celdas solares. Por otro lado, al tratarse de nanoalambres en lugar de películas delgadas, la interfase semiconductor/sustrato aumenta contribuyendo efectivamente en la velocidad de reacción fotoquímica llevada a cabo en la celda y por tanto reduciendo las pérdidas energéticas al momento de la recombinación de los electrones y los huecos[54]. La explotación de dichas propiedades es aún tema de interés dentro de la ciencia de materiales.

El dopaje de nanobarras y nanopuntos con Au ha mostrado propiedades interesantes. Ruiz-Peralta, et al.,[55] han logrado sintetizar nanobarras de 20 nm de diámetro con nanopartículas de Au uniformemente dispersas en un 1 %, 2 % y 4 % por medio de síntesis química asistida por microondas que promueve la difusión del metal a lo largo del ZnO. Mediante imágenes obtenidas por SEM se ha determinado que se favorece la localización de nanocúmulos de Au en la superficie de la nanobarra, dichos nanocúmulos de Au actúan como trampas para la fotogeneración de electrones siendo esto de gran interés y aplicabilidad en fotocatalisis de compuestos orgánicos.

Sakurai. M., et al.,[56] han demostrado que el depósito de nanocúmulos de Au en la superficie de nanoalambres de ZnO promueve el acoplamiento del excitón del semiconductor con el plasmón de Au, enriqueciendo la emisión en el ultravioleta pero reduciendo su tiempo de vida, por lo cual es posible controlar al excitón del ZnO mediante dopaje superficial. Mientras que Lin. S. Y., et al., [58] han obtenido nanoalambres de ZnO de 50 nm de diámetro con nanopartículas de 10 nm de Au en su interior aumentando su eficiencia óptica en el ultravioleta debido a la estabilidad de los cúmulos. Por su parte Chen. T., et al., [59] afirman que el enriquecimiento en la región ultravioleta se debe a las nanopartículas de Au, proponiendo y dando paso al estudio detallado y minucioso de nanoestructuras híbridas de ZnO-Au y de cualquier tipo así como la posible funcionalización de las nanopartículas con potenciales aplicaciones en sensores químicos y biológicos. Por su parte, Zhou. M., et al., [53] han logrado fabricar nanocables a gran escala sobre un sustrato de ITO(siglas en inglés de óxido de indio y estaño *Indium-Tin-Oxide*) glass obteniendo estructuras poco deformadas y apreciando nuevamente el acoplamiento plasmón-excitón lo cual puede encontrar aplicaciones proponiendo al par Au/ZnO como un material promisorio. Finalmente, Zhang. D., et al., [60] estudiaron películas delgadas de ZnO/Al₂O₃/Au encontrando que las nanopartículas de Au amortiguan las oscilaciones dipolares en el material repercutiendo en la fotoluminiscencia del material, principalmente debido al plasmón de superficie del Au. Estos son algunos ejemplos en donde se evidencia el comportamiento sobresaliente del Au en los nanoalambres y sus propiedades bastante prometedoras en los campos de la electrónica, la óptica y la plasmónica.

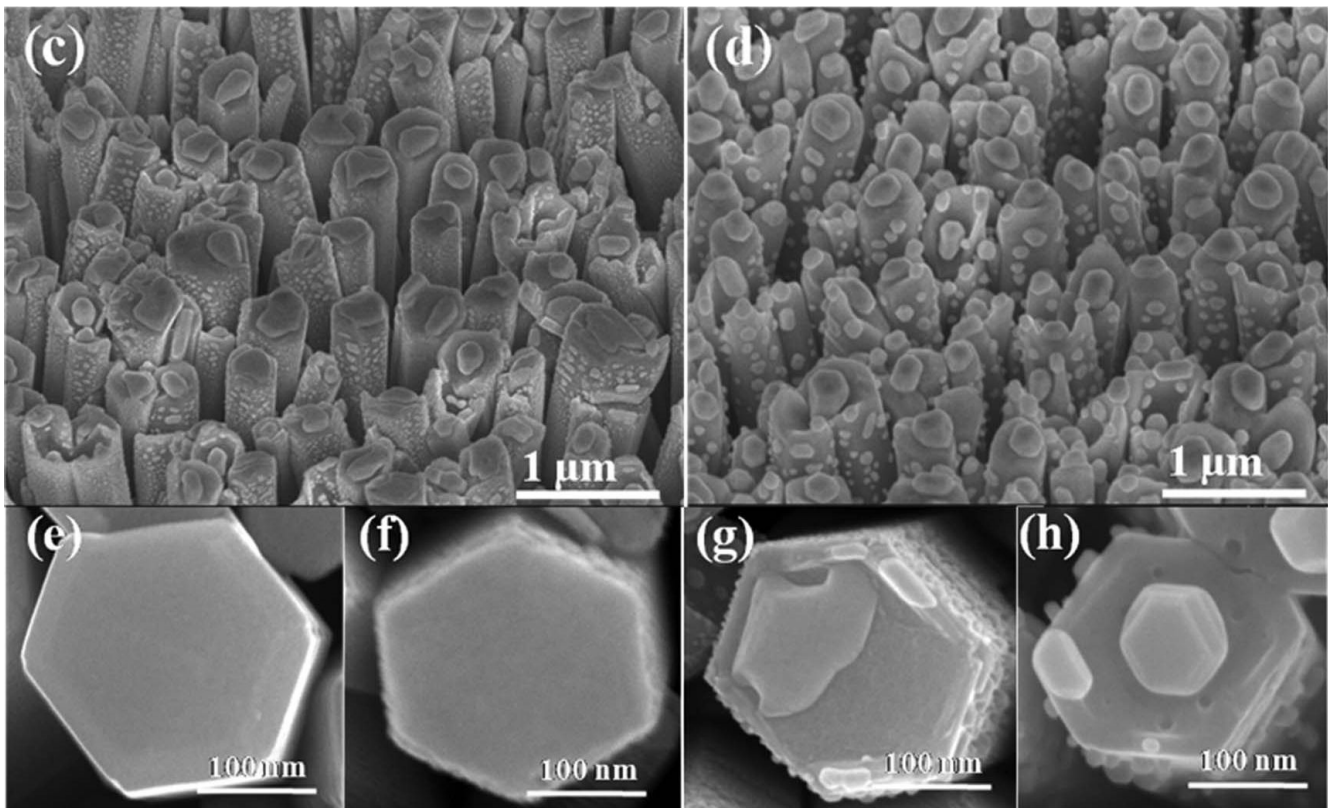


Figura 2.5: Nanoalambres de ZnO en fase wurtzita dopados con Au en diferentes proporciones, *arriba*: Vista lateral, *abajo*: vista frontal de los nanoalambres dopados a diferentes temperaturas: (e) ZnO puro (f) dopado a 200°C, (g) a 400°C y (h) a 600°C. Imágenes obtenidas por SEM (*Scanning Electron Microscopy*)[40].

En cuanto a propiedades mecánicas y elásticas, muchas técnicas han sido empleadas en el estudio de módulos de elasticidad de nanoalambres de ZnO. Entre ellas destacan la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), AFM por resonancia de contacto, nanoindentación, pruebas basadas en sistemas electromecánicos (MEMS), etc.[61] De todas estas técnicas, la conclusión a la que se llega es que son útiles en una infinidad de sistemas como en *cantilevers*, en dispositivos de altas energías y en resonadores. Así como el empleo de estos sistemas en conversión de energía mecánica a eléctrica en dispositivos que requieren pequeñas cantidades de energía en intervalos muy cortos[57]. Debido a lo antes expuesto, puede notarse que el campo de aplicación de este par metal/semiconductor (Au/ZnO) tiene múltiples y muy diversas posibilidades.

2.1.5. Métodos de síntesis que involucran catalizadores

Existen numerosos métodos de síntesis y crecimiento selectivo de nanoalambres semiconductores inorgánicos a mediana y gran escala. De forma general pueden dividirse en dos vertientes: los métodos electroquímicos[53][62] y los métodos que involucran transporte de material a través

de centros de nucleación que fungen como catalizadores. En este caso nos interesan en particular las técnicas que involucran catalizadores inorgánicos en el crecimiento de los nanoalambres; ejemplos de ellas son la deposición tanto química como física de vapor[63], deposición química en baño[64] y técnicas que involucran la coexistencia simultánea de fases, por ejemplo como la vapor-sólido-sólido, vapor-sólido y la mayormente empleada vapor-líquido-sólido (VLS *Vapour-Liquid-Solid*)[65][66]. Es de particular interés tanto teórico como experimental usar métodos que involucran la coexistencia de fases (VLS por ejemplo)[67]. Típicamente estas técnicas se llevan a cabo dentro de una cámara cerrada en ambiente gaseoso que puede ser inerte o bien rico en oxígeno; inicialmente se requiere que todas las especies estén en fase vapor. Este vapor se obtiene mediante evaporación o por reducción química, posteriormente las especies son transferidas y condensadas sobre un sustrato sólido, comúnmente se emplea Si [001] para nanoalambres de ZnO[68] cuya estructura es completamente uniforme y direccional. El intervalo de temperaturas empleado se encuentra entre los 500 °C y los 1500 °C[65][69]

Dentro de estos procesos se utilizan metales de transición que facilitan y permiten el crecimiento unidireccional del material semiconductor. Los metales empleados como catalizadores en la técnica VLS son Au, Cu, Ni, Sn, etc. Los reactivos en fase vapor interactúan con el metal, habitualmente se les encuentra como nanogotas, facilitando el crecimiento unidireccional del nanomaterial. El catalizador influye tanto en el radio como en la longitud que tendrá la nanoestructura sintetizada. Uno de los logros más sobresalientes en la síntesis de nanoalambres de ZnO ha sido el de Chu, et al., [70] quienes lograron obtener mediante la técnica VLS sobre un sustrato de Si (001) nanoalambres de ZnO bien alineados en dirección [0001], las condiciones empleadas en su tratamiento fueron presiones entre los 0.75 a 3 torr y temperaturas de 700 °C a 750 °C, no obstante es común que las técnicas sobrepasen los 900 °C.

El origen de las técnicas que involucran la fase vapor (VLS, VSS, VS, etc.) se remonta al trabajo de Wagner y Ellis (1964) para sintetizar *vibrisas*¹³ de Si en presencia de nanopartículas de Au[71]. Los diámetros de dichas estructuras oscilaban entre los 3 micrómetros y los 0.5 milímetros. Como consecuencia de este logro se da por sentado el empleo de métodos en fase vapor con catalizador para la síntesis de semiconductores inorgánicos. En estos procesos se aprovechan los equilibrios de Gibbs-Thomson para el crecimiento de materiales sólidos en un equilibrio meta-estable con la fase líquida. Dado que el sólido que se va formando, éste se encuentra en una cantidad mínima y por lo tanto tenderá a acumularse, de tal forma que progresivamente se forme un cúmulo sólido dentro de la fase líquida[72]. La fase líquida funciona como un centro de nucleación del material,

¹³Vibrisa: f. pl. Zool. Pelos rígidos más o menos largos que actúan como receptores táctiles, propios de gran número de mamíferos y que aparecen, aislados o formando grupos, en distintas partes de la cabeza y de los miembros, especialmente sobre los labios; p. ej., los bigotes del gato. Fuente. DRAE.

ésta ayuda a la difusión del vapor con el que se esté formando el material, jugando el papel de un catalizador, pues teóricamente no influye en el proceso de crecimiento del material pero sí lo facilita[65]. Este proceso se ilustra en la figura 2.6.

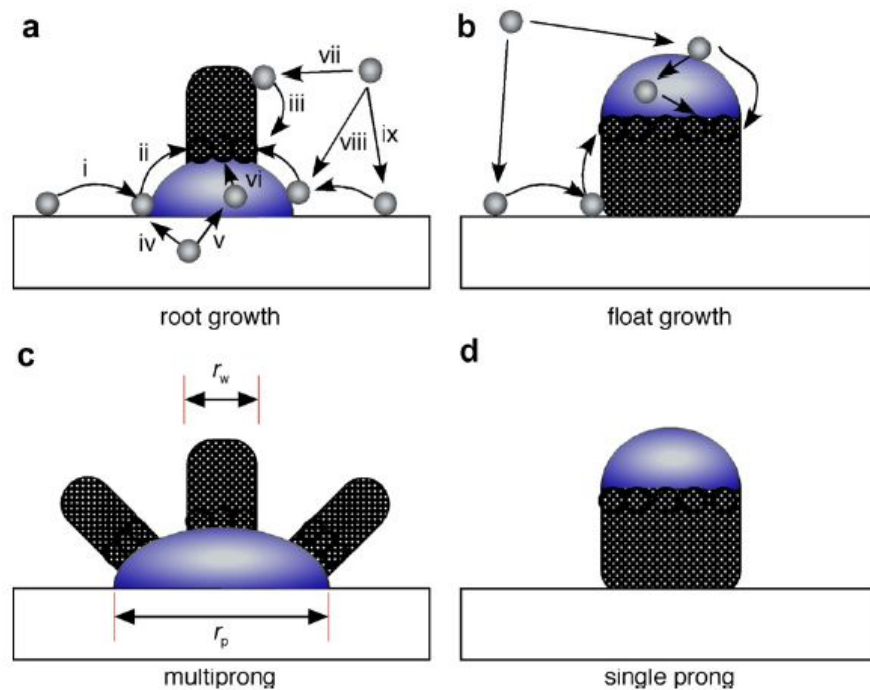


Figura 2.6: Esquema de la técnica de síntesis de nanoalambres VLS, a) el nanoalambre crece por encima del catalizador, b) el nanoalambre crece por debajo del catalizador, c) crecimiento múltiple de nanoalambres sobre la gota, d) esquema convencional del crecimiento VLS[69].

Existen numerosas variantes entre las técnicas vapor-líquido-sólido (VLS) en las cuales el crecimiento del nanoalambre se lleva a cabo tanto por encima como por debajo del centro de nucleación. Vale la pena mencionar que el Au ha sido uno de los metales más usados como catalizador en la síntesis de nanoalambres de ZnO. En 2006 Li. Y., et al., [65] emplearon por primera vez al oro en el crecimiento nanoalambres de ZnO. Una de las razones fundamentales por las que se empezó a emplear el Au es su baja reactividad y la casi nula afinidad hacia el oxígeno, por lo cual es un material ideal en la síntesis de óxidos semiconductores. Para mostrar la relevancia del Au en la síntesis de nanoalambres, en la figura 2.9 puede apreciarse el empleo de Au como catalizador en diversas técnicas de empleadas en ciencia de materiales.

Uno de los resultados más relevantes en el tema es el que reportan Brewster. M., et al., [73] quienes han estudiado el efecto que tiene el Au durante la síntesis de nanoalambres de ZnO. Primeramente, han verificado que el metal favorece y agiliza el crecimiento del nanoalambre en comparación con los métodos que no utilizan catalizador. La rapidez de crecimiento con Au es aproximadamente 14 veces mayor que en los otros métodos, además de favorecer un crecimiento

uniforme. Esto tiene efectos en la disminución de la presión de vapor de O y por lo tanto el nanoalambre tiende a perder O y enriquecerse de Au.

NW material	Source	Metal catalyst	Growth process ^[a]
Si	SiCl ₄	Au	CVD
Si	SiCl ₄	Au, Ag, Cu, Pt	CVD
Si, Ge	SiH ₄ , GeH ₄	Au	CVD
Si	SiH ₄	Au	CVD
Si, Ge		Fe, Si/Fe, Ge/Fe	PLD
Si	Si ₂ H ₆	Au	CBE
GaAs	GaAs/Au	Au	PLD
InP	InP/Au	Au	PLD
CdSe	CdSe/Au	Au	PLD
Si	Si	Ga	microwave plasma
GaAs	Et ₃ Ga, Bu ₃ As	Au	CBE
ZnO	ZnO, C	Au	evaporation
Si	Si	Au	MBE
Si	SiO	Au	evaporation
Si	silyl radicals	Ga	microwave plasma etching
Si	SiH ₄ or SiH ₂ Cl ₂	Ti	CVD
GaAs/GaP	GaAs/GaP	Au	PLD
GaAs/InAs	Me ₃ Ga, Bu ₃ As, Me ₃ In	Au	CBE
Si/SiGe	SiCl ₄	Au	Si: CVD; Ge: PLD

[a] PLD: pulsed laser deposition; CBE: chemical beam epitaxy.

Figura 2.7: Diferentes combinaciones nanomaterial/metal empleadas en distintas técnicas de síntesis, es de notar que el Au se emplea en más del 80 % de las técnicas.[75].

En dicho trabajo se reitera la influencia del Au en el excitón del nanoalambre de ZnO el cual puede ser alterado por su presencia ya sea por transferencia de electrones en el nivel de Fermi o bien mediante la resonancia del plasmón de superficie. Se concluye que el Au no actúa de manera tradicional en la técnica VLS, sino como un captor eficaz de sitios de Zn en fase vapor, obligando a la formación de aductos Zn-Au que pueden depositarse en la superficie del nanoalambre. Sin embargo, el aporte más significativo del trabajo es la correlación entre la intensidad del espectro UV con la presencia de nanopartículas de Au, lo que pone en evidencia la relación entre la emisión óptica a nanoescala del ZnO y la transferencia electrónica, pues se aprecia una reducción en la intensidad UV (~ 380 nm figura 2.8 *izq, centro*) al sintetizar nanoalambres tipo ZnO con Au mediante el mecanismo VLS apoyado por Au con respecto a los nanoalambres de ZnO puros. De acuerdo con este resultado, el crecimiento de nanoalambres asistido por Au resultaría la técnica preferida si se requiriese luminiscencia reducida o bien grandes velocidades de crecimiento, contradiciendo hasta cierto punto los trabajos donde se atribuye al Au un enriquecimiento en la intensidad en esta región del espectro. No obstante Ito. D., et al., [74] encuentran un enriquecimiento significativo alrededor de los 400-490 nm (figura 2.10 *izq, superior*) en los nanoalambres crecidos con la técnica VLS y que contienen en su interior algunos cuantos átomos de Au cuya aplicación tendría lugar en sensores y dispositivos emisores de luz.

Como puede notarse, existe controversia alrededor del efecto del Au en la síntesis de nanoalambres y las propiedades que se le atribuyen a los mismos. Esto demuestra que aún se requieren más estudios tanto teóricos como experimentales para entender la influencia del Au en las propiedades de los nanoalambres, ya sea al doparlos intencionalmente con Au o bien cuando el Au tenga una presencia ínfima causada por el método de síntesis. Recientemente se ha encontrado que el Au tiende a acumularse en la superficie de los nanoalambres tal como lo muestra la figura 2.10, en donde se puede apreciar al Au a lo largo del nanoalambre formando lo que podría ser un “hilo” sobre el nanoalambre. Este comportamiento también se ha visto en sistemas de Si[77] y Ge[78] dando pie a la posible intrusión de nanohilos de Au a lo largo de la estructura de ZnO[58][59][74][79].

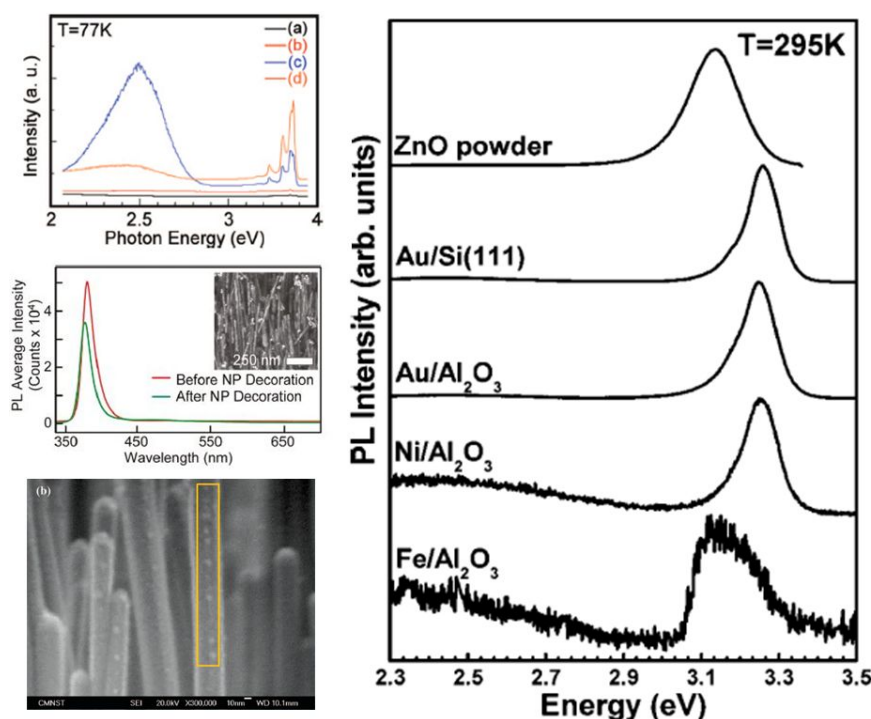


Figura 2.8: *izq, superior*. Espectro de PL (*Fotoluminiscencia*) obtenido por Ito. D. [74] de nanoalambres de ZnO sintetizados con cuatro tipos de catalizadores, entre ellos el Au; *izq, centro*. Espectro de PL obtenido por Brewster. M [73]; *izq, inferior*. Nanoalambres de ZnO sintetizados por la técnica VLS en donde se aprecia el Au sobre la superficie de la nanoestructura [58]; *der*. Espectros de PL obtenidos a partir de nanoalambres de ZnO sintetizados con diferentes catalizadores[76].

2.1.6. Equilibrio de fases y cinética de nanoalambres

Esta sección tiene como objetivo mostrar los factores que influyen en el crecimiento de los nanoalambres con técnicas que involucran centros de nucleación, en particular la técnica VLS. Hejazi, S. R., et al.[72] han encontrado que la rapidez de crecimiento de nanoestructuras de ZnO

es inversamente proporcional al radio del nanoalambre, donde el efecto Gibbs-Thomson¹⁴ juega un papel importante. Reportan que este efecto es muy grande para radios inferiores a 20 nm y tiende a cero cuando el radio supera los 120 nm. De acuerdo con esto, nanoalambres con radio inferior a 20 nm no existirían sino que espontáneamente cambiarían a fase líquida.

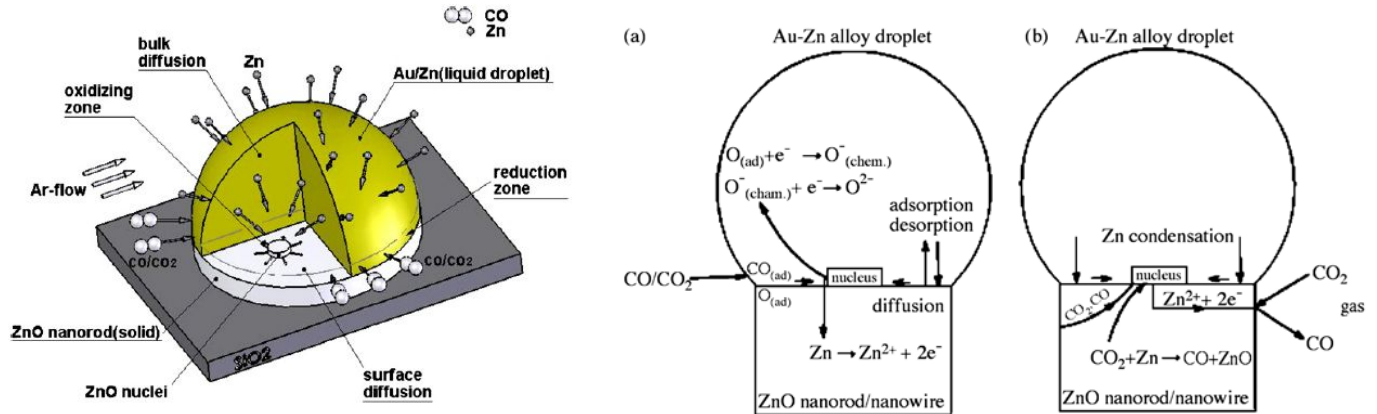


Figura 2.9: Modelo de crecimiento de nanoalambres dentro de la nanogota de Au, *izq.* Difusión a través del Au empleando como reactivos Zn y CO, *der.* Posibles reacciones químicas llevadas a cabo durante el crecimiento [81].

Esta descripción es apoyada por Rackauskas, S., et al., [80] obteniéndose una temperatura ideal de crecimiento de 803 K. En conclusión, la rapidez de crecimiento a lo largo de la dirección deseada de acuerdo a la técnica y por ende la formación preferencial del nanoalambre será inversamente proporcional al radio. En cuanto al mecanismo de reacción dentro de la nanogota de Au, no está bien determinado ni tampoco puede describirse uniformemente para la técnica pues en muchos casos se emplean como reactivos Zn en fase amorfa dentro de una atmósfera rica en O₂ o en CO₂, pero algunos emplean vapor de ZnO en atmósfera inerte (Ar o N₂), no obstante el producto siempre es el mismo: nanoalambres hexagonales de Zn_nO_n. La difusión de los reactivos es mediada por la nanogota de catalizador sostenida sobre un sustrato que habitualmente contiene la misma composición que la nanoestructura (ZnO) lo cual favorece la obtención de este material[81].

2.2. Estado sólido y propiedades electrónicas

Dentro de la física, la fisicoquímica, la química y todas sus variantes (electrónica, ciencia de materiales) son de gran uso los conceptos de estado sólido pues con ellos se puede explicar el comportamiento de materiales así como predecirlo y modificarlo a conveniencia.

¹⁴Al efecto Gibbs-Thomson se le atribuyen la formación de nanocristales que se encuentran en equilibrio termodinámico con su mismo líquido ($G_l = G_s$) a una temperatura menor que la de los cristales.

2.2.1. Cristales

El arreglo que presentan los átomos en estado sólido puede ser amorfo o cristalino. Un *crystal*¹⁵ está construido por la repetición infinita en tres dimensiones de grupos de átomos idénticos o alternados, a cada grupo se le denomina *base*. El conjunto de puntos topológicamente distintos que forman la base se denomina *mallá*, que en tres dimensiones puede definirse como un conjunto de vectores de traslación $\vec{\mathbf{a}} = \{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ tales que el arreglo atómico en el cristal se puede representar periódicamente definiendo al punto \mathbf{r} visto a partir del origen situado en \mathbf{r}' trasladado por un múltiplo de $\vec{\mathbf{a}}$

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{a}} &= \{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\} \\ \mathbf{r} &= \mathbf{r}' + \vec{\mathbf{a}} \\ \mathbf{r} &= \mathbf{r}' + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3\end{aligned}\tag{2.1}$$

donde u_1, u_2, u_3 son enteros arbitrarios. El conjunto de elementos $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots\}$ con sus respectivos u_1, u_2, u_3 define la totalidad de la mallá. A la mallá se le denomina estructura *primitiva* si y sólo si dos puntos cualesquiera trasladados por \mathbf{r}' cumplen con la ecuación 2.1. El volumen de la mallá está definido por $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ el cual puede servir como bloque de construcción y repetición del cristal. La *base* son los átomos o conjunto de átomos que se asocian a la mallá y se puede definir una vez que se han elegido los ejes del sistema. Cualquier base dentro de un cristal se localiza en sitios topológicamente equivalentes y es idéntica en composición, arreglo y orientación. La posición de un átomo j de la base con relación al punto de la celda asociado es

$$\mathbf{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3\tag{2.2}$$

En la figura 2.10 se puede visualizar el sentido espacial que tiene la representación de los átomos que conforman a la base junto con la red definida en el espacio \mathbb{R}_3 formada por el conjunto de puntos $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots\}$ de la celda primitiva. Al paralelepípedo definido por los ejes primitivos $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ se le denomina *celda primitiva* la cual contiene sólo un punto de la mallá[82].

En tres dimensiones, los grupos de simetría puntuales posibles en un cristal requieren 14 tipos diferentes de celdas las cuales se enlistan en la tabla 2.1. La celda general se denomina *triclínica*, de la cual se derivan las otras trece variantes que se agrupan en grupos de siete: triclínico, monoclínico, ortorómbico, hexagonal, tetragonal, cúbico y trigonal. Generalmente, cualquier conjunto de vec-

¹⁵ *Crystal* del lat. *crystallus* y éste del gr. *κρύσταλλος*, *κρύος* = *frío* y *σταγόνα* = *gota* m. Sólido cuyos átomos y/o moléculas están regular y repetidamente distribuidos en el espacio. Fuente: DRAE.

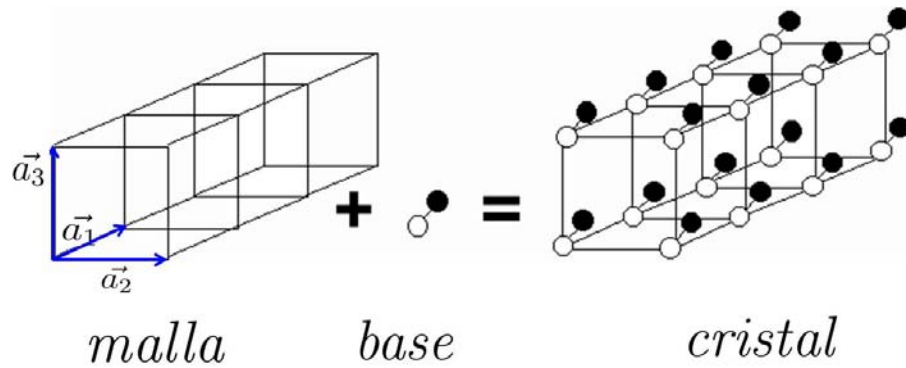


Figura 2.10: Construcción de un cristal a partir de una malla y una base.

tores *linealmente independientes*¹⁶ puede ser empleado como base para un espacio tridimensional, sin embargo, es conveniente que coincidan con el cristal para después poder aplicar operaciones de traslación sobre los mismos.

A estos 14 grupos se les denomina las catorce celdas de Bravais¹⁷, debido a que sobre cada punto de la malla los átomos que forman la base pueden ser diferentes, esto da origen a 230 estructuras cristalinas distintas, todas fundamentadas en las 14 celdas. De aquí nace el concepto de *celda unitaria* como la subdivisión de la red cristalina que sigue conservando las características del bulto. La celda unitaria se encuentra definida a partir de los *parámetros de red*, longitudes y ángulos internos que conforman la celda. En la tabla 2.1 se muestran los respectivos parámetros de red de los siete sistemas cristalinos.

Dentro de la celda es necesario ubicar los sitios donde se localicen los átomos mediante la construcción de un sistema de coordenadas dextrógiro $\{\mathbf{n}_i\} = \{a_1, a_2, a_3, \dots, a_n\}$. La distancia entre los átomos respectivos se determina mediante el desplazamiento del conjunto de coordenadas $\{\mathbf{n}_i\}$ a lo largo de los ejes en el cristal hacia otro punto en la malla, esta medición se hace contando el número de veces que se repiten los parámetros de red conforme se avanza a lo largo del cristal.

2.2.2. Índices de Miller-Bravais

Para expresar las direcciones en la celda unitaria se emplean los *índices de Miller*, que son una forma abreviada de expresar el conjunto de vectores que se asocian a un punto dado en la red a partir de otro punto que fungirá como origen. El procedimiento para determinar los índices de Miller es el siguiente: empleando el sistema dextrógiro, se determinan las coordenadas de los puntos

¹⁶Un conjunto de n vectores $\{\vec{x}_i\}$ es *linealmente independiente* si cumple $\sum_{i=1}^n A_i \vec{x}_i = \vec{0} \iff A_i = 0 \forall i$

¹⁷Una celda o red de Bravais es una disposición de puntos con posición definida pero que no tienen magnitud ni forma.

Tabla 2.1: Los 14 tipos de celdas tridimensionales o *redes de Bravais*

Sistema	Número de mallas	Restricciones en los ejes y ángulos que la forman
Triclínico	1	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$
Monoclínico	2	$\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$ $a \neq b \neq c$
Ortorrómico	4	$\alpha = \beta = \gamma = 90$ $a \neq b \neq c$
Tetragonal	2	$\alpha = \beta = \gamma = 90$ $a = b \neq c$
Cúbico	3	$\alpha = \beta = \gamma = 90$ $a = b = c$
Trigonal	1	$\alpha = \beta = \gamma < 120 \neq 90$ $a = b = c$
Hexagonal	1	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$ $a = b \neq c$

en cuestión y se hace la diferencia entre el punto y el respectivo origen; si existiesen fracciones, éstas se reducen a los mínimos enteros más próximos; finalmente se encierran los números entre corchetes, si hubiese un número negativo, el signo se intercambia por una barra sobre el número. En el caso de la obtención de planos en vez de puntos el procedimiento varía pues se deben tomar los puntos por donde los planos intersectan a los ejes y de estos tomar sus recíprocos, a partir de los recíprocos se continúa con el procedimiento anterior, no obstante los números en este caso se encierran entre paréntesis [83].

Habitualmente los índices de Miller se denotan a partir de los términos h, k, l o $[hkl]$ que formalmente representan los vectores unitarios en el espacio recíproco (lo cual se explicará en la sección 2.2.3). El sistema hexagonal compacto se describe mediante cuatro ejes coordenados $\{a_1, a_2, a_3, c\}$ dando origen a cuatro índices denotados como *índices de Miller-Bravais* $[hkil]$ tal como se puede apreciar en la figura 2.11. El sistema de coordenadas hexagonal se construye a partir de una combinación lineal sobre los ejes cartesianos $\{x, y, z\}$ y se puede expresar como una suma de múltiplos de los h, k, l .

Para determinar los índices de Miller- Bravais se emplea una transformación lineal con la finalidad de lograr la representación $[h', k', l'] \rightarrow [hkil]$

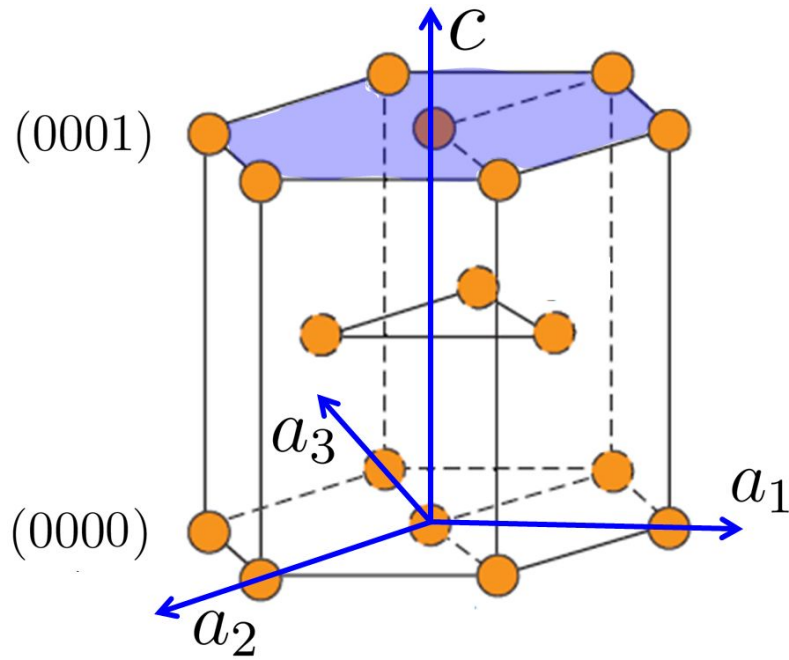


Figura 2.11: Sistemas de coordenadas de la celda hexagonal[84], el plano (0001) se encuentra sombreado en azul.

$$\left. \begin{aligned} h &= \frac{1}{3}(2h' - k') \\ k &= \frac{1}{3}(2k' - h') \\ i &= -\frac{1}{3}(h' + k') \\ l &= l' \end{aligned} \right\} \rightarrow [hkil] \quad (2.3)$$

2.2.3. Espacio recíproco y zonas de Brillouin

La condición de periodicidad de un cristal conlleva a que éste sea invariante ante operaciones de traslación lo cual implica que la descripción electrónica (propriadamente la densidad electrónica, n) dentro de dicho sistema dependa de la posición \mathbf{r} con periodos a_1, a_2, a_3 en dirección de los tres ejes cristalinos. Es decir, al aplicar un operador de simetría \hat{T} sobre $n(\mathbf{r})$ se obtiene una descripción matemática equivalente a la del punto de partida con k periodos de desplazamiento a partir del origen:

$$\hat{T}n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

El cumplimiento de esta condición motiva al empleo de funciones de Fourier como descriptores de $n(\mathbf{r})$, es conveniente expresar de forma exponencial la función de Fourier con periodo a :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_p n_p e^{i(2\pi \mathbf{r} p/a)} \quad (2.5)$$

donde $p \in \mathbb{Z}$ y debido a que $e^{i(2\pi p/a)} \in \mathbb{I}$, implica que $n_p \in \mathbb{C}$, $k = 2\pi/a$. Donde se tendrá a los parámetros de red a_i generando al vector $\tilde{\mathbf{k}} = 2\pi(p_1/a_1 \hat{i} + p_2/a_2 \hat{j} + p_3/a_3 \hat{k})$. La definición de todos los puntos de la red da origen al conjunto de vectores $\mathbf{G} = \{\tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2, \tilde{\mathbf{k}}_3\}$ tales que

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} \quad (2.6)$$

$n(\mathbf{r})$ es invariante ante cualquier traslación \mathbf{T} lo cual hace que el cristal sea invariante y perfectamente periódico. El conjunto de vectores \mathbf{G} de la suma de Fourier $\sum_{n_{\mathbf{G}}} \exp i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ define a la *red recíproca* o red de Fourier, el producto punto $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}$ es adimensional, por lo que las unidades de los vectores en la red recíproca serán inversamente proporcionales a la longitud r^{-1} (esto se verifica al haber definido con anterioridad a $|\tilde{\mathbf{k}}| = 2\pi/|a|$ donde a es el parámetro de red). Es importante resaltar que todo cristal tiene dos redes asociadas: la real y la recíproca, el espectro de rayos X de la estructura cristalina es un mapa de la red recíproca.

Para encontrar a este conjunto de vectores es conveniente definirlos a partir de los parámetros o vectores de red de la celda primitiva $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$, se define un conjunto de vectores primitivos $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3\}$ en el espacio de Fourier que cumplan con la condición de ortogonalidad con la celda primitiva

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \forall i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases} \quad (2.7)$$

donde los parámetros de red son vectores no coplanares y forman un sistema dextrógiro al igual que $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Realizando una traslación de los vectores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, ocurre la misma operación en los vectores $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$. Estos vectores son los vectores canónicos del conjunto \mathbf{G} , tal que se puede expresar de la siguiente forma:

$$\mathbf{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (2.8)$$

donde m_1, m_2, m_3 son escalares, por lo tanto:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.9)$$

$\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ es el volumen de la celda. El conjunto de vectores \mathbf{G} de la red recíproca determina las posibles reflexiones de los rayos X, es decir $\mathbf{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, por tanto la distancia entre planos $d(hkl)$ será $2\pi/|\mathbf{G}|$, de esta forma se puede llegar a las siguientes expresiones:

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{r} = h, \quad \vec{b}_2 \cdot \vec{r} = k, \quad \vec{b}_3 \cdot \vec{r} = l \quad (2.10)$$

A estas ecuaciones se le llama *ecuaciones de Von Laue*, dichas ecuaciones poseen un origen geométrico en la red del cristal, teniendo en cuenta que la difracción de los rayos es constructiva en todos los puntos de la base separados por una distancia que es igual a la amplitud de la dispersión $\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}'$. Cuando $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$ o bien $\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}'$, mediante tratamiento algebraico puede verificarse que $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$ que sirve como condición para definir la *zona de Brillouin*.

La zona de Brillouin se define como una celda primitiva de Wigner-Seitz en la red recíproca, la celda de Wigner-Seitz contiene el volumen mínimo existente entre planos dentro de la celda recíproca. Para ello es necesario fijar un punto de la malla a partir del cual se generan los vectores hacia los primeros puntos vecinos, de cada uno de los vectores anteriores se generan las respectivas mediatrices, la intersección de las mediatrices delimita la *primera zona de Brillouin* tal como se aprecia en la figura 2.12.

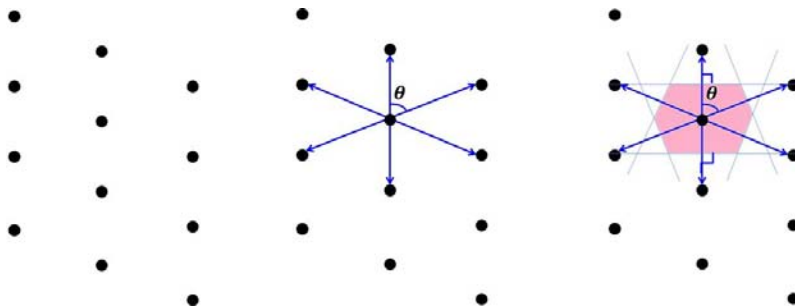


Figura 2.12: Construcción de la primera zona de Brillouin a partir de los puntos de una red oblicua.

La primera zona de Brillouin contiene a la totalidad de vectores \mathbf{k} posible en el cristal. Cabe resaltar que el conjunto de planos perpendiculares que bisectan a los vectores de la red recíproca tienen importancia en teoría de propagación de ondas, pues una onda cuyo vector termine en alguno de estos planos presentará difracción de rayos X constructiva. La construcción se lleva a cabo mediante la traslación equidistante a lo largo de los ejes de los vectores primitivos. Para el

caso de la celda hexagonal, se toman tres ejes a_1, a_2, a_3 pues facilitan la descripción.

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} ; \vec{a}_2 = a\hat{y} ; \vec{a}_3 = a\hat{z} \quad (2.11)$$

donde $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ son vectores unitarios ortogonales. Los planos que forman las mediatrices se encuentran separados por un factor $2n\pi/a$, por lo tanto los límites de la primera zona de Brillouin son $[-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}]$. Para el caso tridimensional, los vectores que definen la red recíproca tridimensional se llaman puntos de alta simetría que pueden obtenerse definiendo todos los puntos no equivalentes dentro de la red, estos vectores determinarán las direcciones de los vectores primitivos y por lo tanto los planos de la primera zona de Brillouin. En la figura 2.13 se muestra la primera zona de Brillouin para una celda hexagonal en 2D obtenida mediante el método descrito en esta sección. Su equivalente tridimensional requiere pasos adicionales, el primero de ellos es la definición de los puntos de alta simetría los cuales son diferentes para cada malla, no obstante el origen siempre se sitúa en el punto Γ .

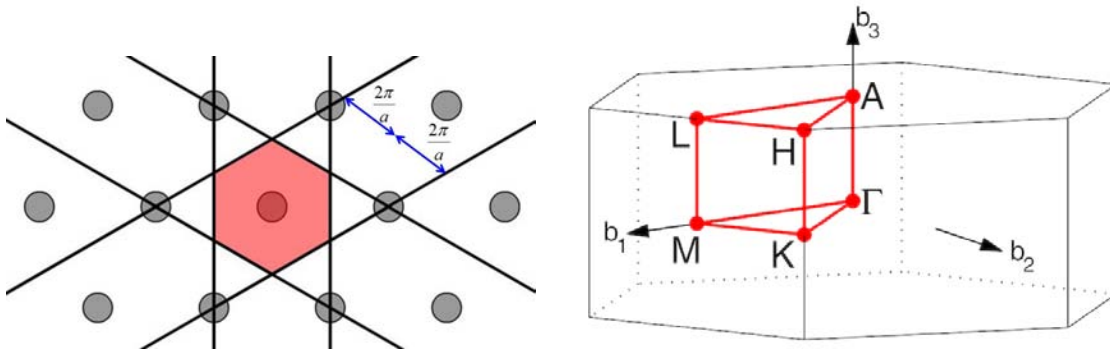


Figura 2.13: *Izq.* Construcción de la primera zona de Brillouin para una celda hexagonal 2D, *der.* Puntos de alta simetría en la celda hexagonal, en este caso se emplean tres ejes de simetría.

Los puntos de alta simetría se expresan con letras griegas mayúsculas, tomando como origen al punto $\Gamma = (000)$, el punto A se localiza en el punto $(00\frac{1}{2})$, L en $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, M en $(\frac{1}{2}00)$, K y H en $(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$ y $(\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2})$ respectivamente.

2.2.4. Electrones en materiales

El tratamiento de electrones en metales se ha desarrollado a partir de la premisa de que los electrones causantes de la conducción eléctrica no se encuentran amarrados a los núcleos atómicos y a las corazas respectivas.[86]. La ecuación que describe el movimiento de un electrón libre en tres dimensiones se expresa como la suma de la energía cinética y potencial a los que llamaremos

observables físicos. Haciendo referencia al segundo postulado de la mecánica cuántica ¹⁸, es posible asociar a los observables involucrados un operador hermítico. La hermiticidad de un operador asegura que siempre obtendremos números reales al calcular un observable.[88]:

$$\hat{H}(x, y, z) = \frac{1}{2\mu}\hat{p}^2(x, y, z) + \hat{V}(x, y, z) \quad (2.12)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano del sistema cuyos eigenvalores son la energía de los estados i , \hat{p} es el operador de momento lineal asociado a la energía cinética del sistema mientras que $\hat{V}(x, y, z)$ es el operador de energía potencial que es igual a cero al tratarse de electrones libres, μ es la masa reducida de los electrones. Apoyándose de este postulado y del cuarto ¹⁹ es posible obtener los valores esperados del observable.[89].

El comportamiento cuántico de los electrones libres (dualidad onda - partícula) permite la asignación de una función de onda $\Psi(x, t)$. Dicha función para un electrón libre puede escribirse como la ecuación de una onda viajera:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\tilde{\mathbf{k}}\cdot\tilde{\mathbf{r}}-\omega t+\phi)} \quad (2.13)$$

A partir de la ecuaciones 2.12 y 2.13, se pueden obtener expresiones para la energía y el momento lineal cuantizados tales que $E = \hbar\omega$ y $p = \hbar k$ donde h es la constante de Planck y $\hbar = h/2\pi$, ω es la frecuencia angular que se relaciona con la frecuencia lineal (ν) mediante $\omega = 2\pi\nu$. Una forma de encontrar la relación entre los operadores y sus respectivos observables es derivando parcialmente la función de onda 2.13 con respecto a la posición y el tiempo suponiendo que el movimiento es unidimensional y multiplicando la expresión por \hbar :

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x, t) = E\Psi(x, t) \quad (2.14)$$

$$-i\hbar\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x, t) = p^2\Psi(x, t) \quad (2.15)$$

¹⁸ "El estado puro observable de un sistema cuántico \mathbf{A} se encuentra caracterizado por un operador lineal auto-hermítico \hat{A} , el conjunto de eigenvalores o valores propios $\{a_i\}$ de \mathbf{A} recibe el nombre de espectro y sus correspondientes autovectores $\{|a_i\rangle\}$, exactos o aproximados, definen una base, por lo tanto, los únicos resultados posibles de la medición son los eigenvalores del operador \hat{A} ." Se puede reducir matemáticamente a $\forall \mathcal{A} \exists \{a_i\} \cdot \ni \cdot \hat{A}_i|a_1\rangle = \mathbf{A}|a_1\rangle$ [87]

¹⁹ "Dado un operador hermítico \hat{A} y un conjunto de sistemas idénticos caracterizados por Ψ que no es eigenfunción de \hat{A} , una serie de mediciones de la propiedad correspondiente a \hat{A} sobre diferentes miembros del conjunto no dará el mismo resultado. En lugar de esto se obtendrá una distribución de resultados o valor de expectación, el promedio de los cuales será $\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \Psi_s | \hat{A} | \Psi_s \rangle}{\langle \Psi_s | \Psi_s \rangle}$ "[88]

De manera simplificada, hemos obtenido el operador correspondiente a la energía y el momento lineal. Empleando estas ecuaciones, se puede definir al operador hamiltoniano cuyo eigenvalor es la energía:

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t) = E\Psi(x,t) \quad (2.16)$$

La obtención de la ecuación 2.16 representa una manera simple y sencilla de obtener la *ecuación de Schrödinger* no obstante, la ecuación de Schrödinger es por sí sola es el quinto postulado de la mecánica cuántica, y por lo tanto no tiene una derivación matemática. Expresando a $\Psi(x,t)$ como un producto de dos funciones: $\psi(x)$ y $f(t)$ es posible trabajar solamente con la parte espacial de la función, cuya forma es del tipo $\psi(x) = Ae^{i\frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}x}$. Dado que r está definida en el espacio real, para nuestros fines resulta conveniente hacer el cambio de variable al espacio recíproco $r = k(\vec{r})$, obteniendo la siguiente expresión para la energía:

$$E(k(\vec{r})) = \frac{\hbar^2 k(\vec{r})^2}{2\mu} \quad (2.17)$$

Que corresponde a la energía de un electrón libre en un metal. Definiendo un volumen $\Omega = 4\pi|k(\vec{r})|^3/3$ en el espacio recíproco y recordando que $|k(\vec{r})|^3 = 2\pi/a^3$, donde a^3 es el volumen de la celda, dado que el volumen es homogéneo, se cumple la relación:

$$\frac{N_i}{\Omega_i} = \frac{N}{\Omega} = \rho \quad (2.18)$$

donde N es el número de electrones encerrado dentro de un volumen Ω , ρ es la densidad electrónica contenida en Ω , cuando hay dos electrones en el estado Ω_i se tiene $2/\Omega_2 = N/\Omega$. N se puede relacionar con $|k(\vec{r})|$ mediante:

$$N = \frac{k(\vec{r})^3 a^3}{2\pi^2} \quad (2.19)$$

Por lo tanto, la densidad electrónica total se expresa como:

$$n = \frac{N}{a^3} = \frac{k(\vec{r})^3}{2\pi^2} = \frac{N_A \rho_m}{M} \quad (2.20)$$

Cuando el cálculo se realiza tomando en cuenta a los N electrones totales del material, a

$k(\vec{r})$ se le denominará *vector de onda de Fermi*, mientras que la esfera de radio $|k(\vec{r})|$ se conoce como *superficie de Fermi*. El término Ω formará parte de las constantes de normalización de las funciones de onda periódicas.

Por otra parte, a diferencia de los metales, un sólido cristalino puede definirse como un agregado de átomos sometidos a un potencial periódico $V(r)$, por tanto, la función que describe a sus electrones también lo es. La condición de periodicidad exige que la función de energía potencial y por lo tanto la función de onda cumpla con esta condición al momento de establecer las condiciones a la frontera:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + a) \longrightarrow \Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r} + a, t) = \left\{ \begin{array}{l} \Psi(x + a, y, z, t) \\ \Psi(x, y + a, z, t) \\ \Psi(x, y, z + a, t) \end{array} \right\} = \Psi(x, y, z, t) \quad (2.21)$$

Matemáticamente se denominan condiciones de Born-Von Karman, esto es equivalente a decir que la función de onda dentro de un sólido se propaga a lo largo de las celdas de Bravais sin pérdida ni ganancia de energía. La función que cumple con esta condición es del tipo:

$$e^{ik \cdot r} \Rightarrow e^{ik_i 0} = e^{ik_i a} = e^{i2n\pi} = 1 \quad , i = x, y, z \quad (2.22)$$

Ahora bien, para el planteamiento del hamiltoniano es necesario recurrir a un modelo cuya función de potencial sea conocida y de la cual se obtengan resultados inmediatos y no absurdos, en este caso se recurre al modelo de la partícula confinada en un pozo cuadrado:

$$V(x) = \left\{ \begin{array}{l} cte, \quad x \leq 0 \Rightarrow \psi(x) = A_1 e^{\beta x}, \quad x \geq a \Rightarrow \psi(x) = A_4 e^{-\beta x}, \quad \beta \in \mathbb{R} \\ 0, \quad \forall x \in (0, a) \Rightarrow \psi(x) = A_2 e^{i\alpha x} + A_3 e^{-i\alpha x}, \quad \alpha \in \mathbb{R} \end{array} \right. \quad (2.23)$$

cuyo valor propio está cuantizado, restringido a un número discreto de valores enteros debido a las condiciones a la frontera[90]. Sin embargo, para sólidos, la función de potencial debe ser periódica, es decir, el potencial al que está sometido el electrón en un sólido cristalino se puede considerar como una repetición periódica del pozo de potencial pero con la condición de que en las paredes del pozo sean finitas repitiéndose a lo largo de un eje unidimensional[91]. A esta aproximación se le denomina modelo de Kronig-Penney[92]

2.2.5. Funciones de Bloch

El potencial de Kronig-Penney para un sistema monoeléctrico se ilustra en la figura 2.14.

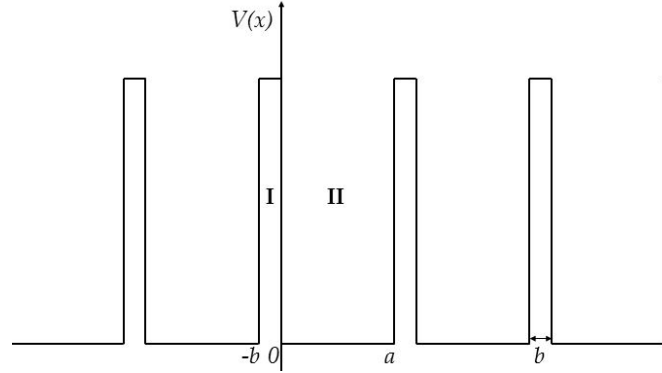


Figura 2.14: Potencial periódico de Kronig-Penney basado en la repetición de la energía potencial del pozo cuadrado unidimensional. En la región **I**, $V(x) \neq 0$. En la región **II**, $V(x) = 0$.

Aplicando el hamiltoniano, se da origen al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden.

$$\text{I} \quad \frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x) = 0, \quad \gamma = \frac{2\mu}{\hbar^2}(V(x) - E) \quad (2.24)$$

$$\text{II} \quad \frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{2\mu}{\hbar^2}E\psi(x) = 0, \quad \alpha = \frac{2\mu}{\hbar^2}E \quad (2.25)$$

Debido a que las eigenfunciones deben ser continuas y periódicas, la función debe contener una expresión periódica en el espacio de la forma:

$$\psi(x) = \psi(x + a) = u(x)e^{ikx} \quad (2.26)$$

donde $u(x)$ es una función periódica multiplicada por el factor de fase unidimensional e^{ikx} también llamado *onda plana*. Extendiendo el problema a tres dimensiones en la red cristalina, la función de onda espacial adquiere la siguiente forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Omega^{1/2} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.27)$$

A este tipo de funciones se les llama *funciones de Bloch*²⁰ que cumplen con la periodicidad mediante la condición $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + a)$ (*teorema de Bloch*[93]). La función está multiplicada por

²⁰El nombre fue acuñado en honor a Felix Bloch (1905-1983), físico teórico suizo.

$\Omega^{1/2}$ que es el factor de normalización. Sustituyendo la función de Bloch unidimensional en las ecuaciones 2.24 y 2.25 se puede llegar a la siguiente propiedad:

$$\left[\frac{\mu abV}{\hbar^2} \right] \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka) \equiv f(a) \quad (2.28)$$

donde k está mediada por el número de electrones totales en el material de la forma $2\pi n/N(a+b)$. Para mantener finito a bV , V tiene que ser grande y b muy pequeño[94], esto implica un gran potencial o paredes muy grandes de potencial y muy delgadas. Para que esto suceda, se debe cumplir:

$$\gamma^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(V - E) \therefore \gamma \approx \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}}\sqrt{V} \implies \gamma b = \sqrt{2\mu/\hbar^2}\sqrt{(bV)b} \approx 0 \quad (2.29)$$

Una representación del comportamiento de esta función se muestra en la figura 2.15. Debido a que el coseno sólo está definido entre $[-1, 1]$, en la figura 2.16 se muestran los valores permitidos para el argumento de la función (αa).

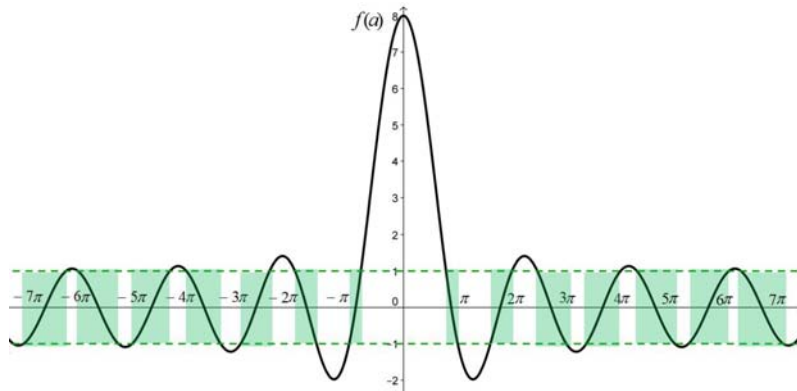


Figura 2.15: Gráfico de la ecuación 2.28, las regiones de valores permitidos entre $[-1, 1]$ se encuentran sombreadas en verde, las regiones no permitidas se denominan *gap* o brecha de energía prohibida.

2.2.6. Bandas de energía

En la figura 2.15, las regiones o bandas permitidas están sombreadas en verde, el ancho y la separación de las bandas depende directamente de la relación bV . A medida que el valor de bV (ecuación 2.28, V potencial periódico y b constante) sea más grande, las bandas serán más finas. Si bV es grande, el electrón está sometido a un gran potencial (electrón fuertemente ligado, i.e. potencial de un ion), conforme bV decrece, el ancho de las bandas aumenta y la distancia entre crestas y valles se reduce, tanto que cuando $bV \rightarrow 0$ se tendrá una línea horizontal a x tal como

en la aproximación de electrones libres. A valores de bV muy grandes, la amplitud del paquete de ondas crece tanto que en el intervalo $[-1, 1]$ no se aprecian regiones como soluciones sino valores discretos, para que esto se cumpla, se aprovecha la siguiente propiedad:

$$\frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \rightarrow 0 \iff \alpha a = n\pi \quad (2.30)$$

Sustituyendo esta condición en las funciones 2.24 y 2.25 se obtiene la expresión para la energía que la relación cumple con las condiciones de periodicidad en una dimensión:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \cdot n^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(k_x + n \frac{2\pi}{a} \right)^2 \quad (2.31)$$

Por lo tanto, para cada valor de k existe una función de E cuya evolución es cuadrática. Se tendrá un número N de soluciones que dependerá del potencial y su periodicidad en intervalos de $2n\pi/a$. Aplicado a la wurtzita por ejemplo, el valor de k corresponderá a los vectores de alta simetría, por lo tanto las bandas se definirán en intervalos de los puntos Γ, A, H, K, L y M . En la figura 2.16 se muestra la relación de dispersión de la ecuación 2.31.

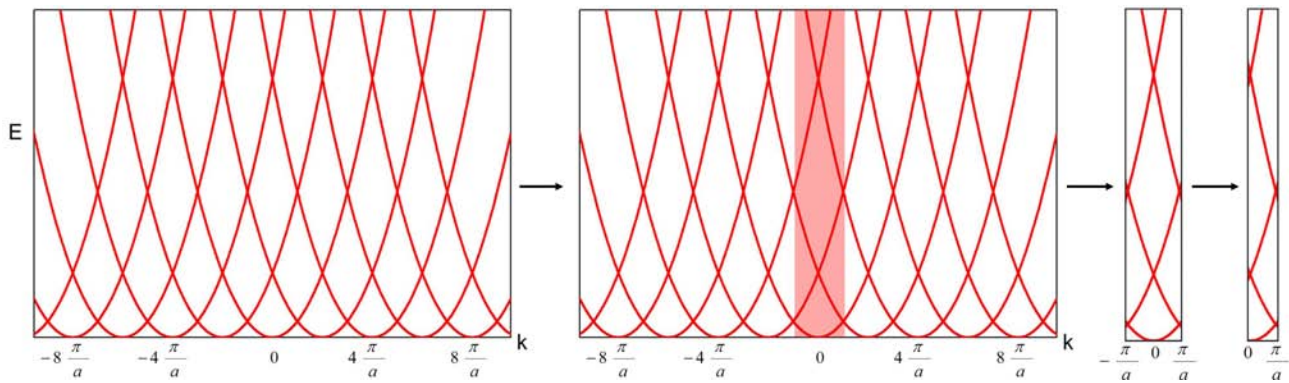


Figura 2.16: Relación de dispersión de energía para valores diferentes de n a lo largo del eje k_x (electrón libre). De izquierda a derecha se muestran las *bandas* de energía llegando a la representación mínima en el intervalo $[0, \frac{\pi}{a}]$

En el caso unidimensional, la gráfica E vs k puede expresarse de forma mínima dado que en el espacio, el potencial es periódico y por lo tanto la variación E vs k también lo es, la figura 2.16 expresa la región mínima y repetible de la energía. Cuando el electrón se encuentra ligado a un potencial periódico, el comportamiento parabólico se ve alterado y modificado de acuerdo a las singularidades entre la función $\cos(\alpha a)$ y E_k , de forma que se puede obtener el diagrama de bandas de manera semejante a la anterior, lo notable en este caso es que aparecen brechas entre

los valores de energía permitidos tal como se aprecia en la figura 2.17.

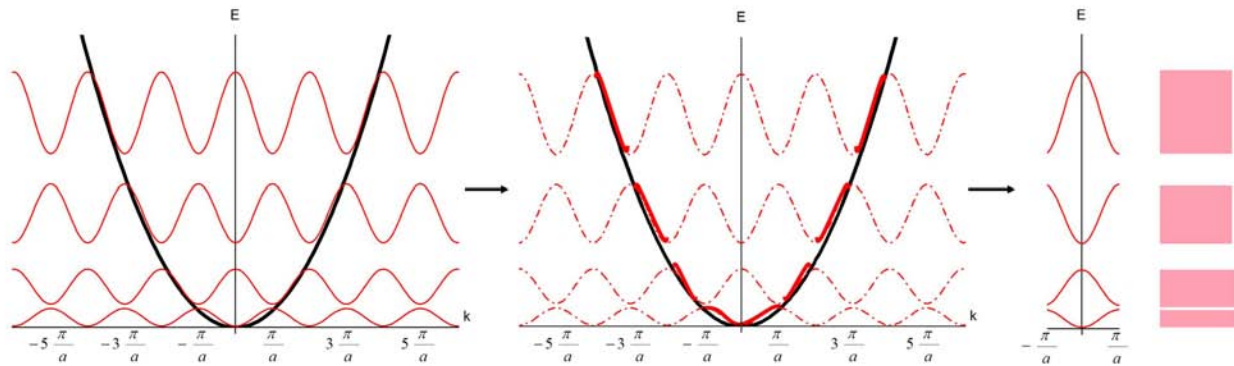


Figura 2.17: Bandas correspondientes a un electrón dentro de un potencial periódico, las singularidades de los cosenos con el potencial proporcionan los valores de energía permitidos.

2.2.7. Densidad de estados

Otro de los parámetros útiles en la descripción de las propiedades electrónicas de los materiales, adicionales a las bandas, es la densidad de estados. La densidad de estados DOS por sus siglas en inglés (*density of states*) de un sistema describe el número de estados, en cierto intervalo de energía, disponibles y permitidos para ser ocupados por electrones. Cuando los estados están por debajo de cero entonces se encontrarán ocupados por electrones, por encima de cero estarán vacíos.

La probabilidad de ocupación de estados correspondientes a ciertos niveles de energía depende de la energía cinética de los mismos, y por ende de la temperatura descrita por la *función de distribución de Fermi-Dirac*. [94]

$$F(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} + 1} \quad (2.32)$$

Si un nivel de energía se encuentra completamente ocupado por electrones, la $F(E) = 1$, para un nivel de energía desocupado $F(E) = 0$, E_F es la energía del nivel de Fermi definida como el valor máximo de energía asociado a electrones a $T=0$, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La gráfica de $F(E)$ vs T (figura 2.18) a $T = 0$ muestra que todos los niveles cuya energía es menor que E_F se encuentran completamente ocupados, mientras que los estados cuya energía sea mayor que E_F se encuentran vacíos.

Cada electrón que es excitado hacia la banda de conducción genera un hueco en la banda de valencia cuya energía se puede expresar como E_F^h , mientras que la energía del electron en la banda

de conducción se expresa como E_F^e . Para sistemas con brecha de energía prohibida, la conducción se encuentra mediada tanto por los huecos como por los electrones. Por lo tanto, el nivel de Fermi se encuentra determinado bajo la premisa de que el número de electrones es igual al número de huecos[95]. Definiendo a $g_v(E_h)$ como la densidad de huecos en la banda de valencia y a $g_c(E_e)$ como la densidad de electrones en la banda de conducción, es posible obtener la *densidad de población* para ambos conjuntos, la cual se expresa de la forma siguiente:

$$n_h = \int_0^\infty g_v(E_h)F(E_h + E_F^h)dE_h = \int_0^\infty g_c(E_e)F(E_e + E_F^e)dE_e = n_e \quad (2.33)$$

Para este caso, la función de Fermi-Dirac se expresa tanto para los huecos como para los electrones. La energía del gap se puede expresar como sigue:

$$E_F^e + E_F^h = E_g \quad (2.34)$$

La condición $n_e = n_h$ se cumple en semiconductores intrínsecos cuya definición se verá en la siguiente sección, sin embargo, es importante resaltar que en estos materiales, las magnitudes de E_F^e y E_F^h se encuentran por encima de la energía térmica correspondiente ($E_F^i \gg k_B T$, $i = e, h$). Tomando esto en consideración, la ecuación 2.36 puede aproximarse mediante la función de Maxwell-Boltzmann:

$$\begin{aligned} F(E_e + E_F^e) &\simeq e^{-(E_e + E_F^e)/k_B T} \\ F(E_h + E_F^h) &\simeq e^{-(E_h + E_F^h)/k_B T} \end{aligned} \quad (2.35)$$

donde E_h y E_e dependen del sistema particular[95]. Para el caso de partículas libres (electrones y huecos) se tiene:

$$E_i = \frac{\hbar^2 \vec{k}_i^2}{2m_i} \quad i = e, h \quad \vec{k} = \left(\frac{2\pi^2 N}{a^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.36)$$

Para calcular \vec{k} es necesario definir la geometría del sistema, el problema puede describirse para un sistema uni, bi y tridimensional de acuerdo a su geometría (punto, círculo, esfera). En tres dimensiones, $g(E)$ se obtiene mediante el cálculo de estados entre $k + dk$ correspondiente al volumen en la cáscara de radio k y espesor dk con energía comprendida entre E y $E+dE$:

$$g(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_i}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad i = e, h \quad (2.37)$$

Sustituyendo $g(E)$ en la ecuación 2.33 se obtiene la densidad de población:

$$n_i = 2 \left(\frac{m_i k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_F^i}{k_B T}} \quad (2.38)$$

El 2 al inicio se introduce teniendo en cuenta que por razones de espín, existen dos posibilidades por cada estado así definido

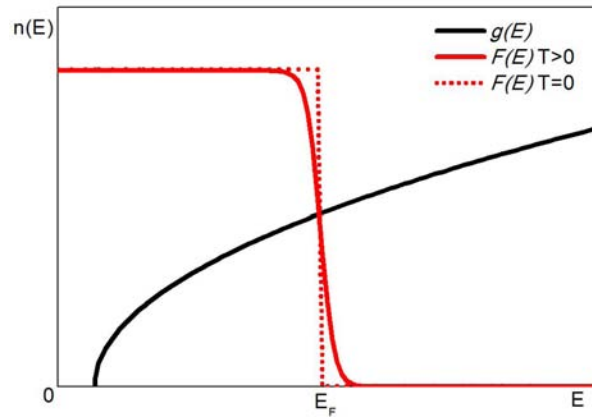


Figura 2.18: Densidad de estados para un sistema tridimensional (negro), distribución de Fermi-Dirac (rojo). Por debajo de la energía de Fermi, los estados se encuentran ocupados por electrones, por encima por huecos.

2.2.8. Materiales semiconductores

Un material semiconductor es aquel cuyo gap oscila entre los 0.3 a los 4.0 eV. Al elevar la temperatura, el número de portadores de carga en la banda de conducción aumenta. Se define como *semiconductor intrínseco* aquel material cuya estructura cristalina es prístina. En estos materiales, la fuerza motriz para que ocurra la conducción puede ser la aplicación de energía eléctrica o térmica. Los huecos que se forman en la banda de valencia al momento de la excitación electrónica contribuyen de igual manera que los electrones migrando en dirección opuesta a los electrones. Por lo tanto, el nivel de Fermi se sitúa exactamente a la mitad del gap.

En un sólido cristalino la velocidad del paquete de ondas se representa mediante la denominada velocidad de grupo, cuya relación con el momento y la energía es:

$$v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{d\omega}{dk} \quad (2.39)$$

En un medio no dispersivo, $d\omega/dk$ es igual a la velocidad de fase $v = \omega/k$. Por considerar el frente de onda es necesario hablar de la *masa efectiva* en lugar de la masa de las partículas[95]. Describiendo el movimiento de los electrones dentro del potencial periódico, el trabajo realizado en el desplazamiento unidimensional del paquete de ondas se puede obtener una expresión para la aceleración de grupo equivalente a la segunda ley de Newton de la forma:

$$a_g = \frac{F}{m} \implies m = \left[\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right) \right]^{-1} \quad (2.40)$$

Recordando que k es un vector ($\mathbf{k} = \{k_i, k_j, k_k\}$)

$$\overline{M}_{i,j}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_N}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.41)$$

La ecuación 2.41 corresponde al *tensor de masa efectiva*, los valores de la masa efectiva pueden ser positivos (electrones) o negativos (huecos). La masa efectiva depende entonces de la curvatura de la bandas de energía. Los valores máximos se obtendrán cuando las bandas presenten curvatura mínima o pendiente cercana a cero. El punto relevante es que el electrón en un potencial periódico es acelerado con respecto a la red cristalina cuando se le aplica un campo eléctrico o magnético externo como si tuviese una masa diferente. El concepto de masa efectiva es muy importante en semiconductores pues se hace evidente en las mediciones de propiedades de transporte (transiciones tipo n, p, uniones n-p, p-n) así como en fenómenos como el confinamiento cuántico.

En la práctica, las bandas de energía y densidades de estado son más complejas de lo que se ha visto. En principio, los vectores de base para la construcción de bandas y DOS corresponden a los puntos de alta simetría de cada celda unitaria, un ejemplo para el ZnO se aprecia en la figura 2.19. El ZnO es un material que presenta transiciones directas (punto Γ) donde se aprecia el mínimo en la banda de valencia y el máximo en la banda de conducción en el mismo valor de k .

Materiales como el Si o Ge presentan transiciones indirectas lo que significa que el vector de onda cambia entre el mínimo y máximo implicando una pérdida de momento lineal de los electrones ($p_{VB} = \hbar k \neq p_{BC} = \hbar k'$), esto produce la formación de fonones (frecuencias vibracionales en la red).

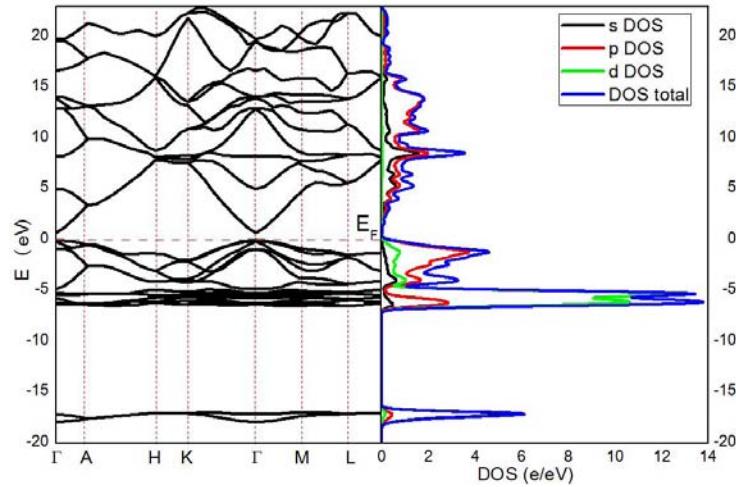


Figura 2.19: Diagrama de bandas y DOS parcial (por orbital) y total para el ZnO en fase wurtzita, el nivel de Fermi se aprecia en el diagrama de bandas.

2.2.9. Confinamiento cuántico

Se conoce como *confinamiento cuántico* a los cambios que presentan los materiales nanoestructurados en las propiedades térmicas, magnéticas, ópticas o electrónicas debido a la reducción en las dimensiones de crecimiento, dependiendo de los grados de libertad que tenga el electrón de moverse a través del material. Podemos definir a la *energía de confinamiento* como la energía adicional a la térmica que tiene el electrón cuando se encuentra confinado en un sistema n-dimensional, lo cual puede expresarse matemáticamente de acuerdo al principio de incertidumbre de Heisenberg $\Delta p = \hbar/2\Delta x$ que nos dice que si confinamos una partícula a una región entre el eje x de longitud Δx , entonces se obtiene una incertidumbre en su momento lineal y por lo tanto un valor de energía:

$$E_{conf} = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m(2\Delta x)} > \frac{1}{2}k_B T \therefore \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*k_B T}} \quad (2.42)$$

donde m^* es la masa efectiva del electrón para el sistema en particular. La E_{conf} será significativa si es comparable con la energía térmica en la dirección x .

Aunque el movimiento de un electrón dentro de un material sólido pueda describirse como libre, experimentalmente se encuentran discrepancias en las propiedades físicas del material que no pueden ser explicadas con este modelo, razón por la cual se define a la masa efectiva como la masa medible que tiene un electrón en un sistema periódico debido a la interacción entre electrones de la banda de conducción y la banda de valencia. Esta característica es importante de evaluar ya que los efectos debidos al tamaño del material deben ser exigüos. Por tanto el tamaño del

sistema nanoestructurado que conserva las propiedades electrónicas del material en el bulto debe ser mayor que Δx . Para el ZnO el valor del Δx es de 0.5 Å, la relación $m^*/m_e = 0,23$ a lo largo del eje de crecimiento[96].

2.2.10. Esquema de Monkhorst-Pack

Muchos de los cálculos involucrados en el tratamiento cuántico de cristales implican la integración de funciones de Bloch en la zona de Brillouin, sin embargo, para optimizar el proceso es común emplear ciertos puntos sobre los cuales se realizan los cálculos, a dichos puntos se les conoce como *puntos especiales*. Los resultados obtenidos a partir de esta aproximación permiten la interpolación de los datos obtenidos hacia la totalidad del cristal[85]. La generación de los puntos especiales se construye a partir de los vectores de base del espacio recíproco (ecuación 2.09) y de sus respectivas funciones periódicas (ecuación 2.27), salvo que en este caso la función de onda ψ se expande en el espacio de funciones k , por lo tanto $\psi(k) = \psi(k + b_m) = \psi(fk)$, $b_m = \sum_{i=1}^3 m_i b_i$ donde $f \in F$ y F es un grupo puntual espacial. Definiendo a f como una función centrada en el vector k -ésimo (K), la función puede mostrarse como una función de Fourier empleando ondas planas ($P_m(K)$):

$$f(K) = \sum_m f_m P_m(k) \quad (2.43)$$

Los vectores de onda en la zona de Brillouin elegidos para la generación de los puntos especiales deben ser invariantes ante transformaciones simétricas. Mediante esta condición debe cumplirse que:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{BZ} f(k) d(k) \approx \sum_{K \in BZ}^{N_K} f(K) \quad (2.44)$$

Gracias a la conservación de la simetría

$$\sum_{K \in BZ} f(K) = \sum_s^{N_{K_s}} w_s f(K_s) \quad (2.45)$$

donde N_{K_s} es el número de vectores especiales y w_s es un factor de peso definido de acuerdo a las dimensiones del espacio recíproco. Para demostrar la invarianza en las propiedades electrónicas, se pide que la densidad del sistema en el espacio real sea la misma que en el espacio recíproco:

$$\rho(r) = \frac{1}{N} \sum_{K \in BZ} \rho(K) \quad , \quad \rho(K) = \sum_{K_s} w_s \rho(K_s, r) \quad (2.46)$$

La elección de los vectores K puede hacerse de varias maneras, en este trabajo se emplea la técnica de superceldas para el modelado de las nanoestructuras. Para dicha técnica es conveniente emplear el esquema de Monkhorst-Pack[97] en la definición de los puntos K cuya forma es:

$$K_p^n = \sum_{i=1}^3 u_{p_i}^{(n)} b_i \quad , \quad n \in \mathbb{R} \quad p_i = 1, 2, \dots, n \quad , \quad u_{p_i}^{(n)} = \frac{2p_i - n - 1}{2n} \quad (2.47)$$

La elección de n depende del número de vectores $k \in BZ$ empleados para generar a K . Al aplicar la ecuación 2.49 a una celda cúbica y utilizando cuatro vectores para su descripción, esto se expresará de la forma $4 \times 4 \times 4$ dando un total de 64 puntos especiales. El tratamiento es equivalente para cualquiera de las redes de Bravais. En la figura 2.20 se muestra una proyección plana de una malla hexagonal representando tres puntos especiales para cada vector.

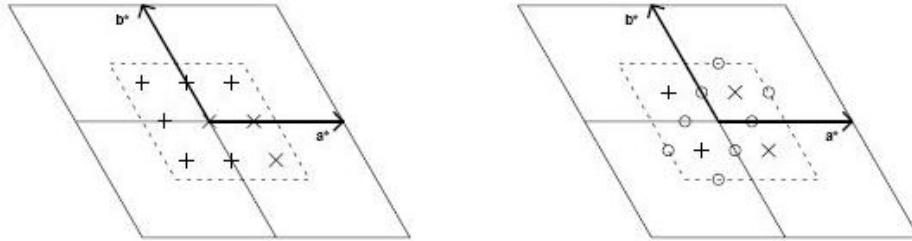


Figura 2.20: *izq.* Malla 3×3 bajo el esquema de Monkhorst-Pack de un sistema hexagonal incluyendo al punto Γ , *der.* Malla 2×2 excluyendo al punto Γ

2.3. Teoría de los funcionales de la densidad

La resolución de problemas de estructura electrónica ha sido desarrollada a partir de los principios de la mecánica cuántica aplicada a problemas de muchos cuerpos; en la sección anterior se mostraron las soluciones para problemas que involucran electrones en sistemas ideales y no interactuantes, sin embargo, los problemas que atañen a la física de muchos cuerpos deben resolverse mediante aproximaciones.

La teoría de los funcionales de la densidad, DFT por sus siglas en inglés (*Density-functional theory*), ha sido desarrollada dentro de la física del estado sólido, teniendo múltiples aplicaciones en áreas como la física atómica y molecular, estado sólido, materia condensada y química cuántica.

2.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

El cálculo de la energía en la física de muchos cuerpos (moléculas, sólidos, cúmulos) implica la definición cuántica de la energía de acuerdo con la definición del hamiltoniano (ecuación 2.13). En el caso estacionario, es decir, sí y sólo sí el potencial en el cual se encuentran las partículas no depende del tiempo, la definición de la energía total y el hamiltoniano no relativista del sistema poliatómico interactuante (moléculas, sólidos, etc.) puede escribirse de la forma:

$$E = T_n + T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} \quad (2.48)$$

$$\hat{H} = -\sum_{n=1}^N \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 - \sum_{e=1}^E \frac{1}{2M_e} \nabla_e^2 + \sum_{e>e'}^E \sum_{e=1}^E \frac{1}{r_{ee'}} + \sum_{n>n'}^N \sum_{n=1}^N \frac{Z_n Z_{n'}}{r_{nn'}} - \sum_{n=1}^N \sum_{e=1}^E \frac{Z_n}{r_{ne}} \quad (2.49)$$

donde se expresa la contribución a la energía (en unidades atómicas) tanto cinética como potencial de los E electrones y los N núcleos que componen al sistema. Los dos primeros términos corresponden a la energía cinética de los núcleos y electrones respectivamente, mientras que los tres últimos corresponden a la energía potencial entre núcleos, electrones y electrones-núcleos. En 1927 M. Born y R. Oppenheimer,[98] basándose en el hecho de que la masa de los núcleos es considerablemente mayor que la de los electrones, propusieron la separación de la energía cinética nuclear de la electrónica, lo cual implica que $T_n \ll T_e$. A partir de esto, es posible separar al hamiltoniano y resolver independientemente al sistema considerando que las posiciones de los núcleos se encuentran en un estado de mínima energía ($\Delta r_n = 0 \rightarrow V_{nn} \approx cte$, aproximación adiabática).

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{h}_e + \hat{h}_n \\ \hat{h}_e &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad , \quad \hat{h}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Esto implica que la función de onda pueda escribirse como una expansión de funciones de onda electrónicas cuyos coeficientes serán funciones dependientes de las coordenadas nucleares.

$$\Psi(r_e, r_n) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_i(r_n) \psi_i(r_e, r_{ne}) \quad (2.51)$$

Empleando esta función de onda, mediante tratamiento algebraico, se puede obtener la energía total del sistema dando como resultado una función donde la energía electrónica será equivalente a la energía potencial del sistema nuclear[99].

$$(\hat{T}_n + \varepsilon_e(r_e))\Psi_n(r_n) = E\Psi_n(r_n) \quad (2.52)$$

Una vez que se conoce la solución de la parte electrónica, la energía total del sistema dependerá de la combinación de la parte nuclear y la parte electrónica. La energía nuclear corresponderá a un valor constante. Adicionalmente, la función de onda es antisimétrica considerando la contribución de espín (principio de exclusión de Pauli).

$$\psi(r_e, \mathbf{s}) = |\phi(i)\chi(i)| \quad (2.53)$$

2.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Es de gran importancia mencionar que DFT emplea como punto de partida a la densidad electrónica y no a la función de onda. En DFT, la densidad electrónica se expresa como:

$$\rho(r) = \int \sum_i^N |\chi_i(r_i, \sigma_i)|^2 d^3r_i d^3\sigma_i \quad (2.54)$$

La $\rho(r)/N$ denota la densidad de probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones en un elemento de volumen d^3r_i (para el caso de sólidos dentro de la zona de Brillouin) sin incluir la componente de espín. Dada la indistinguibilidad de los electrones, la probabilidad de encontrar a un electrón dentro del elemento de volumen d^3r_i está dada por N veces la probabilidad para un sólo electrón, los $N - i$ electrones restantes tienen posiciones arbitrarias representadas por $|\psi\rangle$, aunque formalmente $\rho(r)$ representa la densidad de probabilidad, habitualmente se le llama tan solo densidad electrónica y a diferencia de $\Psi(r)$, $\rho(r)$ es un observable físico.

En 1964 P. Hohenberg y W. Kohn[101] retoman el problema resuelto por Thomas-Fermi (gas electrónico homogéneo conocido como “*jellium*” aplicando consideraciones de la mecánica estadística para aproximar la distribución de los electrones en los átomos[100]) incluyendo variaciones sobre la homogeneidad del sistema. Dicho sistema resuelto por Hohenberg-Kohn implica que la energía sea un funcional²¹ de la densidad electrónica y que dicha densidad electrónica depende únicamente del potencial externo al cual se encuentran sometidos los electrones, usualmente el potencial externo debido a los núcleos.

²¹Un funcional o una funcional es el mapeo o regla de una función f a un número resultante $F[f]$, $F[f]$ depende en todo el dominio de f a través de la variable.

El primer teorema establece que en cualquier sistema de electrones interactuantes no degenerados dentro del potencial externo fijo y debido a los núcleos $V_{ne}[\rho(r)]$, el $V_{ne}[\rho(r)]$ y el hamiltoniano \hat{H} están determinados unívocamente por la densidad electrónica del estado basal ρ_0 más una constante. Por lo tanto, existe un potencial $V_{ne}[\rho(r)]$ único que determina la densidad electrónica del estado basal del sistema. Esto se logra expresando a la energía total de la forma:

$$\begin{aligned} E_v[\rho(r)] &= \langle \Psi(r) | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} | \Psi(r) \rangle \\ E_v[\rho(r)] &= T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] \\ &= T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \int d^3r \rho(r) v(r) \end{aligned} \quad (2.55)$$

A la suma de la energía cinética con la potencial en la ecuación 2.55 se le conoce como funcional universal de Hohenberg-Kohn:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.56)$$

Además:

$$\begin{aligned} V_{ee}[\rho(r)] &= \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \text{Interacciones no clásicas} \\ &= J_e[\rho(r)] + \text{Interacciones no clásicas} \end{aligned} \quad (2.57)$$

El teorema se puede expresar entonces de la forma:

$$\boxed{\rho(r)_0 \Rightarrow \{N, V_{ne}[\rho(r)]\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow (\Psi_0(r), E_0)}$$

El segundo teorema involucra la aplicación del principio variacional a la energía, expresa que la energía mínima E_0 se alcanzará si y sólo si se está empleando la densidad exacta del estado basal $\rho(r)_0$ en el funcional de la energía $E[\rho(r)]$. En otras palabras, para cualquier densidad de prueba $\rho'(r)$, la cual satisface las condiciones a la frontera tales como $\rho(r) \geq 0$, $N = \int dr \rho(r)$ asociada con algún $V_{ne}[\rho(r)]$. La energía obtenida al aplicar la ecuación 2.55 es mayor que la energía del estado basal E_0 la que se obtiene si y sólo si se emplea la densidad exacta del estado basal $\rho(r)_0$

$$E_0[\rho(r)_0] \leq E[\rho'(r)] = T[\rho'(r)] + V_{ee}[\rho'(r)] + V_{ne}[\rho'(r)] \quad (2.58)$$

El teorema puede expresarse de la forma:

$$\boxed{\forall \rho'(r) \exists E[\rho'(r)] \geq E[\rho(r)_0] \cdot \ni \cdot E[\rho(r)_0] = E_0 \iff E_0 = \min(E[\rho(r)])}$$

Los teoremas de Hohenberg y Kohn establecen el fundamento para obtener la energía exacta del estado basal del sistema, sin embargo, nunca establecen cuál es la forma que tendrán las interacciones no clásicas del funcional universal F_{HK} , por lo que es preciso realizar un tratamiento que lo determine.

2.3.3. Método de Kohn-Sham

En 1965 W. Kohn y L. Sham[102] retoman el problema de las interacciones no clásicas en el funcional F_{HK} , proponiendo un sistema que cumpla con dos restricciones: tratar electrones independientes no interactuantes y que cada uno de los electrones se encuentre sometido al mismo potencial externo fijo. Por lo tanto la densidad exacta del estado basal $\rho(r)_0$ se iguala a la densidad de dicho sistema $\rho_s(r)$.

$$\rho_s(r) = \rho(r)_0 \quad (2.59)$$

Definiendo a la $\rho_s(r)$ como la suma de los cuadrados de un conjunto de espín-orbitales de la forma $u_i = \theta_i^{KS}(r)\sigma_i$, donde el término $\theta_i^{KS}(r)$ es la parte espacial mientras que σ_i determina la coordenada de espín. A $u_i = \theta_i^{KS}(r)\sigma_i$ se les denominará orbitales de Kohn-Sham.

$$\rho(r) = \rho_s(r) = \sum_{i=1}^N |\theta_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.60)$$

La ecuación 2.60 muestra los orbitales de Kohn-Sham para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes. No tienen sentido físico, su utilidad es la de permitir que la densidad molecular exacta del estado basal pueda ser calculada. En este sistema se cumple que la densidad electrónica del sistema ficticio es igual a la suma de los cuadrados de las partes espaciales de los orbitales. Retomando la expresion 2.58, resulta conveniente hacer las siguientes definiciones:

$$\Delta T_e[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] - T[\rho_s(r)] \quad (2.61)$$

Es decir, la energía cinética del estado fundamental se expresa como la suma de la energía cinética real del estado basal menos la energía del sistema de referencia de Kohn-Sham. Se hace el mismo planteamiento para el potencial:

$$\Delta V_{ee}[\rho(r)] = V_{ee}[\rho(r)] - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.62)$$

Sustituyendo las últimas dos ecuaciones en la ecuación 2.60:

$$E_v[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int d^3r \rho(r)v(r) + \Delta V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T_e[\rho(r)]$$

$$E_{XC}[\rho(r)] = \Delta V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T_e[\rho(r)] \quad (2.63)$$

donde $E_{XC}[\rho(r)]$ se conoce como energía de intercambio y correlación. Por lo tanto, la energía puede expresarse de la forma siguiente:

$$E_v[\rho(r)] = \varepsilon_{KS} \equiv T_s[\rho(r)] + J_{ee}[\rho(r)] + \int d^3r \rho(r)v(r) + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.64)$$

La solución del sistema ficticio de Kohn-Sham para el estado basal ($\rho(r)_0$) es un problema de minimización de la energía total con respecto a la densidad $\rho(r)$, o al potencial $V_s(r)$ (segundo teorema de Hohenberg-Kohn). Por lo tanto, es posible variar la función de onda y emplear la regla de la cadena para derivar la ecuación variacional:

$$\frac{\delta \varepsilon_{KS}}{\delta \theta_i^{KS}(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \theta_i^{KS}(r)} + \left[\frac{\delta J_e[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_{ne}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \theta_i^{KS}(r)} \quad (2.65)$$

Empleando la definición de la densidad electrónica y el operador de energía cinética electrónica se puede obtener:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \theta_i^{KS}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \theta_i^{KS}(r) \quad \frac{\delta \rho(r)}{\delta \theta_i^{KS}(r)} = \theta_i^{KS}(r) \quad (2.66)$$

Teniendo en cuenta que la energía asociada a un sistema de prueba siempre es mayor que la asociada al estado basal y que la densidad se encuentra restringida a $\rho(r) \geq 0$, $N = \int dr \rho(r)$, se puede emplear el método de multiplicadores de Lagrange para obtener la energía del sistema de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - v_s(r) \right] \theta_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(r)$$

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \theta_i^{KS}(r) = 0 \quad (2.67)$$

que corresponden a las ecuaciones de Kohn-Sham, ecuaciones monoeléctricas obtenidas mediante un cálculo autoconsistente a partir de la proposición de una densidad de prueba. Si se conociera la forma exacta del funcional $E_{XC}[\rho(r)]$, se obtendría el eigenvalor del sistema y por lo tanto la densidad electrónica exacta. Dado que $E_{XC}[\rho(r)]$ no es conocido, se deben hacer aproximaciones[103].

2.3.4. Aproximaciones de la energía de intercambio y correlación

Para el cálculo de $E_{XC}[\rho(r)]$ existen varias estrategias, una de ellas es retomar el modelo de Thomas-Fermi modelando un gas electrónico homogéneo con densidad electrónica $\rho(r)$ empleando el resultado de la energía del sistema de Kohn-Sham. A este método se le denomina de aproximación local de la densidad o por sus siglas en inglés LDA (*Local-density approximation*). La forma de calcular la energía de intercambio y correlación LDA es la siguiente:

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad , \quad E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] \quad (2.68)$$

Donde $\delta E_{XC}[\rho(r)]$ es la derivada funcional²² de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad electrónica[104][105]. Dado que la densidad electrónica en átomos y moléculas no es homogénea, es necesario proporcionar información adicional acerca de $\rho(r)$, lo cual se logra añadiendo el gradiente $\nabla\rho(r)$ con la finalidad de tomar en cuenta las variaciones en la densidad electrónica. A esta aproximación se le denomina de gradiente generalizado o GGA por sus siglas en inglés (*Generalized Gradient approximation*).

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] &= \int d^3r f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) \\ &= E_X^{GGA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] + E_C^{GGA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \end{aligned} \quad (2.69)$$

Un gran número de funcionales GGA se han desarrollado de la forma:

²²En cálculo variacional, en la derivada funcional se deriva la funcional con respecto a una función, análogo al cálculo diferencial donde se deriva una función con respecto a una variable.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]F_{XC}(r_s, s) \quad (2.70)$$

donde $F_{XC}(r_s, s)$ es una función de *amplificación* que incluye variaciones en la distribución electrónica:

$$r_s \propto \frac{1}{\rho(r)^{\frac{1}{3}}} \quad , \quad s \propto \left| \frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)^{\frac{4}{3}}} \right| \quad (2.71)$$

Con esta definición, s toma en cuenta los efectos de inhomogeneidad del gas de electrones. Algunos funcionales de la densidad han empleado este tratamiento (PW86, PW91, B88) dando resultados aceptables según su aplicación. En el caso de sólidos periódicos, los funcionales PW86, PW91 han resultado satisfactorios[106]. En este trabajo se emplea el funcional diseñado en 1996 por J. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof (PBE)[107]. PBE surge como una modificación a PW91 (funcional analítico sin información empírica) incorporando algunos efectos de inhomogeneidad manteniendo parámetros usados en la aproximación LSDA. Citando a J. Perdew, los problemas que presenta PW91 son: derivación extensa y complicada, la función que expresa la densidad y su gradiente (f en ecuación 2.70) está ajustada a resultados numéricos cuya elección resulta poco transparente. Para el funcional (PBE), la energía de correlación se expresa de la forma:

$$E_C^{GGA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = \int d^3r \rho(r) (\varepsilon_C^{LSDA}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)) \quad (2.72)$$

r_s es el radio de Wigner-Seitz dado por $(\rho(r) = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2)$ (sección 2.2.3). ζ es la polarización de espín relativa ($\zeta = [\rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)]/\rho(r)$) ; t es el equivalente a s en la ecuación 2.71 $|\nabla\rho(r)|/2\phi k_s \rho(r)$ donde ϕ depende de ζ y es un factor de escalamiento de espín $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$ y $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ con $a_0 = \hbar^2/me^2$. $H(r_s, \zeta, t)$ es la contribución del gradiente.

$$H(r_s, \zeta, t) = \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \gamma \phi^3(\zeta) \times \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right] \quad , \quad A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{-\varepsilon_C^{LSDA} a_0}{\gamma \phi(\zeta) e^2} \right) - 1 \right]^{-1}$$

Para los funcionales PBE y PW91: $\gamma = 0,025$ y $\beta = 0,067$. Bajo escalamiento uniforme al límite de alta densidad, la tendencia de E_C^{PBE} se expresa como:

$$E_C^{PBE} = -\frac{e^2}{a_0} \int d^3r \rho(r) \gamma \phi^3(\zeta) \times \ln \left[1 + \frac{1}{\chi s^2 + (\chi s^2 / \phi^2(\zeta))^2} \right] \quad (2.73)$$

Donde $c = (3\pi^2/16)^{1/3} = 1,2277$ y $\chi = (\beta/\gamma)c^2 \exp(-\omega/\gamma) \simeq 0,721$.

La energía de intercambio PBE se construye bajo cuatro restricciones, la primera de ellas es que a escalamiento de densidad uniforme (gas homogéneo), E_X debe tender a la energía de intercambio exacto de Slater. A ($\zeta = 0$)

$$E_X^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_X^{LDA} F_X(s) \quad (2.74)$$

A $F_X(0) = 1$ se obtiene E_X^{LDA} . La energía de intercambio exacto obedece al escalamiento de espín $E_X^{GGA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = (E_X[2\rho^\alpha(r)] + E_X[2\rho^\beta(r)])/2$. Para pequeñas variaciones en la densidad uniforme, LSDA es una excelente aproximación, pero al incluir el gradiente empeora, por lo tanto para recuperar el comportamiento de LSDA, se debe tener que $s \rightarrow 0$, $F_X(r_s, s) \rightarrow 1 + \mu s$ donde $\mu = \beta(\pi^2/3) \simeq 0,219$. Es importante que se cumpla que $E_X[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \geq E_{XC}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)]$. (Lieb-Oxford). Para el cumplimiento de estas restricciones, $F_X(s)$ se plantea de la forma:

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \left(\frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \right) \quad (2.75)$$

Donde $\kappa = 0,804$. Esta forma de $F_X(s)$ ya había sido propuesta empíricamente por Becke en B88[108] con μ y κ determinados experimentalmente. Finalmente, se puede escribir la E_{XC}^{PBE} de acuerdo a 2.69 y 2.70:

$$E_{XC}^{PBE}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_X^{LDA} F_{XC}(r_s, \zeta, s) \quad (2.76)$$

El funcional PBE ha sido modificado con la finalidad de obtener mejores resultados. En particular se han modificado los valores de los términos (β , μ , κ) o introduciendo parámetros adicionales. Algunas de las correcciones más relevantes dieron origen a los funcionales PBE0, revPBE, RPBE y PBEsol[109]. Por ejemplo: PBE0 incluye un 25% de intercambio exacto[110]; revPBE y RPBE han sido desarrollados para procesos de adsorción y catálisis[111][112]; PBEsol se construyó con la finalidad de restablecer la corrección a la expansión de segundo orden para la energía de intercambio, fue diseñado para sólidos y mejora las propiedades de equilibrio en sólidos y en superficies[113]. Sin

embargo, a nivel DFT existen numerosas aproximaciones útiles para sólidos, por ejemplo dentro del esquema meta-GGA los funcionales del tipo TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scusería)[114] o bien funcionales híbridos. Otra alternativa es el empleo de modificaciones en el parámetro de intercambio incluyendo variaciones significativas en el espín debidas a cambios en el campo intrínseco del material (dominios magnéticos), la más común es la corrección de Hubbard (DFT-U) implementada en las aproximaciones LDA y GGA como LDA-U y GGA-U[115]. O bien versiones alternativas a DFT como los híbridos entre DFT y la teoría de amarre fuerte (Tight-Binding) SCC-DFTB o DFT-TB[116][117].

2.3.5. Numerical Atomic Orbitals (NAO)

La distribución electrónica en el cristal dependerá del número de funciones de base empleadas por átomo así como de la localización de cada una de ellas. Algunos tipos de funciones empleadas en DFT son tipo gaussianas (GTO), tipo Slater (STO), funciones de Wannier, de Bessel u ondas planas.

Trabajar con orbitales atómicos resulta adecuado para el cálculo de propiedades electrónicas pues presentan menor deslocalización, además el número de funciones de base necesarias es relativamente menor al que utilizan otros métodos. Los parámetros que los conforman pueden ser estimados de forma numérica mediante algoritmos matemáticos[118]. La posible desventaja de su uso es que presentan convergencia sistemática, de manera análoga a los métodos basados en ondas planas o funciones gaussianas, en ellos, la convergencia depende del tamaño de la base y no existe una forma única para incrementar el tamaño de la misma. En particular las NAO (*Numerical Atomic Orbitals*) son soluciones numéricas al hamiltoniano de Kohn-Sham para pseudoátomos aislados empleando las mismas aproximaciones que para sistemas condensados. Los parámetros se ajustan dependiendo de la exactitud y precisión requerida, así como el número de orbitales atómicos a utilizar.

Para estos orbitales, el grado de libertad que permite mejorar la optimización es la parte radial. Por lo tanto, haciendo una combinación lineal de NAO (LCNAO)[119]

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{1\alpha} c_{\mu,i\alpha} \Phi_{i,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.77)$$

donde $\alpha = n, l, m$ y $\Phi_{i\alpha}$ es un orbital atómico, para el caso de funciones periódicas (sólidos), $\psi_k(\mathbf{r})$ es una función de Bloch del tipo $(1/\Omega)u_k(\mathbf{r} + a) \sum_{1\alpha} c_{\mu,i\alpha} \Phi_{i,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. La construcción de los orbitales a partir de las funciones de base empleadas en este trabajo se muestran en la tabla 3.

Tabla 2.2: Funciones de base usadas en este trabajo empleando NAO

Base	Descripción	Ejemplos
MIN	Base mínima: 1 orbital atómico por orbital en el átomo aislado Baja exactitud en los resultados, computacionalmente económico	H: 1s C: 1s2s2p Si: 1s2s2p3s3d
DN	Base doble numérica: MIN + otro conjunto de OA de valencia Mejora la incertidumbre de la base MIN	H: 1s1s' C: 1s2s2p2s'2p' Si: 1s2s2p3s3d3s'3p'
DND	Base doble numérica + Orbitales d: MIN: Igual que DN con funciones d de polarización excluyendo al H. Resultados razonablemente aceptables, costo computacional moderado.	H: 1s1s' C: 1s2s2p2s'2p'3d Si: 1s2s2p3s3d3s'3p3d'
DNP	Base doble numérica + función de polarización: Igual que DND incluyendo una función p para los H. Mejores resultados, alto costo computacional, indispensable para puentes de H	H: 1s1s'2p C: 1s2s2p2s'2p'3d Si: 1s2s2p3s3d3s'3p3d'
TNP	Base triple numérica + polarización: igual que DND incluyendo orbitales p para los H. Importante en puentes de hidrógeno, gran exactitud.	H: 1s1s'2p1s''2p'3d C: 1s2s2p2s'2p'2d2s''2p''3p4d Si: 1s2s2p2s'2p'3s3p3s'3p'3d3s''3p''3d'4d
DNP+	Base doble numérica + polarización + funciones difusas. Alta exactitud, importante para aniones, excesivamente costosa.	H: 1s1s'2p1s''2p C: 1s2s2p2s'2p'3d1s''2p''3d'' Si: 1s2s2p3s3d3s'3p'3d1s''2p''3d''

2.3.6. Pseudopotenciales

El uso de los *pseudopotenciales* o *potenciales efectivos* se ha fundamentado en considerar que sólo los electrones de valencia o de las capas más externas participan en las interacciones con los átomos vecinos. Por lo tanto, los electrones de las capas internas pueden describirse de forma distinta y con un grado diferente de precisión que los de valencia. Los pseudopotenciales describen a los electrones de las capas internas a través de funciones monoeléctricas asociadas a estados fijos de los átomos aislados. Gracias a esta consideración es posible calcular la contribución de los electrones de valencia de manera autoconsistente sin tomar en cuenta a los electrones internos.

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{eff}[r, \rho(r)] \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nl} \psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.78)$$

donde $v_{eff}[r, \rho(r)]$ es el funcional del potencial monoeléctrico autoconsistente:

$$v_{eff}[r; \rho(r)] = J_{ee}[\rho(r)] + \int d^3r \rho(r) v(r) + E_{XC}^{PBE}[\rho(r)] \quad (2.79)$$

El primer término corresponde a la energía coulombica electrón-electrón, el segundo término a las interacciones electrón-núcleo y el tercero a la energía de intercambio y correlación, que para este trabajo se estima mediante el funcional PBE. En este punto, resulta conveniente incluir en una función a las interacciones tipo core-core y electrón-core en una función V_l^{ECP} reordenando a la ecuación anterior de la forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z_{eff}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ECP} + V_{val} \right] \chi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nl} \chi_k(\mathbf{r}) \quad (2.80)$$

Es apreciable que el potencial electrón de valencia-núcleo se representa por la carga efectiva sobre estos electrones debida al core (electrones y núcleo), $\chi_k(\mathbf{r})$ sustituye a $\psi_k(\mathbf{r})$ en la ecuación anterior. V_l^{ECP} también incluye los efectos perdidos al sustituir $\psi_k(\mathbf{r})$ por $\chi_k(\mathbf{r})$. En general $\chi_k(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r}) + f_k(\mathbf{r})$, $f_k(\mathbf{r}) = 0$ en la región de valencia donde $\chi_k(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r})$. Para sólidos cristalinos, el Hamiltoniano depende de los vectores en el espacio recíproco dentro de la primera zona de Brillouin (coeficientes de Fourier, sección 2.2.3)[120].

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} + V_{local}(\mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j) + \sum_i V_{no\ local}(\mathbf{G}_i + \mathbf{k} - \mathbf{G}_j + \mathbf{k}) \quad (2.81)$$

$V_{local}(\mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j) \sim V_l^{ECP}$ contiene las interacciones entre electrones de capas internas y $V_{no\ local}(\mathbf{G}_i + \mathbf{k} - \mathbf{G}_j + \mathbf{k})$ corresponde a las interacciones entre electrones de valencia. Para definir ambos potenciales es necesario establecer un radio de corte en los vectores de onda \mathbf{k} .

2.3.7. Potencial y dureza química

En DFT ha sido posible desarrollar conceptos propios de la química gracias a que la descripción del estado basal de átomos y/o moléculas se define exclusivamente en términos de la densidad electrónica y del potencial externo. Considerando un sistema compuesto por núcleos fijos y N electrones, la densidad electrónica del estado basal $\rho(r)$ debe satisfacer el principio variacional de forma que minimice la energía la cual se expresa de la forma[121]:

$$\delta[E[\rho(r)] - \mu N[\rho(r)]] = 0 \quad (2.82)$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange que asegura que se cumpla la condición $N = \int dr \rho(r)$. Empleando esta condición y la definición del funcional universal de Hohenberg-Kohn, se puede encontrar a μ :

$$\mu = \left| \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right| = v(r) + \left| \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right| \quad (2.83)$$

Aplicando el teorema de Hohenberg-Kohn, es posible escribir a la energía como $E[v(r), N]$ y su diferencial de la forma $dE[v(r), N] = \mu dN + \rho dv(r)$ donde:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (2.84)$$

donde μ corresponde al potencial químico y dado que es un potencial, representa la energía adicional que se debe proporcionar al sistema cuando ha sufrido un cambio en el número de electrones para lograr que éste llegue al estado de mínima energía. En DFT el potencial químico representa la tendencia del sistema al escape de los electrones. Para que se dé la condición de equilibrio químico, los electrones fluyen de regiones de altos potenciales hacia regiones de bajo potencial químico. De esta manera, el concepto de potencial químico en DFT es equivalente al de la *electronegatividad* (χ). Dado que μ es siempre negativo, el potencial químico se puede escribir como el negativo de la electronegatividad[122]. En los casos extremos (cuando el sistema tenga $N - 1$ o $N + 1$ electrones): μ puede aproximarse mediante la aproximación por diferencias finitas como:

$$\mu \approx \frac{(I + A)}{2} = -\chi_M \quad (2.85)$$

Que corresponde a la definición de electronegatividad de Mulliken χ_M . Donde I, A corresponden al potencial de ionización y a la afinidad electrónica, respectivamente. Se puede encontrar que de acuerdo a la definición habitual de electronegatividad, los electrones tienden a fluir desde regiones de baja hacia regiones de alta electronegatividad, por lo tanto, resulta útil definir la expresión correspondiente a la segunda derivada:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \equiv \eta \quad (2.86)$$

En la ecuación 2.86 se define a η que es conocida como *dureza química*. Mediante el método de diferencias finitas, se puede encontrar una expresión para η en función de I, A [123]:

$$\eta \approx \frac{I - A}{2} \quad (2.87)$$

2.3.8. Capacidad electrodonadora y electroaceptora

Para la definición de estos índices de reactividad, es de utilidad considerar un sistema atractor de electrones a potencial externo fijo inmerso en una distribución homogénea de electrones libres a temperatura cero y potencial químico cero. El sistema se satura de electrones cuando su potencial químico se incrementa hasta llegar a cero. A partir de ello, la energía puede expresarse como una expansión en series de Taylor a segundo orden alrededor de una N fija:

$$E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad (2.88)$$

El sistema se satura cuando la energía ya no varía con respecto al número de electrones. El valor de ΔN de equilibrio se define como ΔN_{max} o flujo máximo. ΔN_{max} tiene la forma siguiente:

$$\Delta N_{max} = \frac{\mu_{medio}^0 - \mu_{sistema}^0}{2(\eta_{sistema} - \eta_{medio})} \quad (2.89)$$

Tomando en consideración que el potencial químico del medio y la dureza química son cero, en el equilibrio se obtiene que:

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu_{sistema}^0}{2\eta_{sistema}^0} > 0, \quad \Delta E = -\frac{(\mu_{sistema}^0)^2}{2\eta_{sistema}^0} < 0 \quad (2.90)$$

Debido a que η siempre es mayor que cero y ΔE es menor que cero, el proceso de transferencia de carga es favorable. Puede definirse el índice de electrofilicidad ω como una medida de la estabilización energética del sistema cuando se satura de electrones.

$$\omega = \frac{\mu^0}{2\eta}$$

A partir de esta definición, si se busca medir tanto la capacidad aceptora como donadora, se pueden definir entonces los siguientes índices: capacidades electrodonadora y electroaceptora[124]:

$$\omega^+ = \frac{(\mu^+)^2}{2\eta^+}, \quad \omega^- = \frac{(\mu^-)^2}{2\eta^-} \quad (2.91)$$

ω^+ y ω^- miden la capacidad de un sistema para donar (ω^-) o aceptar (ω^+) una cantidad fraccionada de carga. μ^+ y μ^- se definen como:

$$\mu^+ = -\frac{1}{4}(I + 3A) \quad , \quad \mu^- = -\frac{1}{4}(3I + A) \quad (2.92)$$

Los sistemas con altos valores de μ^- y μ^+ corresponderán a buenos aceptores y malos donadores de electrones respectivamente. Por el contrario, los sistemas con valores pequeños de μ^- y μ^+ corresponderán a malos aceptores y buenos donadores de densidad electrónica respectivamente.

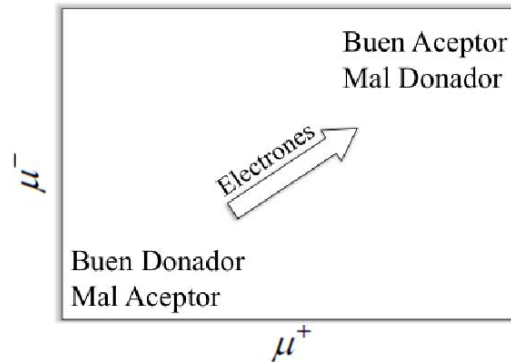


Figura 2.21: Diagrama correspondiente a μ^- y μ^+ o *DAM* (donor-acceptor map)

En este trabajo, estos mapas se harán con la finalidad de evaluar las propiedades donadoras y aceptoras de nanoalambres de ZnO como posibles materiales para construir dispositivos electrónicos. Dado el interés actual en nanosistemas y nanodispositivos tal como se vio en la sección 2.1.3. Es de relevancia estudiar sus propiedades electrónicas con la finalidad de conocer el comportamiento de estos nanosistemas y su posible aplicación en dispositivos eléctricos y/o electrónicos. El creciente interés por miniaturizar la tecnología propone la existencia de disciplinas que involucren conocimientos interdisciplinarios.

De igual manera, se ha mostrado que a veces las rutas de síntesis no garantizan la obtención de nanoestructuras libres de impurezas, comúnmente esas impurezas se deben a la presencia no detectable de átomos del metal empleado como catalizador en la síntesis. Dichas impurezas causan grandes modificaciones ya sea en la estructura electrónica, mecánica u óptica de los nanodispositivos.

Capítulo 3

Objetivos

La finalidad de este trabajo es describir las propiedades electrónicas de ZnO NW con Au. Dado que existe suficiente evidencia experimental que muestra que los ZnO NW pueden presentar átomos de Au ya sea introducidos intencional o fortuitamente debido a los métodos de síntesis, el objetivo es hacer una descripción de las propiedades electrónicas de nanoalambres y determinar papel que juega el oro en dichos sistemas. Si bien los sistemas modelados no corresponden a los reportados experimentalmente (cuyos diámetros oscilan los cientos de nanómetros), se espera encontrar una tendencia semejante a los resultados experimentales donde se ha encontrado Au en los nanoalambres. A continuación se puntualizan los objetivos.

3.0.1. Objetivo general

Estudiar las propiedades electrónicas de nanoalambres de ZnO y el papel que juega el oro cuando se encuentra en cantidades no detectables a través de los métodos experimentales disponibles.

3.0.2. Objetivos particulares

- Modelar nanoalambres hexagonales de ZnO con Au en cuatro situaciones distintas:
 - Defecto extendido: modelado de hilos de Au
 - Defecto puntual: mediante tres tipos de defectos distintos: sustituyendo un átomo de Zn por Au (Au/Zn); un átomo de O por Au (Au/O) e introduciendo un átomo de Au en los intersticios (Au/intersticio)
- Analizar la influencia del oro en: energías de formación, densidades de estado, tamaño del gap, orbitales de frontera y potencial electrostático.
- Relacionar el gap con la dureza química y mediante el estudio de las capacidades electrodonadora y electroaceptora, determinar si es factible su empleo en dispositivos electrónicos.

Capítulo 4

Metodología

El estudio computacional de sistemas nanoestructurados implica tres pasos fundamentales: el diseño y modelado del sistema, la validación de los datos (que el comportamiento experimental esté descrito adecuadamente) y el estudio de estructura electrónica.

El modelado de los nanoalambres de ZnO tomando como referencia a la wurtzita (simetría $P6_3mc$) se ha realizado empleando la técnica de superceldas[125]. En primer lugar se debe escoger una dirección cristalográfica. En este trabajo se ha empleado la dirección [0001] debido a que es la fase que se obtiene experimentalmente en mayor proporción[25][27][29][67][70]. El código empleado para el diseño y cálculo de estructura electrónica ha sido $Dmol^3$ [126][127] incluido en la suite de programas de Materials Studio 5.5 cuya interfaz gráfica nos proporciona opciones útiles para el modelado de nanoestructuras.

A partir de la celda unitaria de la wurtzita se construye una *supercelda*[125]: esto se logra repitiendo un número determinado de veces el cristal a lo largo de los ejes x y y . Sobre el eje z no se aumenta ninguna celda adicional. Habiendo repetido las celdas, se introducen los parámetros que permitirán que el sistema sea periódico con la morfología adecuada (alambre, hilo, película). Finalmente, se construye una supercelda a partir de las celdas unitarias repetidas. Este procedimiento se esquematiza en la figura 4.1. Dentro de la supercelda se eliminan átomos de los extremos con la finalidad de construir alambres de forma hexagonal de acuerdo con la morfología reportada en la literatura para nanoalambres experimentales[21][40][58][128]. La distancia entre alambres fue de 14.45 Å.

En dichos sistemas, es posible calcular sus propiedades electrónicas, así como introducir defectos. Para el estudio de defectos puntuales (defectos intersticiales y sustitucionales) se emplearon 10 nanoalambres cuyos tamaños de supercelda fueron $x = 32,49\text{Å}$, $y = 32,49\text{Å}$, $z = 20,82\text{Å}$, mientras que para los defectos extendidos se utilizaron 4 con $x = 32,49\text{Å}$, $y = 32,49\text{Å}$, $z = 5,20\text{Å}$.

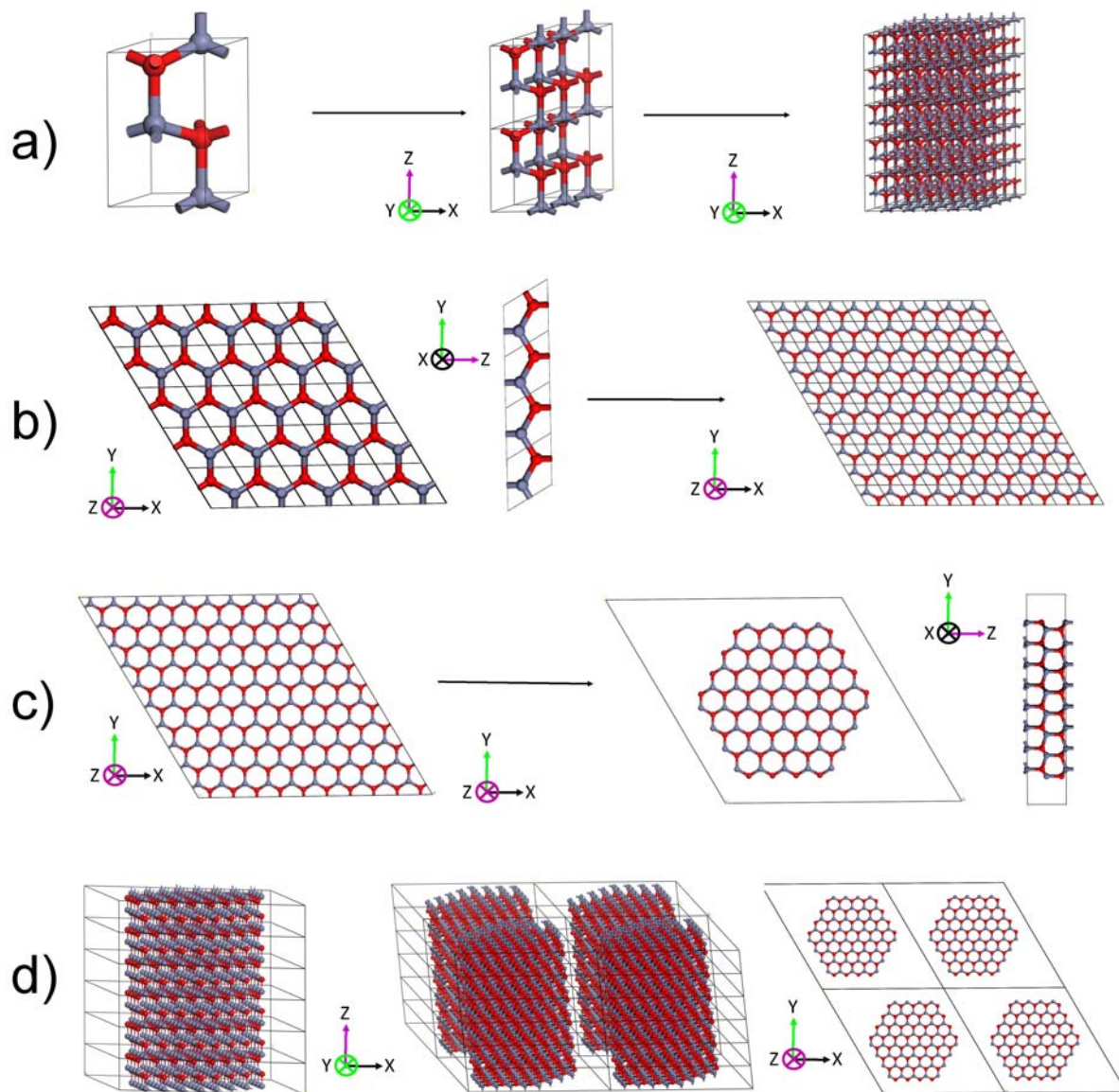


Figura 4.1: Esquema de construcción de un nanoalambre empleando la técnica de superceldas: (a) partiendo de la celda unitaria del ZnO se construye una estructura repitiendo periódicamente la celda sobre determinadas direcciones, (b) posteriormente se construye la supercelda a partir de s anteriores, (c) se eliminan los átomos de los extremos con la finalidad de obtener estructuras hexagonales y (d) finalmente se obtiene una supercelda con un nanoalambre de ZnO.

El estudio de defectos se realizó de cuatro formas: introduciendo un hilo de Au en el nanoalambre (defecto extendido), sustituyendo un átomo de Zn o de O por un átomo de Au en la celda e introduciendo un átomo de Au en los intersticios (defectos puntuales). En total se emplearon 14 sistemas. Es de relevancia mencionar que el tamaño de la supercelda en el eje z fue distinto para el estudio de ambos defectos. Esto con la finalidad de aprovechar al máximo las condiciones periódicas, pues en el caso del hilo, la repetición a lo largo del eje z permite que los átomos de Au de las celdas vecinas interactúen entre sí, lo que es semejante a la formación de un hilo.

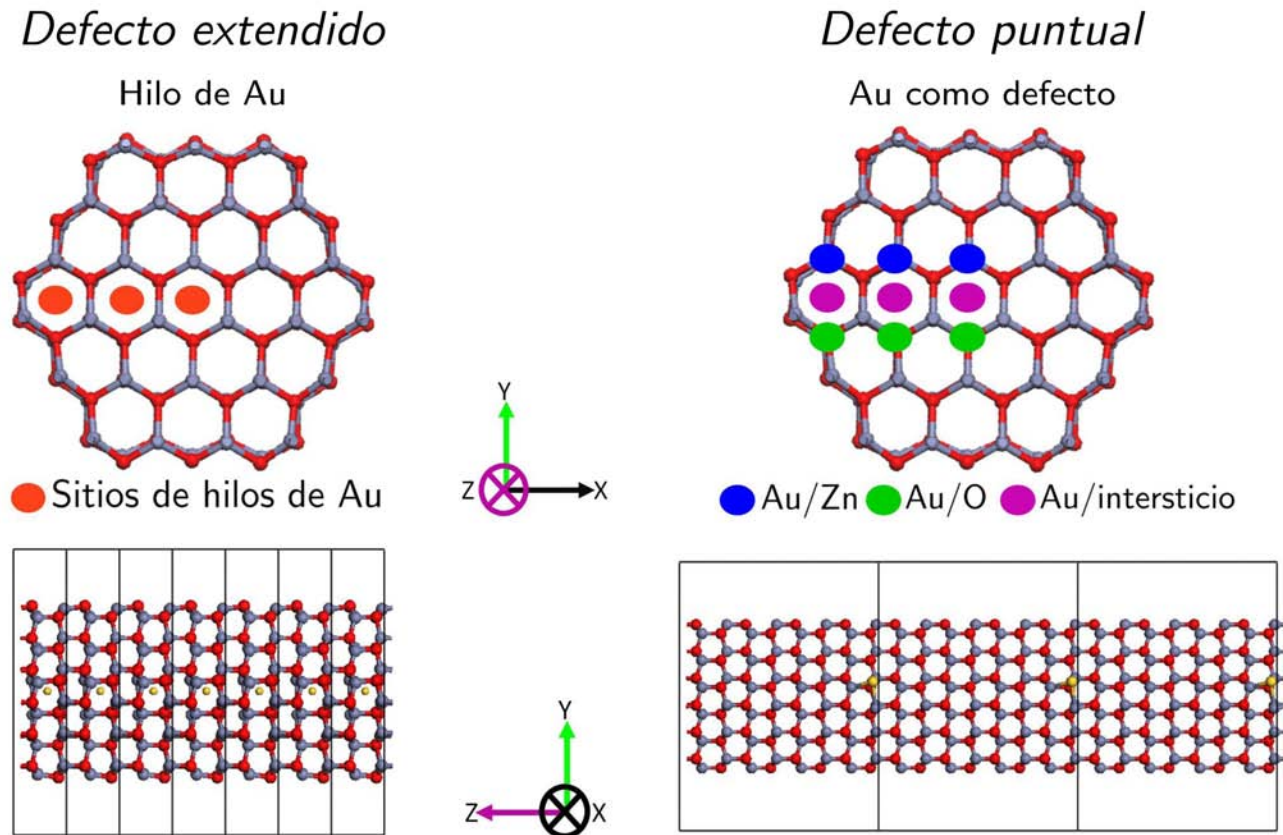


Figura 4.2: Modelos empleados para el estudio de Au en nanoalambres, *Sup.* Vista frontal de un nanoalambre con los sitios ocupados por hilos de Au, *inf.* Corte transversal.

Posterior a la elección de los sistemas, se ha evaluado la estabilidad energética, calculando las energías de formación de los sistemas a partir de los resultados de energía electrónica que arroja el cálculo y tomando como referencia a cada uno de los elementos que lo conforman (Zn, O, Au) en su fase más estable, obteniendo una gráfica de estabilidad relativa. El estudio de estructura y propiedades electrónicas consiste en la evaluación de diagramas de bandas, densidades de estado totales, parciales y potenciales electrostáticos.

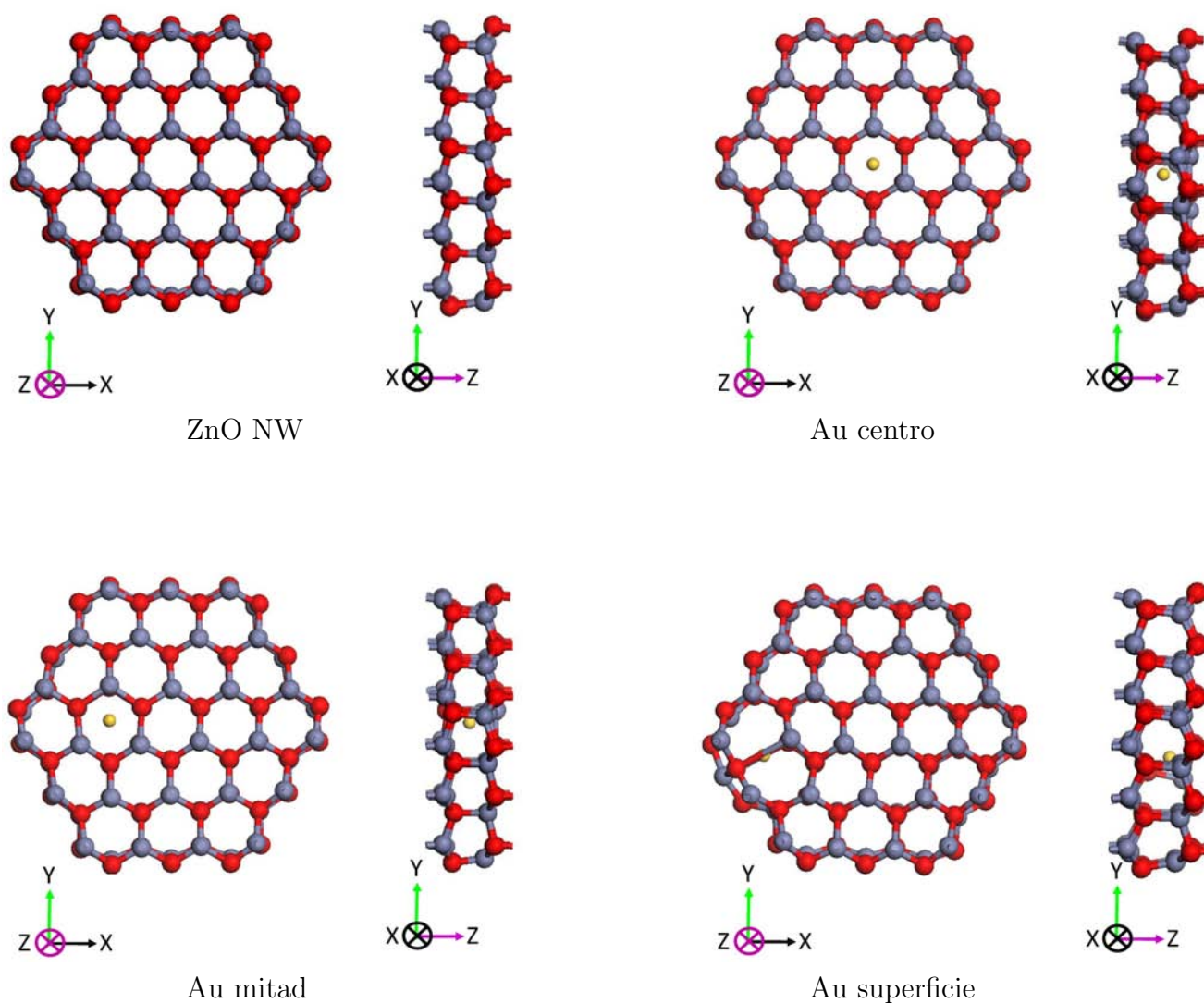
Posteriormente se han evaluado las propiedades donadoras yceptoras de los sistemas mediante el cálculo de la energía electrónica de los aniones y cationes para todos los sistemas. Con ello se ha calculado el potencial de ionización y afinidad electrónica verticales, finalmente ambos resultados se confrontan y a partir de ellos se calculan los potenciales químicos, dureza química absoluta, electrofilicidad y capacidades electrodonadoras y electroceptoras.

Debido a los resultados experimentales reportados[73], se preve que la presencia de Au en cantidades no detectables experimentalmente por técnicas tradicionales en los nanoalambres de

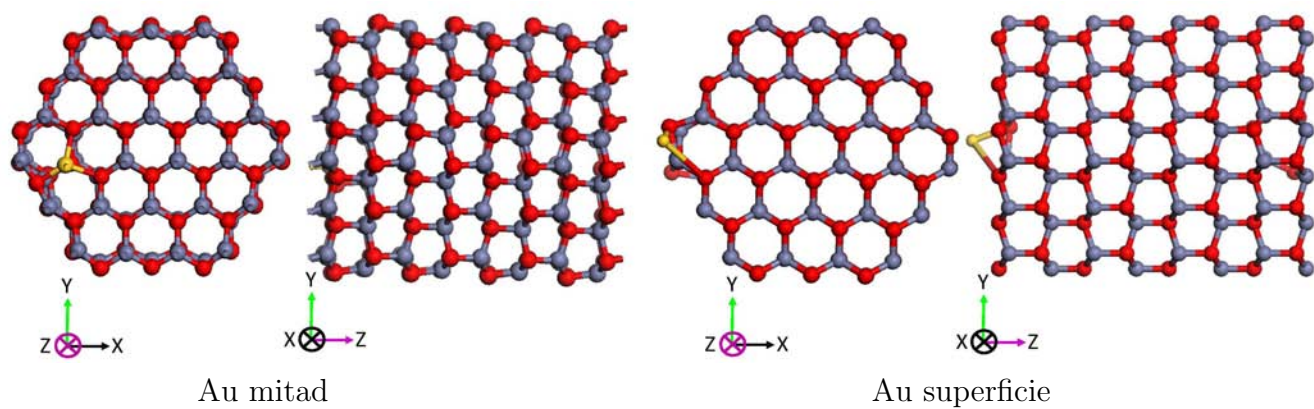
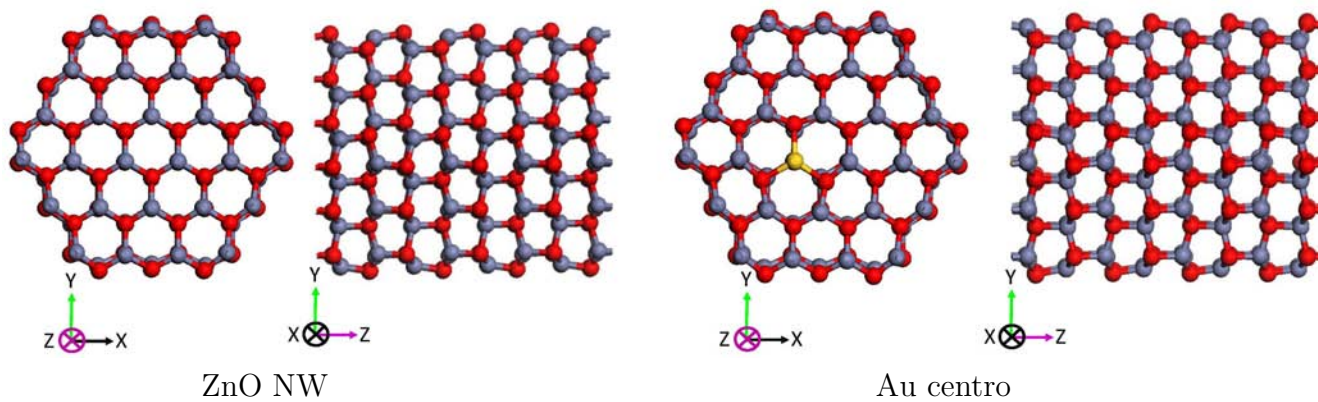
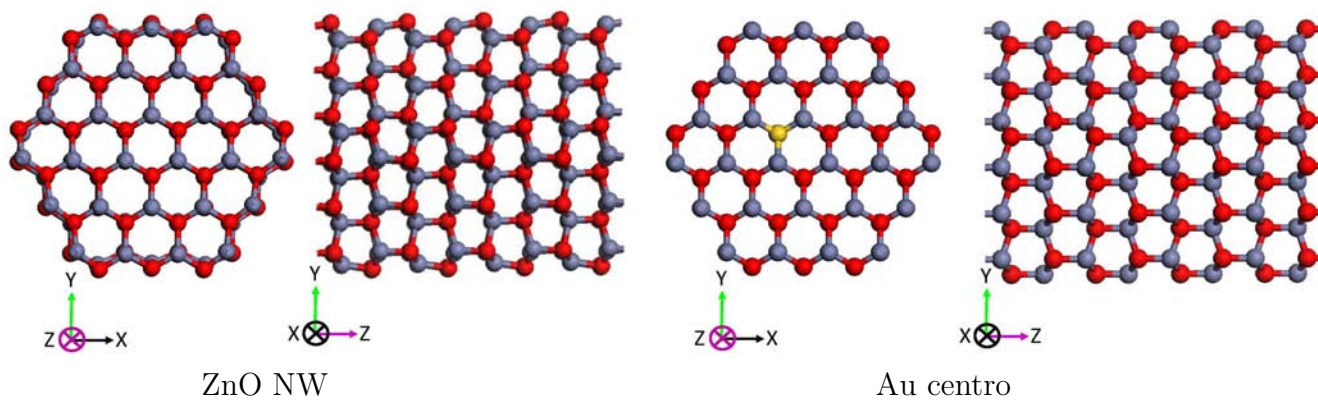
ZnO influirá significativamente en las propiedades electrónicas de los materiales en cuestión. Los límites de detección convencionales en técnicas experimentales no destructivas se encuentran por encima del 1%. En el caso de estudio los nanoalambres contienen un 0,23% (defecto puntual) y 0,91% (defecto extendido) respectivamente. El esquema siguiente muestra a la totalidad de los sistemas con defectos así como al sistema de referencia sin Au.

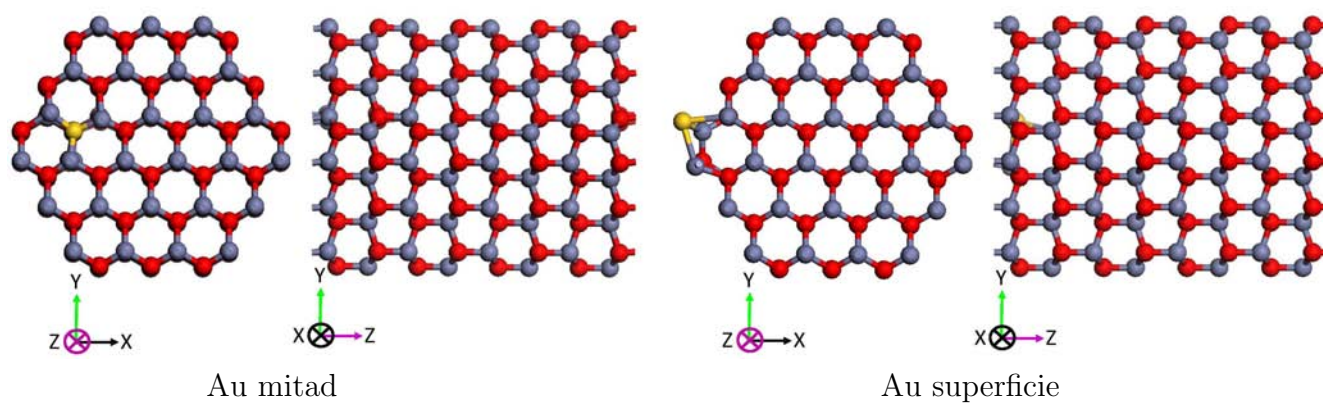
Defecto extendido

Hilo de Au

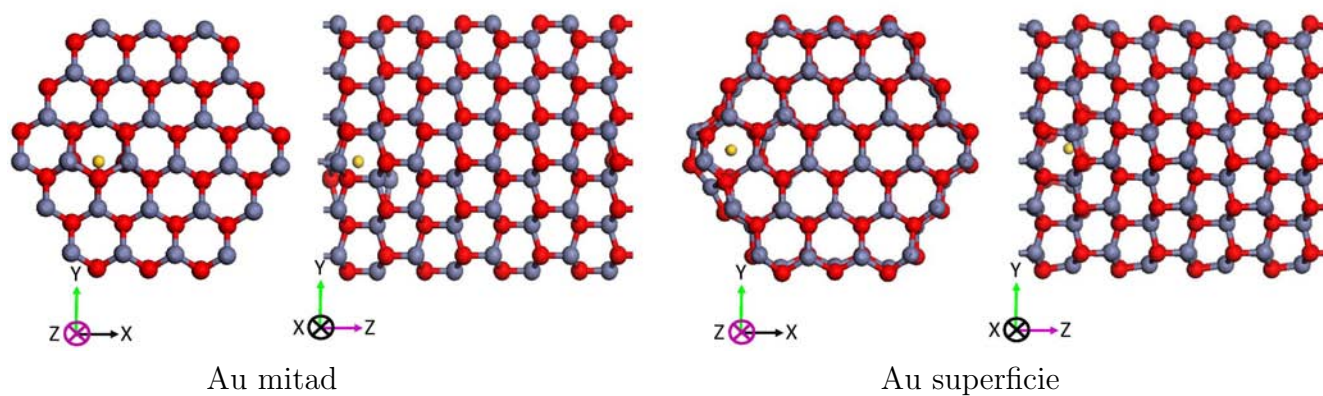
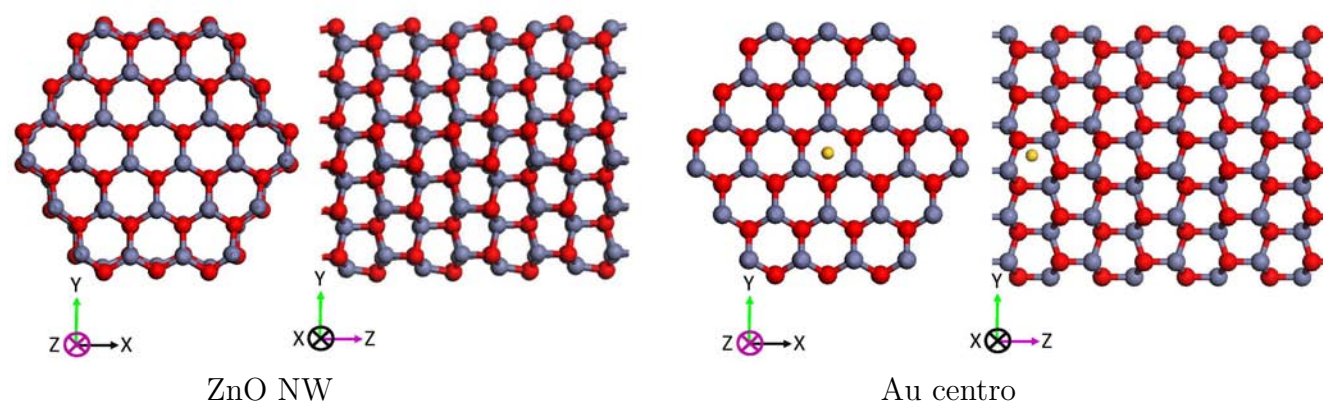


Defecto puntual

Au/Zn*Au/O*



Au/Intersticio



DFT proporciona un formalismo teórico de parámetros de reactividad empleados cotidianamente en química. En particular en este trabajo se plantea la posibilidad de usar la dureza química como una medida de la separación o brecha energética existente en los nanowires.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Validación del método

Experimentalmente el diámetro de los nanoalambres de ZnO oscila alrededor de 100 nm. No obstante un fenómeno relevante cuya presencia es debida al confinamiento en el crecimiento de un material es el aumento en el tamaño del gap, a dicho fenómeno se le conoce como confinamiento cuántico (sección 2.2.9).

5.1.1. Confinamiento cuántico

Se sabe que los nanoalambres de ZnO no presentan efecto de confinamiento cuántico pues su gap es parecido al del bulto. Por este motivo en los nanoalambres empleados como modelo de estudio, el efecto del confinamiento cuántico debe ser de igual manera despreciable con la finalidad de que el tamaño no altere las propiedades electrónicas del sistema y sólo dependan de defectos intrínsecos del material. Para lograrlo el diámetro de los nanoalambres de ZnO debe ser mayor que 5 Å.

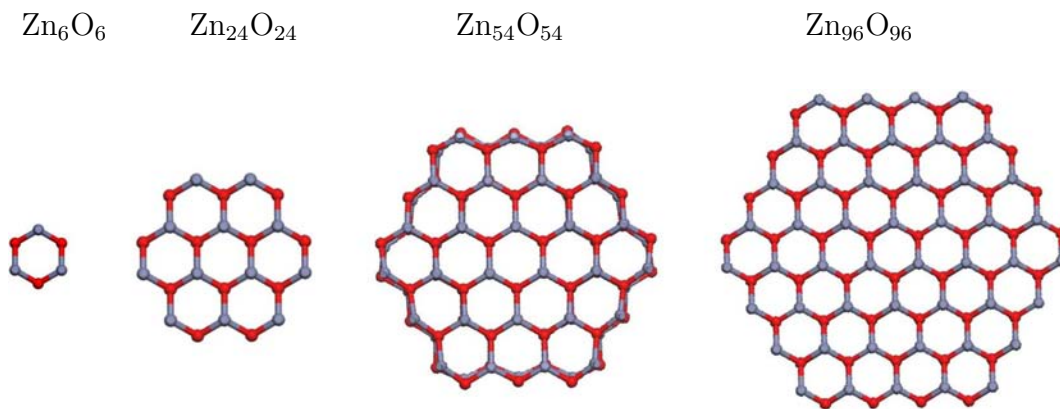


Figura 5.1: Modelos empleados para el estudio del confinamiento cuántico

Con la finalidad de evaluar el impacto que tendrá el diámetro de los nanoalambres de ZnO sobre sus propiedades electrónicas, se modelaron cuatro sistemas con diámetros distintos, los modelos empleados se aprecian en la figura 5.1.

Para estudiar el problema del confinamiento cuántico se emplearon diferentes modelos, el primero de ellos consistió en hacer un cálculo de punto simple con todas las estructuras empleando el funcional PBE[107] con tres bases distintas (MIN, MIN-ECP y DND-ECP). El objetivo de usar diferentes bases es estimar el efecto de la base sobre el cálculo. Tomando en consideración que se trabaja con átomos como el zinc y el oro, es imprescindible el uso de un pseudopotencial para describir de una forma más sencilla a los electrones de capa interna y diferenciarlos de los electrones de valencia. Con respecto a la malla empleada, se ocuparon dos modelos: para el conjunto MIN-ECP se emplearon dos mallas bajo el esquema de Monkhorst-Pack[97]: $1 \times 1 \times 1$ y $1 \times 1 \times 4$, en el primer caso el número total de puntos especiales fue uno (justamente sobre el punto Γ), para el segundo se emplearon 4; Γ , X, A y Z.

La figura 5.2 muestra los valores de gap obtenidos bajo los cuatro modelos empleados para los cuatro sistemas: PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$, PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$, PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 4$ y PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 4$. Por lo tanto, el tamaño (en este caso el diámetro dada la morfología del sistema) es piedra angular en el estudio de las propiedades electrónicas en nanosistemas, las propiedades electrónicas de un nanoalambre serán distintas a las de un nanocúmulo. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, el efecto del confinamiento en los nanoalambres se refleja en un aumento del valor del gap cuando el sistema disminuye de diámetro, esta tendencia se aprecia en muchos otros sistemas nanoestructurados [5][129][130][131] y es debida a la disminución de estados electrónicos permitidos en sistemas unidimensionales. Ya que este efecto está intrínsecamente asociado a la disminución del diámetro, el gap debe disminuir hasta alcanzar el valor del gap del sólido en bulto.

Analizando la figura 5.2 es apreciable que el gap tiende a disminuir conforme el diámetro aumenta independientemente del método empleado. Desde el modelo más sencillo (MIN $1 \times 1 \times 1$) es apreciable la disminución del gap a diámetros mayores, lo cual muestra que el confinamiento es un fenómeno muy representativo e independiente al modelo. Para los métodos MIN $1 \times 1 \times 1$, MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$ y MIN-ECP $1 \times 1 \times 4$ los valores del gap son apreciablemente parecidos, salvo por el sistema Zn_6O_6 . Esto resulta sumamente importante ya que no se tienen cambios significativos en la descripción electrónica al emplear un pseudopotencial para describir a los electrones del core del Zn, ni al mejorar la malla de integración en el espacio recíproco. Es de esperarse que al emplear un pseudopotencial, se consideren todos los efectos intrínsecos a los electrones de core lo que mejoraría la descripción electrónica y el tiempo de cálculo. De la misma forma, aumentando

el número de puntos especiales en la malla de integración, se espera una descripción más completa y definida de las propiedades (bandas y DOS) pues en vez de emplear sólo un punto, se emplearon 4.

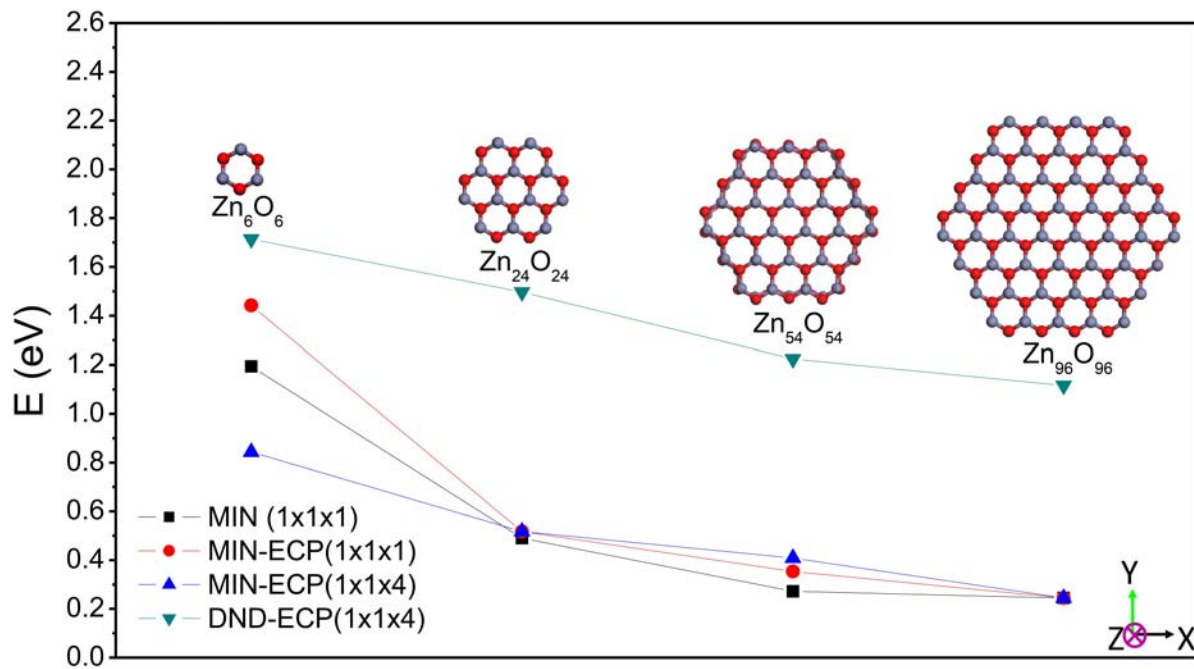


Figura 5.2: Gráfico que muestra la dependencia del tamaño de brecha o gap con respecto al diámetro de los nanoalambres de ZnO

Al emplear la base DND-ECP $1 \times 1 \times 4$ los valores del gap aumentan equitativamente conservando la misma tendencia sistemática que en los modelos anteriores. A partir de estos resultados puede afirmarse que el efecto del tamaño y la morfología en el cálculo de estructura electrónica de un sistema nanoestructurado de ZnO es significativamente apreciable independientemente del método empleado, por este motivo, al modelar computacionalmente una nanoestructura de ZnO es conveniente hacer una evaluación de este efecto. El uso de un conjunto de funciones de base de mayor calidad mejora la estimación de las propiedades electrónicas de los nanosistemas mientras que el empleo de un pseudopotencial o de una malla de integración mayor no modifican significativamente la estimación del gap.

Cabe mencionar que dentro del esquema de DFT, los valores obtenidos para el gap del ZnO en fase cristalina o de bulto oscila entre los 0.7 a 1.2 eV no importando la aproximación de la energía de intercambio y correlación empleada, por este motivo, en muchos trabajos, se toma como referencia estos datos como un punto de partida y validación[46][5][42][134]. Aproximaciones que incluyen correcciones a la energía de intercambio (método DFT-U)[115][132][133] o bien los híbridos entre DFT y TB arrojan valores cercanos a los experimentales[5][116][117][135]. De acuerdo con este esquema, el método que arroja valores de gap concordantes con las referencias es el

obtenido mediante la base DND-ECP $1 \times 1 \times 4$ que en conclusión corresponde al modelo químico que mejor predice los valores de gap.

El estudio de defectos se realizó tomando como estructura de partida al sistema $\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$ debido a que presenta un efecto mínimo de confinamiento cuántico y además permite realizar los cálculos en tiempos de cómputo razonables.

5.2. Estabilidad energética

A partir de los modelos mostrados en los esquemas anteriores, se ha hecho un análisis de energías de formación con la finalidad de probar la posible formación de los nanosistemas propuestos ya sea dopados y/o decorados. De acuerdo a la información mostrada en las secciones 2.1.5 y 2.1.6, la intrusión preferencial de Au en nanoalambres de ZnO se presenta sustituyendo vacancias de Zn o bien en los intersticios del nanoalambre.

En esta sección se realizará un análisis de estabilidad energética. Para nuestro caso, las estabilidad energética se define como la diferencia existente entre la energía de formación de los sistemas con Au y el nanoalambre de ZnO prístino. El sistema dopado será más estable que el prístino cuando su energía de formación sea menor que la energía de formación de dicho sistema.

El análisis se ha realizado empleando los métodos MIN $1 \times 1 \times 1$, MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$ y DND-ECP $1 \times 1 \times 1$. Dada la variedad de técnicas de síntesis así como la amplia posibilidad de emplear diversos sustratos y compuestos como reactivos en la síntesis de los nanoalambres (sección 2.1.5), no resulta sencillo elegir un punto de partida, comúnmente [22][46][48][129] se utiliza a la fase más estable de cada elemento para el caso del ZnO y el Au. Por lo tanto, para el Zn es conveniente emplear la fase hexagonal compacta (Zn_2 HCP); para el O a la molécula de O_2 y para el Au, la celda FCC de Au_4 . La tolerancia en la convergencia para el cálculo de energía auto consistente ha sido en todos los casos 1×10^{-5} eV.

El cálculo de la energía de los estados de referencia (Zn, O y Au) fue llevado a cabo con la metodología antes descrita. A partir de la energía electrónica se obtuvieron las energías de formación para todos los nanoalambres. En acuerdo con numerosas publicaciones en el tema [28][46][135][136], es conveniente establecer la energía de formación de los nanoalambres prístinos como referencia para los demás sistemas dopados (Defecto extendido: $\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$ y Defecto puntual: $\text{Zn}_{216}\text{O}_{216}$), es decir como el cero de energía. Esto resulta conveniente ya que en el proceso de formación de los nanoalambres (por ejemplo mediante la técnica VLS o aquellas que involucran la coexistencia de fases) es desconocida la morfología y el mecanismo en el que los reactivos se transforman en na-

noalambre, aunado a que la temperatura (aproximadamente 900°C) no favorece la existencia de una sola fase.

La ecuación que describe las energías de formación para los nanoalambres es la siguiente:

$$E_{f_{NW}} = E_{NW} - \sum_{i=1}^{N_{Zn(NW)}} E_{Zn(HCP)} - \sum_{j=1}^{N_{O(NW)}} E_{O(O_2)} - E_{Au(FCC)} \quad (5.1)$$

donde $E_{f_{NW}}$ representa la energía de formación del nanoalambre y se calcula mediante la diferencia entre la energía electrónica de cada nanoalambre y la suma de las energías electrónicas de un átomo de Zn en fase HCP, O en la molécula de O_2 y Au en fase FCC, multiplicando a cada valor por el número de átomos N_i de cada especie presentes en el nanoalambre. Desarrollando esta ecuación puede apreciarse de la forma:

$$E_{f_{NW}} = E_{NW} - N_{Zn(NW)}E_{Zn(HCP)} - N_{O(NW)}E_{O(O_2)} - E_{Au(FCC)} \quad (5.2)$$

donde $N_{Zn(NW)}E_{Zn(HCP)}$ es la energía electrónica de un átomo de Zn en fase HCP multiplicada por el número de átomos de Zn presentes en el nanoalambre; $N_{O(NW)}E_{O(O_2)}$ es el equivalente al anterior para los átomos de O en fase gas y $E_{Au(FCC)}$ es la energía electrónica de un átomo de Au en la celda FCC, este término está presente sólo en los nanoalambres con defectos, los nanoalambres puros (sistemas de referencia) no lo presentan. Resulta conveniente dividir el resultado de la energía de formación entre el número de átomos que componen la celda unitaria (N) con el fin de obtener valores más manejables y siendo independientes al número de átomos por celda (pues se tienen dos celdas distintas para el estudio de defectos):

$$E_{f_{NW}/N} = \frac{E_{f_{NW}}}{N} \quad (5.3)$$

En la figura 5.3 se muestran las $E_{f_{NW}/N}$ obtenidas por los tres métodos (puntos negros: método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$, puntos rojos: método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$ y puntos azules: método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 4$) escalando a cero la $E_{f_{NW}/N}$ prístino de los nanoalambres sin Au (sistemas de referencia).

A través del método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ se aprecia que todos los sistemas presentaron energías de formación superiores a la referencia, por lo tanto, el Au desestabiliza a los sistemas, sin embargo, algunos valores se encuentran muy cercanos a cero. Tal es el caso del hilo de Au en la superficie (Au

superficie) así como los sistemas Au/Zn en el centro y en la mitad de acuerdo con este modelado el ambiente y las condiciones extremas en las que se sintetizan los nanoalambres, no es descartable la posibilidad de la presencia de defectos extendidos sobre la superficie de los nanoalambres así como las sustituciones de Au por átomos de Zn en el interior de los nanoalambres. La posibilidad de sustituciones de átomos de O por Au dentro del nanoalambre se descarta debido a que sus energías de formación son muy superiores a las de los sistemas anteriores (~ 0.20 eV por encima).

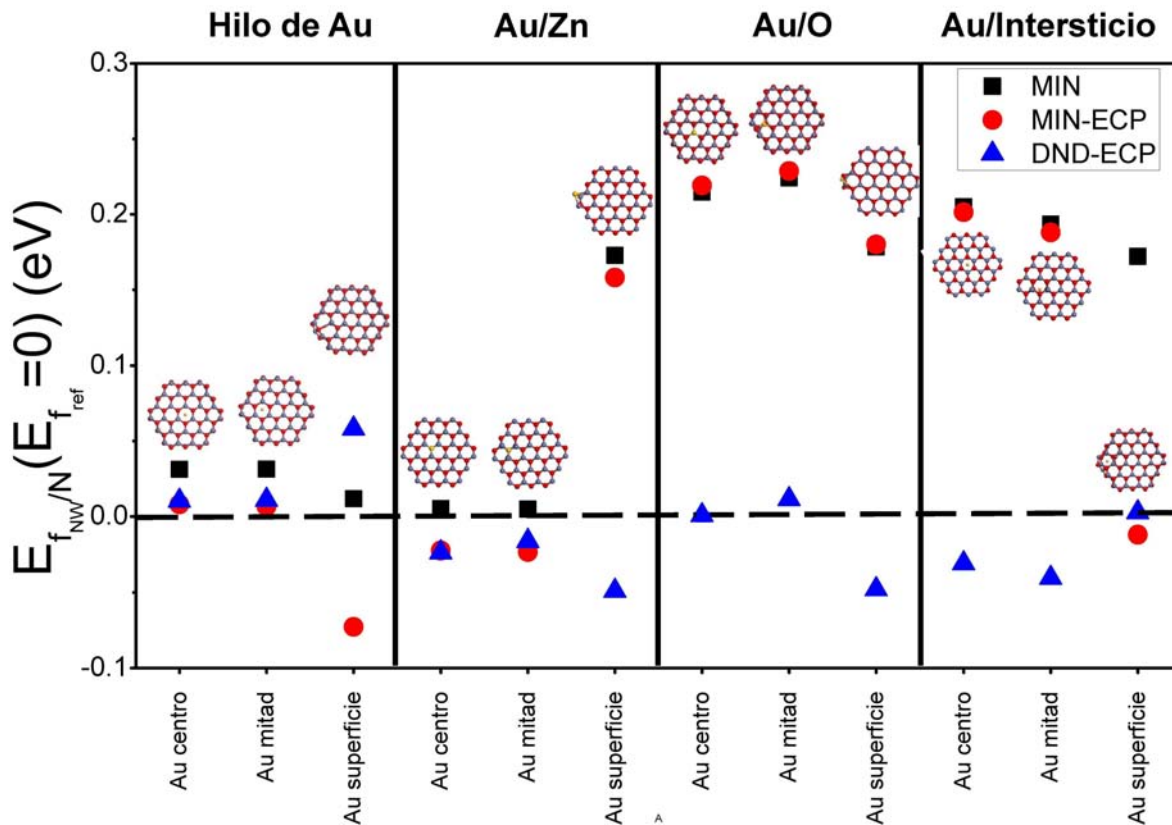


Figura 5.3: Comparación de la $E_{f_{NW/N}}(E_f=0)$ obtenida por los tres métodos

Al introducir el pseudopotencial (puntos rojos), los valores de energías de formación cambian; no obstante, la tendencia permanece casi inalterada. En este caso sí se obtienen energías de formación menores a las de la referencia: hilo de Au en la superficie, Au/Zn en el centro y mitad y Au en intersticio en la superficie. Por otra parte, los sistemas que muestran menor dispersión en energía son los hilos de Au, pues sus energías difieren ± 0.05 eV en comparación con los sistemas de Au/Zn cuya diferencia de energías entre las sustituciones en el interior y en la superficie se encuentra alrededor de los 0.18 eV. Esto es importante ya que a partir de este resultado, puede esperarse que los sistemas donde los defectos interactúan entre sí parecen ser más estables que aquellos donde los defectos están aislados. Esta tendencia del Au a agruparse (*aurofiliidad*) y formar cúmulos dentro de nanoestructuras ha sido ampliamente reportada[137][138]. Cabe men-

cionar que los sistemas donde el Au reemplaza a átomos de Zn se obtienen frecuentemente tanto de manera accidental como intencional en el dopaje. Experimentalmente se ha reportado que algunos otros defectos presentes en la red de los nanoalambres son: vacancias de O y presencia de átomos de O dentro de la red, esto último puede deberse a la sobresaturación del medio y se presenta sólo en algunas de las técnicas empleadas.

El aumento en el tamaño de la base genera tendencias completamente distintas: en primer lugar, los hilos de Au se desestabilizan por completo, obteniendo valores positivos de energías de formación; el hilo de Au en la superficie resulta ser el más inestable según este modelo; todos los sistemas del tipo Au/Zn se estabilizan siendo el sistema con Au en la superficie el más estable; los sistemas Au/O también presentan estabilidad en este modelo, siendo el más estable el sistema con Au en la superficie reemplazando a O y finalmente, los sistemas con Au en los intersticios se estabilizan en las situaciones donde el Au se encuentra en el interior y se desestabilizan cuando el Au está en la superficie. Resulta conveniente analizar los casos en la superficie, pues empleando este método, los sistemas con Au sustituyendo tanto a Zn como a O en la superficie se estabilizan, por lo tanto, se favorece el contacto entre el Au y la superficie. En otras palabras, el Au tiende a alejarse del interior del nanoalambre.

Es de esperarse que los valores de energías de formación más acertados y que muestren correspondencia con las observaciones o hipótesis experimentales se obtengan cuando la base empleada para el cálculo de estructura electrónica es de mayor calidad. Sin embargo, de acuerdo a las predicciones experimentales, resulta ser que los sistemas más estabilizados energéticamente son aquellos donde el Au reemplaza átomos de Zn o bien aquellos sistemas donde el Au permanece en los huecos de la estructura, dicha tendencia ha sido obtenida con los métodos MIN $1 \times 1 \times 1$ y MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$ pero no con DND-ECP $1 \times 1 \times 4$.

A pesar de encontrar tendencias tan dispares al aumentar el tamaño de la base, es de relevancia mencionar que la dispersión entre datos se reduce, es decir, al emplear una base de mayor calidad, la precisión de los cálculos aumenta aunque no se pueda decir nada de la exactitud. En la figura 5.6 se muestran los valores de $E_{f_{NW}/N}$ obtenidos por los tres métodos.

Como ya se mencionó, la dispersión de los datos alrededor de la $E_{f_{NW}/N}$ para el modelo DND-ECP $1 \times 1 \times 1$ es menor que en la de los dos modelos anteriores. Para estos resultados, se aprecia una estabilización de la nanoestructura cuando el Au sustituye átomos en la superficie. Por lo tanto, es posible apreciar una expulsión del Au de la nanoestructura hacia el exterior lo cual no es del todo absurdo, pues el nanoalambre tendería a permanecer sin impurezas. De forma general, bajo este modelo, los sistemas con impurezas puntuales de Au resultan más estables que aquellos donde

el material se encuentra puro. No obstante, tomando en consideración las condiciones de síntesis de nanoalambres comunmente utilizadas, es muy probable que experimentalmente se obtenga una infinidad de posibles estructuras aunque algunas de ellas se obtendrían en mayor proporción que otras. Sin embargo, existen esfuerzos por implementar métodos de síntesis a temperaturas no mayores a 90°C que involucran la participación de agentes químicos y regulación del pH que hasta el momento siguen presentando discrepancias y problemas en el control del medio de reacción[140].

Finalmente, los datos más acertados a los reportados en la literatura corresponden a los obtenidos con el modelo MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$, por lo tanto, se esperaría obtener en el medio de síntesis una cantidad representable de nanoalambres con impurezas extendidas de Au en la superficie las cuales podrían ser detectables experimentalmente así como impurezas puntuales de Au en el interior del nanosistemas, sobre todo en sitios de Zn. Esta informacion se encuentra en buen acuerdo con los nanosistemas con impurezas obtenidos experimentalmente, algunos de ellos se muestran en la figura 5.4.

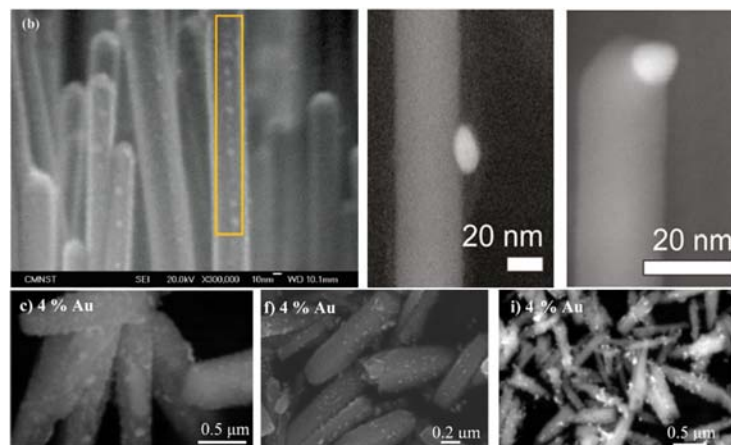


Figura 5.4: Ejemplo de nanoalambres de ZnO dopados con Au[73]. Imágenes obtenidas por SEM.

5.3. Propiedades electrónicas: PBE/MIN

Para hacer este análisis se eligió el grupo de resultados más completo que se tiene hasta el momento de la escritura de este trabajo. En esta sección se analizarán las propiedades electrónicas de los nanoalambres: bandas de energía, densidades de estado totales y parciales y potenciales electrostáticos. El análisis de propiedades electrónicas se ha hecho empleando los métodos MIN $1 \times 1 \times 1$, MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$ y DND-ECP $1 \times 1 \times 4$. Con el método MIN $1 \times 1 \times 1$ se realizó una optimización total de la geometría del nanoalambre obteniendo bandas de energía y densidades de estado.

5.3.1. Defecto extendido: Hilo de Au

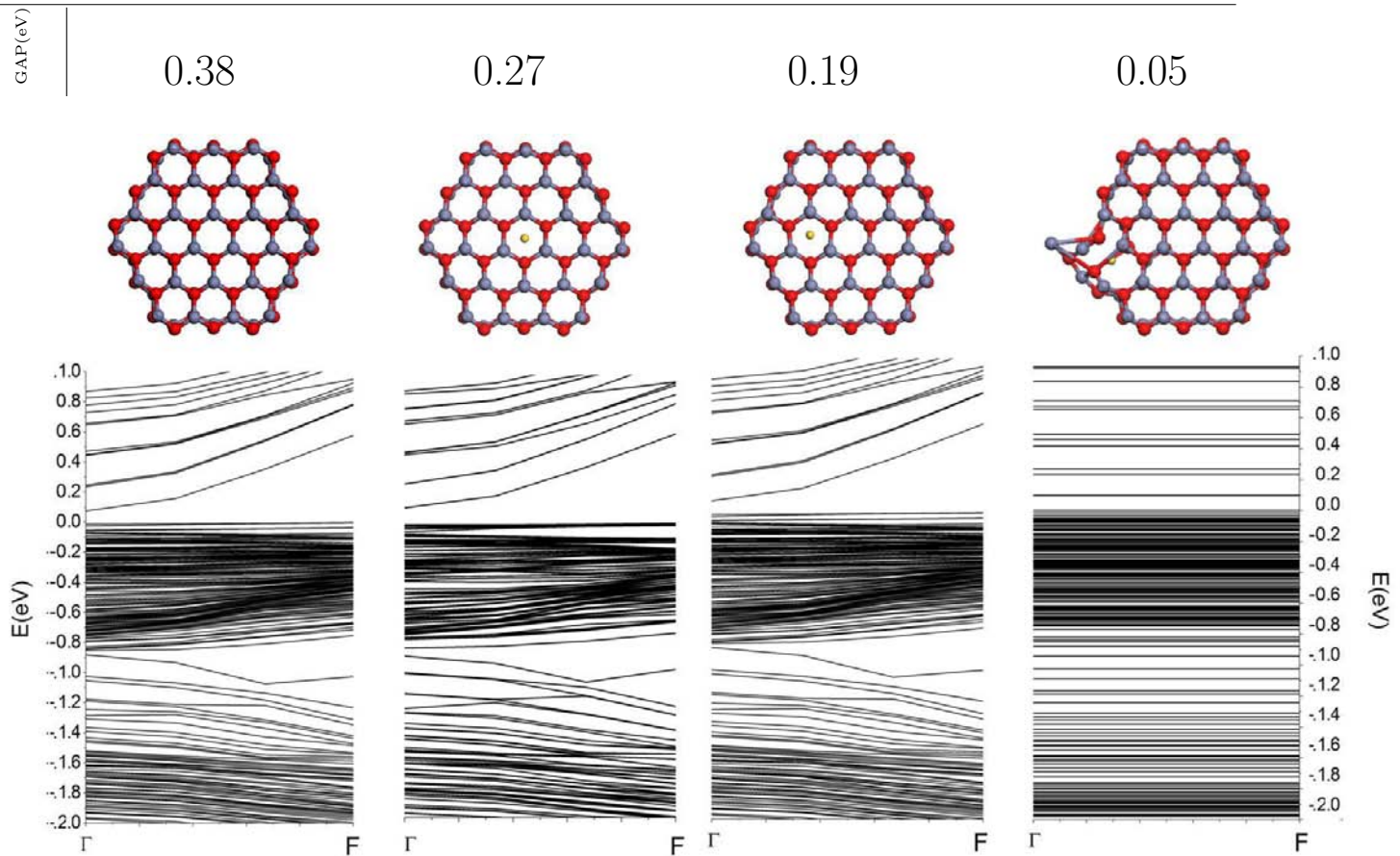
En primer lugar se presentan los diagramas de bandas para los sistemas con hilos de Au. La tabla 5.1 muestra las bandas de energía para dichos sistemas.

Tal como se reportan en la bibliografía[141], la visualización de las bandas se aprecia en los puntos de alta simetría que corresponden al eje de crecimiento de los nanoalambres (de Γ a F) entre los valores de -0.08 a 0.08 eV, circundantes al gap. Para el sistema de referencia es evidente que las transiciones de mínima energía se encuentran en el punto Γ , no obstante, no corresponde al valor del gap reportado pues la población de estados electrónicos en el punto Γ es exigua y la manera de escalar un gap es tomando en consideración los sitios con mayor probabilidad y disponibilidad de estados. De manera adicional, en la región cercana al punto Γ la pendiente de las bandas es creciente. Dado que la curvatura de las banda de energía está relacionada con la masa efectiva de los electrones a través de la ecuación 2.43, es de esperarse que regiones donde las bandas sean puntos de inflexión o cambien de región creciente a decreciente, la masa efectiva de los electrones sea menor y por lo tanto las transiciones electrónicas se vean favorecidas[129]. Cabe mencionar que la transición interbanda electron - hueco ocurre si y solo si el momento lineal de ambas entidades es el mismo, es decir no existe un cambio en el momento total del sistema, la conservación del momento total es una condición del espacio recíproco[94]. Por lo tanto, en el material puro que en este caso se trata de un semiconductor intrínseco de transiciones interbandas directas, el valor del gap será aquel donde la población sea mayor lo cual no implica que justo sobre ese punto del espacio recíproco se tenga mayor movilidad electrónica.

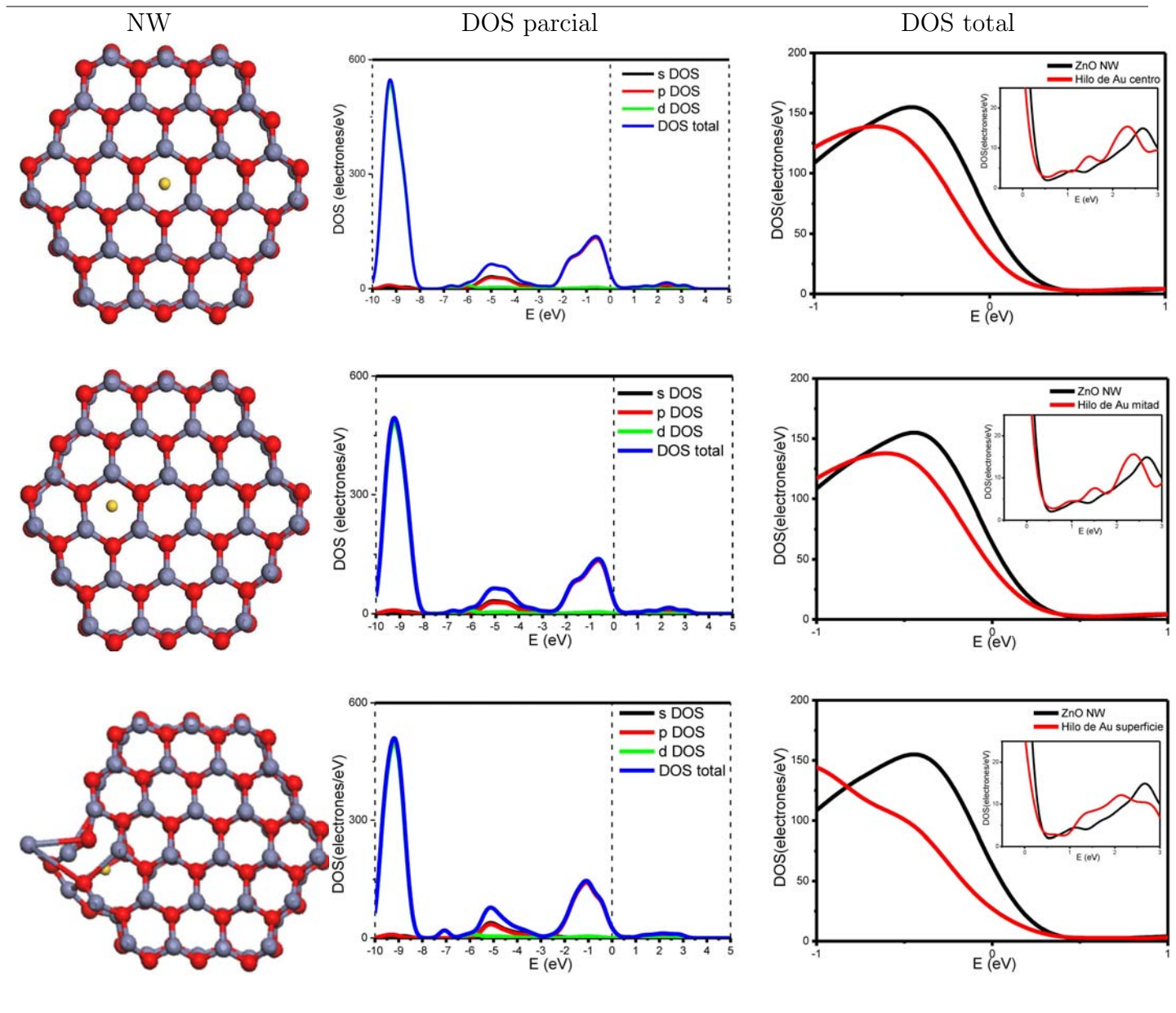
Analizando los sistemas con hilo de Au en el centro y mitad, no se visualiza un cambio significativo entre estos sistemas y el de referencia, es de esperarse que la intrusión de un defecto intersticial induzca la aparición de estados dentro del gap que pueden ser donadores o aceptores dependiendo de la naturaleza electrónica del átomo introducido; en este caso esa intrusión de estados no se percibe lo cual en concordancia con el análisis de orbitales de frontera, reafirma que las transiciones electrónicas no se encuentren guiadas por el defecto. Por el contrario, para el sistema con hilo de Au en la superficie la morfología de las bandas es completamente distinta, pues ninguna de ellas presenta curvatura. A partir de ellas se puede deducir que las transiciones electrónicas no se encuentran favorecidas sobre el eje de crecimiento de los nanoalambres.

En acuerdo con el análisis de bandas, las densidades de estado (tabla 5.2) muestran un corrimiento del nivel de Fermi por encima de cero, lo que puede deberse a la falta de exactitud del método aunado a que no se aprecia formalmente una brecha o gap, mas bien se aprecian estados disponibles para todos los niveles de energía. En la primera columna se aprecia la densidad

Tabla 5.1: Bandas de energía para los sistemas con hilos de Au mediante el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ obtenidos sobre la dirección de crecimiento de los nanoalambres.



de estados parcial para cada familia de orbitales atómicos empleados en el cálculo de estructura electrónica. En dicha gráfica se visualiza a los estados ocupados por electrones d del Zn en el intervalo de -10 a -8 eV. De -6 a -4 eV la población de estados s y p aumenta, los estados s corresponden a los electrones 3s del Zn y a los 6s en el caso de los alambres con Au, justo por debajo del valor del gap, el aporte mayoritario corresponde a los estados 2p del O, por lo tanto y como es bien sabido, las transiciones electrónicas mayoritarias entre la banda de valencia y la de conducción corresponden a electrones 2p. Los cambios en la DOS parcial debidos a las diferentes posiciones del Au son apreciables en la región de -4 a -6 eV, en la cual se hace más evidente la participación de los electrones 6s del Au, para el caso de hilo de Au en superficie se aprecia una DOS más localizada que en los casos anteriores. Para valores cercanos al gap, la DOS no se ve significativamente modificada.

Tabla 5.2: Densidades de estados para los sistemas con hilos de Au obtenidos por el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ 

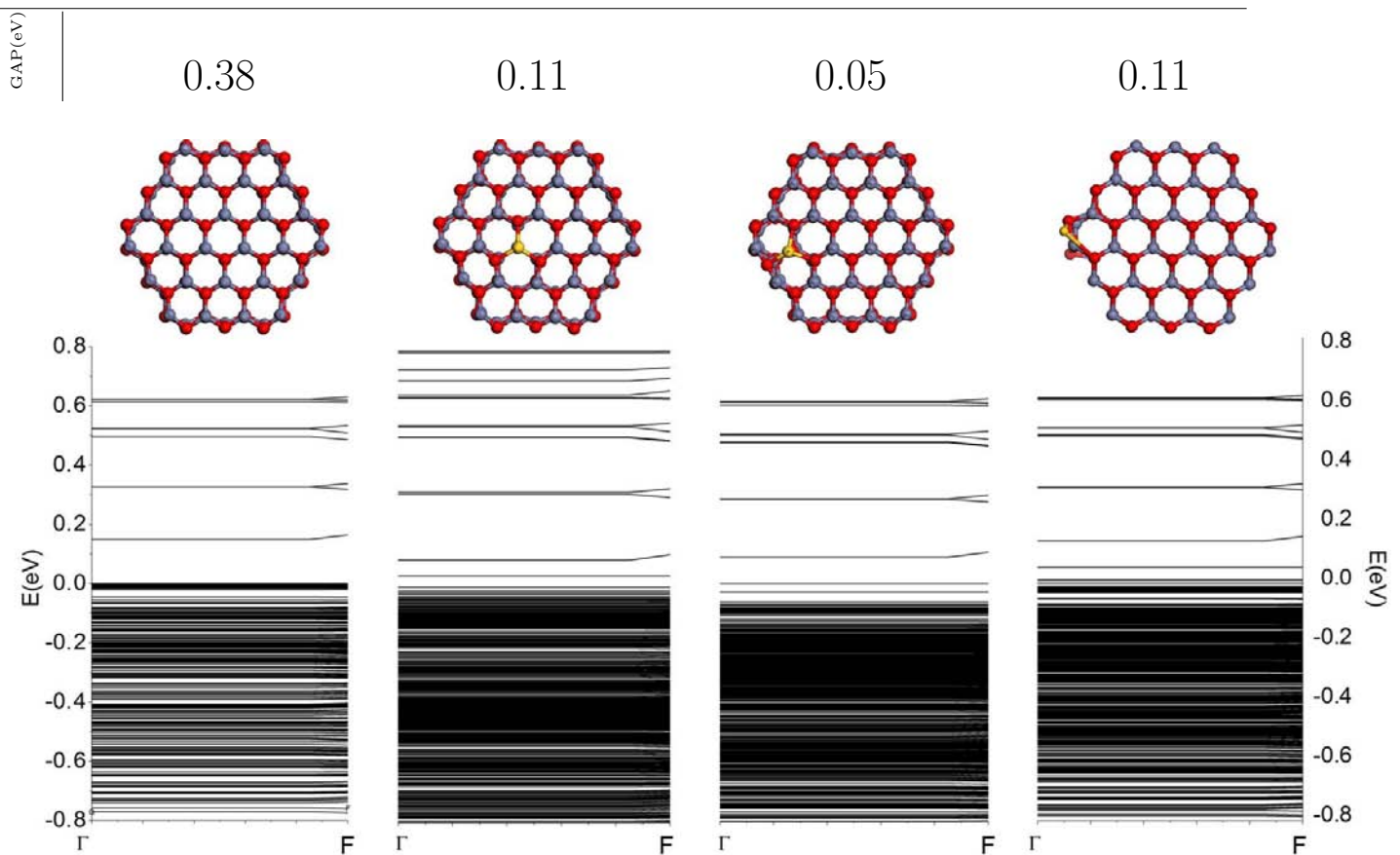
Con la finalidad de apreciar el cambio en la DOS alrededor del nivel de Fermi es conveniente comparar la DOS total de los sistemas con el sistema de referencia. Justo por encima de -1 eV, se aprecia para los tres casos una menor localización de la DOS total en comparación con el sistema de referencia. Para el caso del hilo en la superficie es apreciable un corrimiento del máximo local de la DOS total hacia valores más negativos lo cual se esperaría en un aumento en el valor del gap. En el “inset” de cada gráfica se aprecia la DOS total por encima del nivel de Fermi. En los dos primeros casos se visualiza un aumento en la localización de la DOS alrededor de 1.5 eV debido a

la intrusión de estados disponibles pertenecientes al Au. Otro máximo local se aprecia por encima de 2 eV. Para el caso en la superficie, la DOS se muestra completamente deslocalizada a partir de 1 eV. En estas gráficas se hace evidente la falta de un gap, fenómeno atribuido a la deficiencia del método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ en la estimación de propiedades electrónicas.

5.3.2. Defecto puntual: Au/Zn

Las bandas de energía (tabla 5.3) para estos sistemas se muestran completamente planas, esto debido al número de átomos en la celda unitaria ya que para este caso, el tamaño de la malla incluye a los 432 átomos definidos en un sólo punto ($1 \times 1 \times 1$). La planaridad de las bandas se traduce como menor movilidad electrónica sobre los puntos Γ y F . Dentro de la región de valencia son muy evidentes las bandas aportadas por el Au. Para todos los casos el gap ha disminuido encontrando el valor mínimo para el sistema Au/Zn mitad. En este caso el Au se encuentra como un defecto tipo n, donador de densidad electrónica en niveles inferiores a la banda de conducción.

Tabla 5.3: Bandas de energía para los sistemas Au/Zn mediante el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ obtenidos sobre la dirección de crecimiento de los nanoalambres.

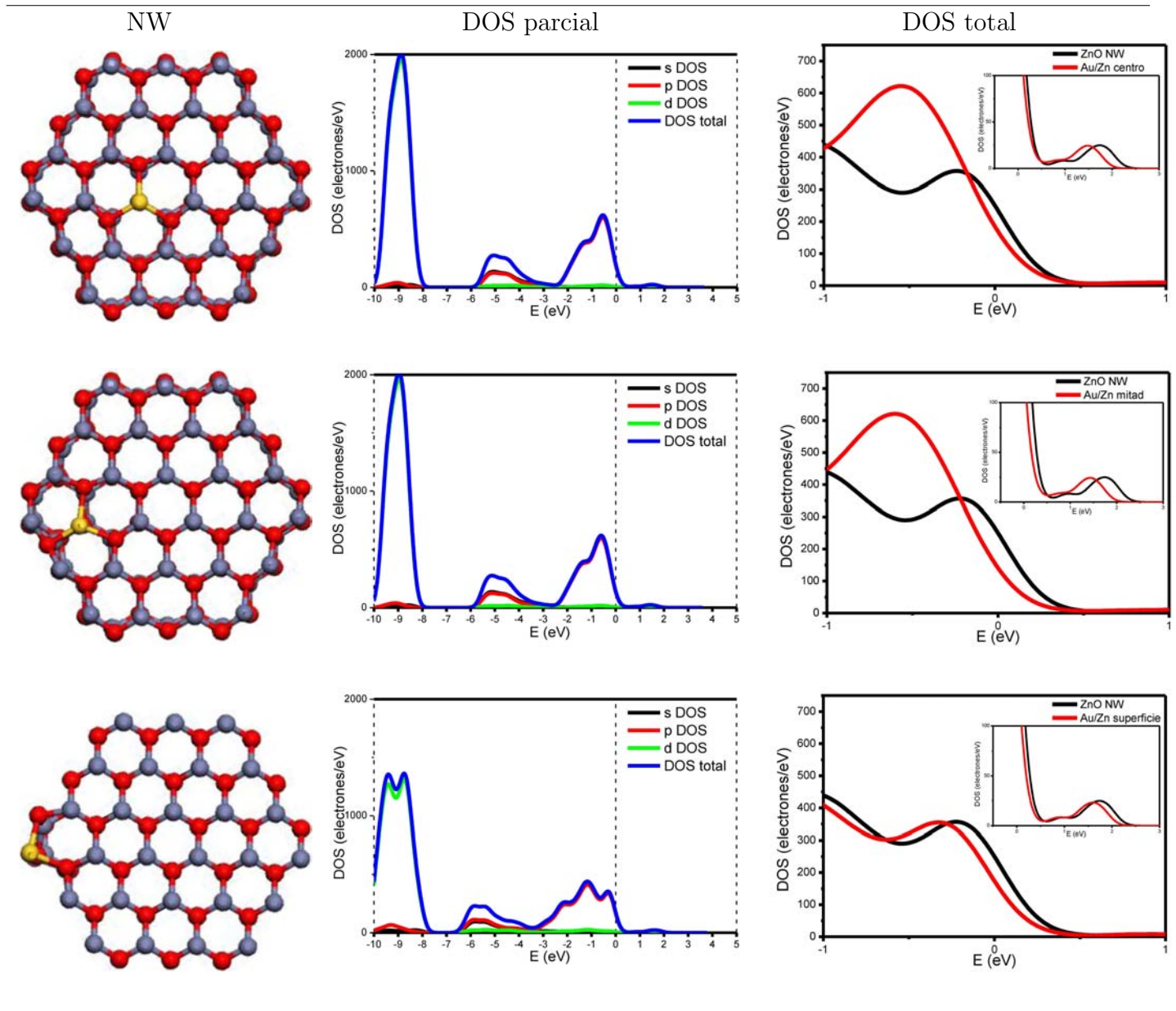


La tabla 5.4 muestra las DOS para el caso Au/Zn, en comparación con el sistema de hilos de Au se aprecia un aumento en la DOS parcial y total, esto es debido al aumento en la cantidad de electrones en este sistema dado que la celda unitaria es mayor. Con respecto a la DOS total se aprecia un cambio en la forma y distribución para el ZnO NW en comparación con la celda empleada para los hilos de Au, este cambio no es de esperarse y puede verse como un defecto del cálculo al tamaño del modelo pues para este sistema la DOS se ve más deslocalizada y repartida en dos máximos locales. Cabe mencionar que al igual que el caso anterior no se tienen estados completamente desocupados alrededor del gap sin embargo sí se aprecia un mínimo alrededor del mismo. Los sistemas con Au en el interior (centro y mitad) muestran un máximo en la DOS altamente localizado justo por debajo del nivel de Fermi, esto debido a que el Au además de introducir estados ocupados, redistribuye la DOS total de tal forma que se centre un máximo sobre un sólo valor. Por el contrario, el caso en la superficie muestra un cambio no tan apreciable a la DOS del ZnO NW. Un cambio que es común en todos los sistemas es la presencia de estados deslocalizados a valores más cercanos a cero en comparación con el ZnO NW, esta aparición de estados se asocia a las bandas introducidas dentro del gap y por lo tanto en la disminución del gap de 0.38 eV para el ZnO NW a 0.11 y 0.05 eV.

El cambio más notable en la DOS parcial con respecto a los sistemas anteriores es el aumento al número de estados debido al aumento en el número de átomos por celda unitaria. Estas gráficas muestran estados justo en el nivel de Fermi de naturaleza p mayoritariamente de O, tal como se reporta en la literatura[46][129] aunque también es apreciable una mínima contribución proveniente de electrones d pertenecientes originalmente al Au. A valores de energía negativos, el desdoblamiento de estados mayoritariamente de tipo d sufre un fuerte cambio para el sistema Au/Zn en superficie. También para este sistema se aprecia mayor deslocalización de estados en el nivel de Fermi lo cual podría identificarse a una menor probabilidad de transición de electrones (para evaluar este efecto será necesario contrastar con los datos de reactividad mostrados en la sección 5.6).

La disminución del gap en los sistemas con Au en el interior también se favorece debido a la aparición de estados por encima del gap lo cual no ocurre con el sistema Au/Zn en la superficie, razón por la cual el gap vuelve a aumentar a 0.11 eV. No obstante, estos sistemas se encuentran favorecidos en cuanto a la disminución de la brecha teniendo la participación del Au como defecto donador de densidad electrónica. Esta información podrá relacionarse con la energía de ionización y la afinidad electrónica.

Tabla 5.4: Densidades de estados para los sistemas Au/Zn obtenidos por el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$

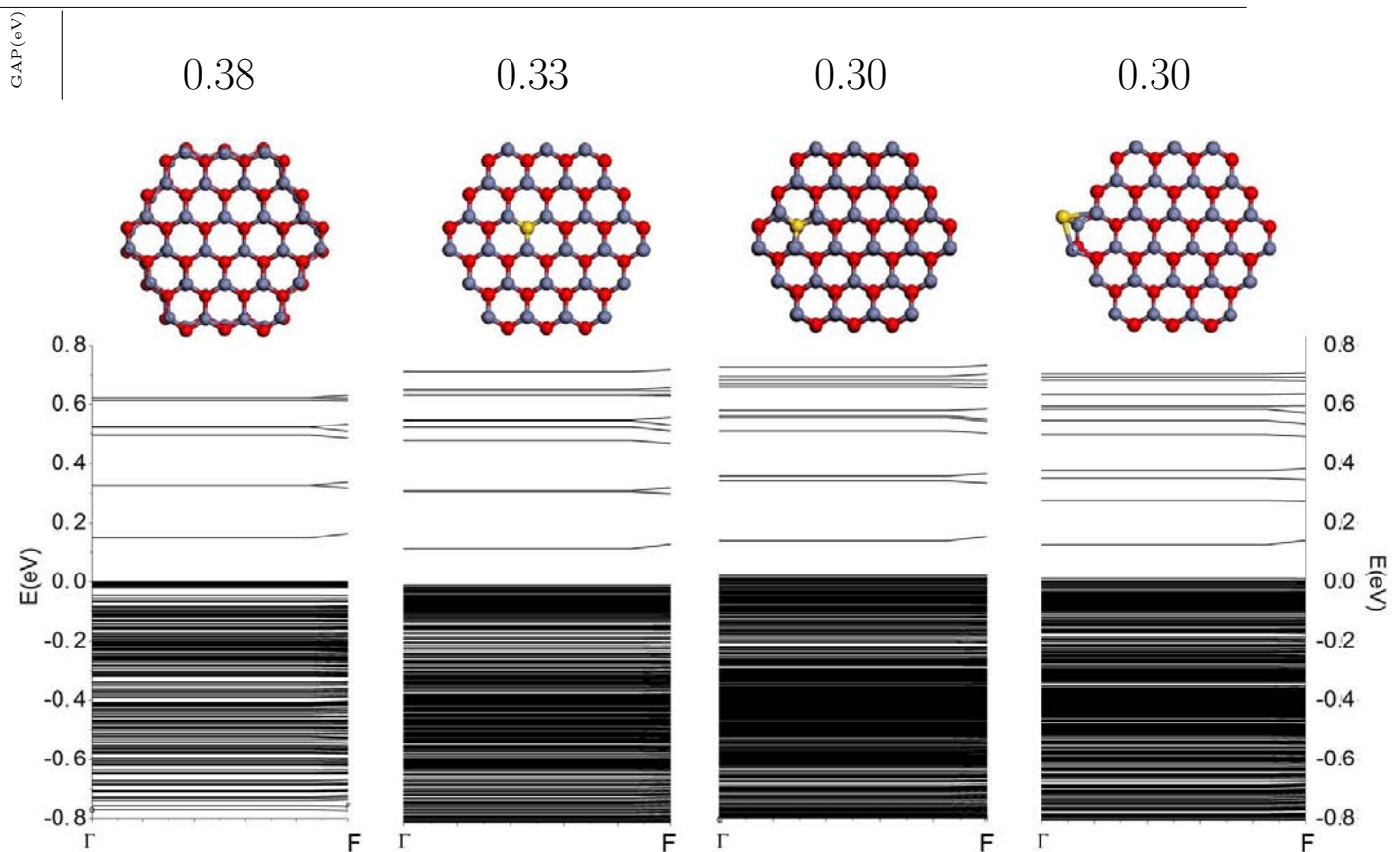


5.3.3. Defecto puntual: Au/O

En las bandas mostradas en la tabla 5.5, no se percibe ninguna alteración dentro del valor de la brecha debida a estados del Au. En este caso, el Au no introduce estados dentro de la brecha, por lo tanto, no modifica las transiciones electrónicas intrabanda ni el valor del gap. Esta tendencia ha sido estudiada, verificando que el Au funge como donador de densidad electrónica en proporción equivalente o menor al aporte hecho por el O el cual introduce electrones tipo p dentro del nivel de Fermi.

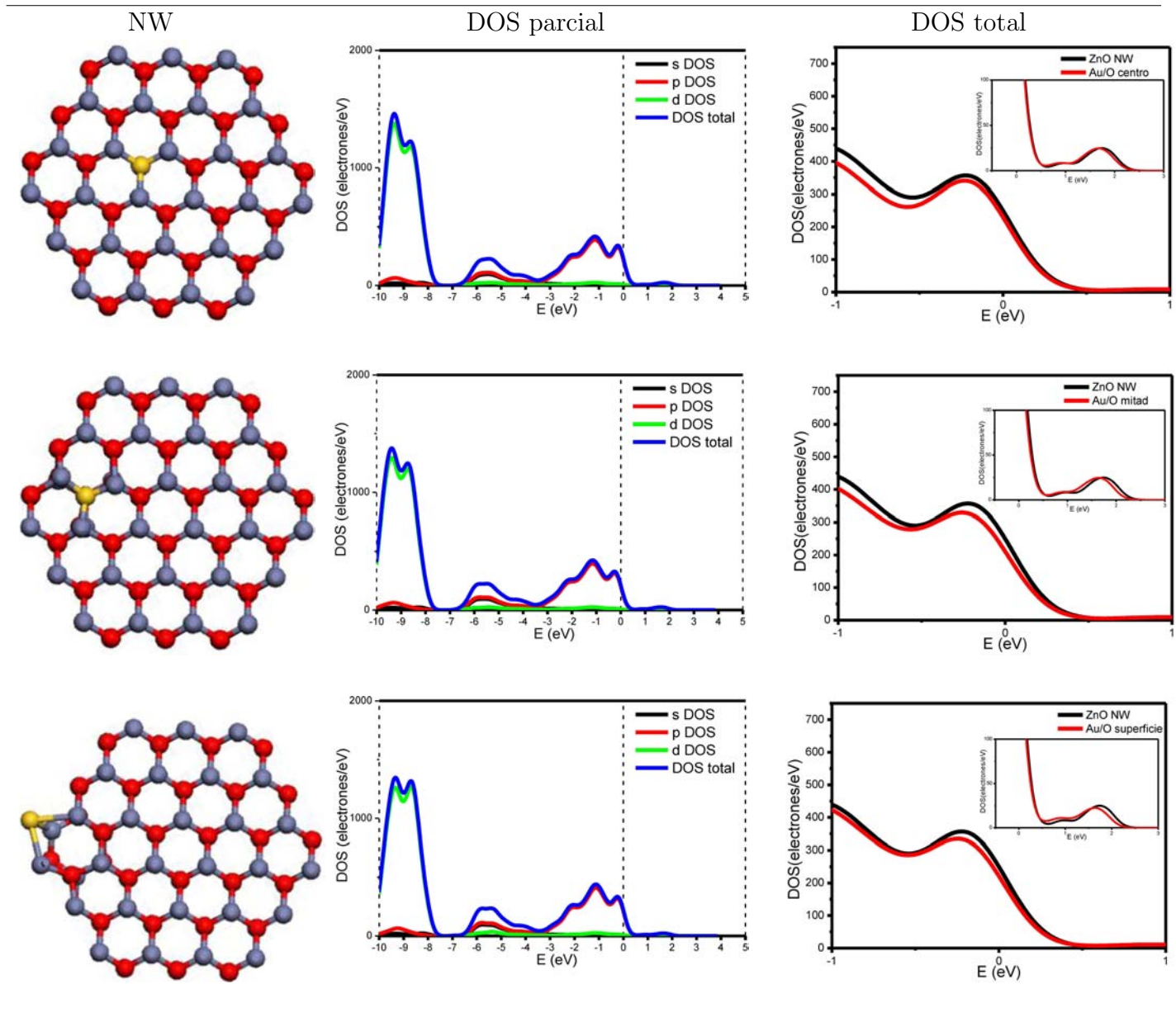
Es importante remarcar que en estos sistemas no se aprecia un cambio en las bandas tan significativo como en el caso Au/Zn, pues su distribución de estados es muy semejante al sistema de referencia donde el O sigue siendo el mediador en la conducción ente bandas. Estos resultados desmienten, en cierta medida, la hipótesis que la fotoluminiscencia en nanoalambres de ZnO se asocia comunmente a vacancias de oxígeno [20][24][142][143][144][145][146]

Tabla 5.5: Bandas de energía para los sistemas Au/O mediante el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ obtenidos sobre la dirección de crecimiento de los nanoalambres.



Resulta interesante la aparición de bandas desocupadas a valores positivos de energía, estas bandas podrían estar involucradas en transiciones electrónicas de alta energía. La planaridad de las bandas observada para estos sistemas disminuye la probabilidad de transiciones electrónicas lo cual no ocurrió con las celdas estudiadas con los hilos de Au. Esto muestra que un aumento en el número de átomos en la celda unitaria sí altera considerablemente los resultados electrónicos. Por lo tanto, debe ser un punto importante a considerar antes de realizar cálculos de propiedades electrónicas.

Tabla 5.6: Densidades de estados para los sistemas Au/O obtenidos por el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$



La DOS total corrobora las inferencias analizadas en las bandas pues no se aprecia una modificación significativa debida a la presencia de O. Al igual que en los dos casos anteriores, la distorsión del nanoalambre tiene efecto en la distribución de estados pues son visibles los cambios en la DOS total al compararlos con la referencia. No obstante, para el caso Au/O en superficie, la modificación no ha tenido el mismo impacto que en el hilo y en el caso Au/Zn.

De igual manera se ha analizado la DOS parcial para cada sistema. La DOS cercana al nivel de Fermi se asocia mayoritariamente a electrones tipo p pertenecientes al O, mientras que los estados por encima de dicho nivel no se modifican apreciablemente. La distribución de estados tipo d abarca un intervalo de energía distinto que en los sistemas con hilos de Au, esto puede atribuirse nuevamente al tamaño de la celda ya que es de esperarse que la distribución de estados sea muy semejante sin importar el aumento de la celda, razón por la cual para cualquier cálculo mecánico-cuántico de sólidos la etapa de validación resulta imprescindible.

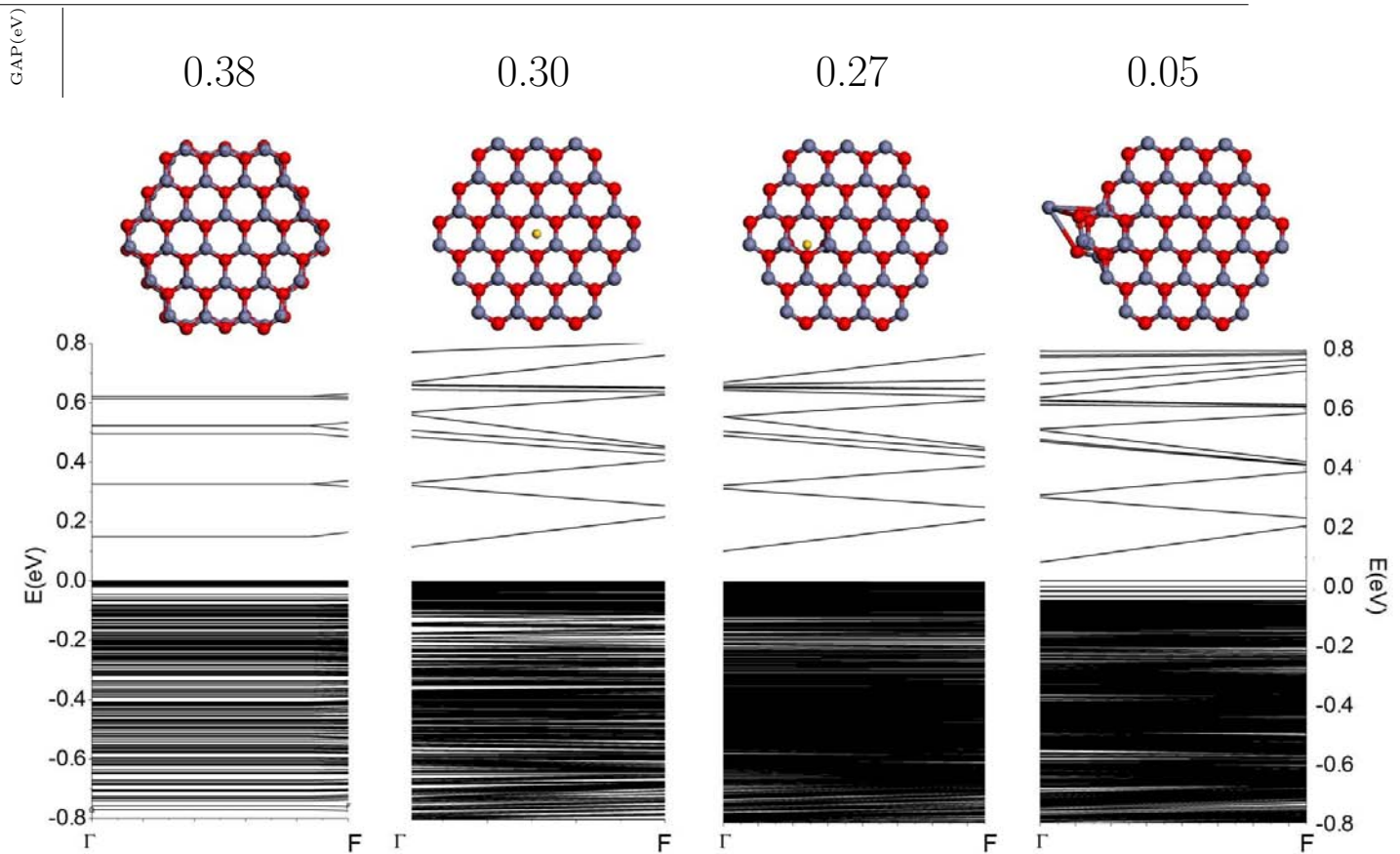
5.3.4. Defecto puntual: Au/Intersticio

La morfología de las bandas (tabla 5.7) se ha modificado en comparación con los sistemas anteriores donde se empleó el mismo sistema. En este caso, las bandas presentan un decaimiento hacia el punto Γ en todos los sistemas. Esto es importante ya que tanto para los hilos de Au como en Au/Intersticio, las bandas muestran decaimiento en el mismo punto. Esto quiere decir que las transiciones electrónicas son llevadas a cabo preferentemente en la dirección de crecimiento del nanoalambre y no hacia los lados, por este motivo, la morfología de las bandas ha sido la misma en los casos Au/Zn y Au/O donde el Au se encontraba obstuido por lo átomos de la red sobre el eje de crecimiento.

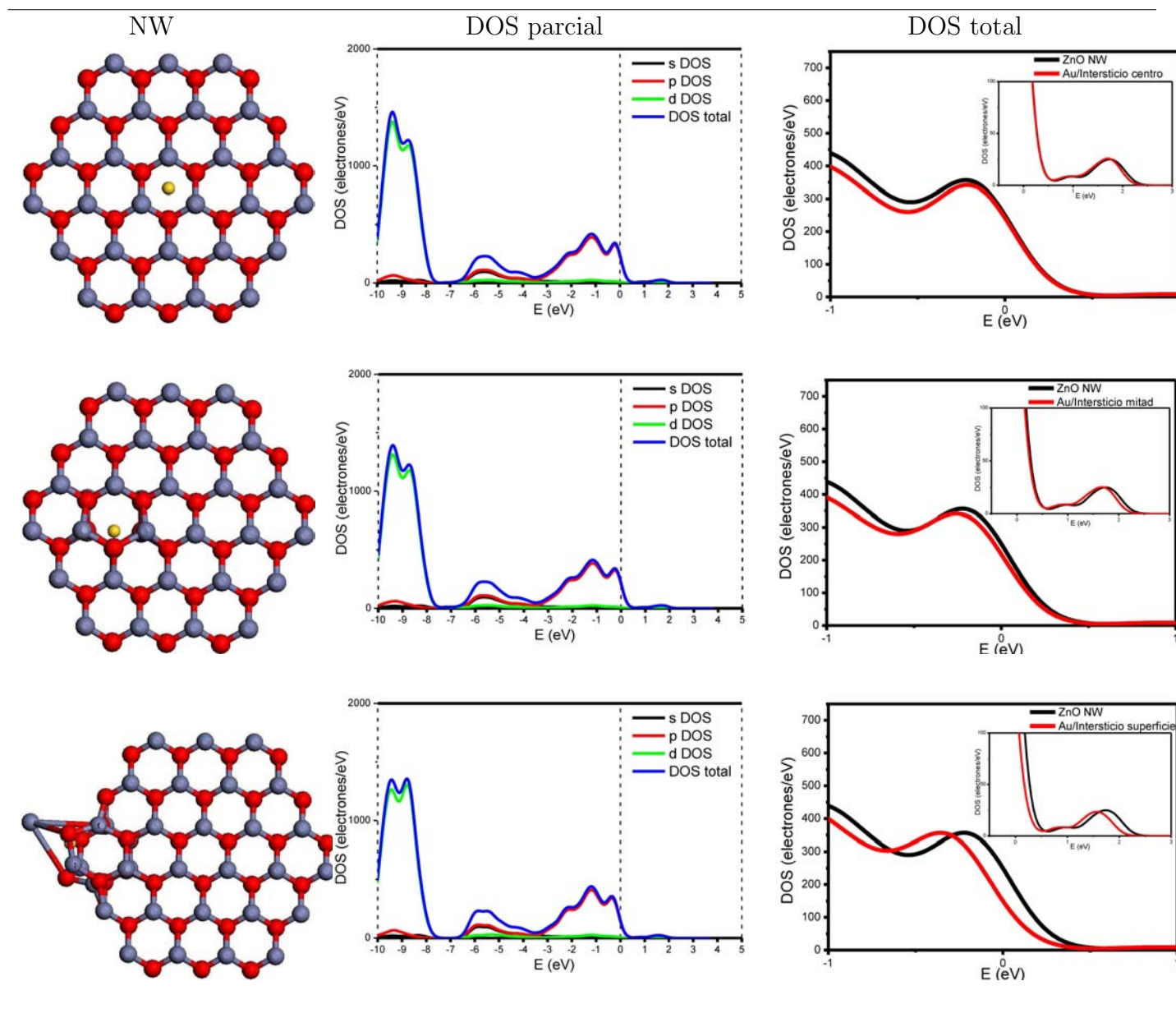
La primera banda desocupada no se atribuye al Au pero sí el cambio en su morfología. Como se visualiza en la tabla 5.7 el cambio en la morfología de las bandas ocurre en la banda de conducción mayoritariamente. Ya que el cambio es importante en la banda de conducción, es de esperarse que la presencia de átomos de Au en los intersticios de los nanoalambres sea detectable o al menos esperada en el análisis experimental, sobre todo mediante estudio de excitones y de transiciones intrabanda a valores altos de frecuencia. La disminución del gap se encuentra relacionada con la deformación y alteración de la simetría pues tanto en los hilos de Au como en este caso, el sistema más deforme presenta el menor gap.

Con respecto a la DOS (tabla 5.8), puede comprobarse que el nivel de Fermi se encuentra dentro de la banda de valencia en todos los casos, en menor medida en el sistema Au/Intersticio en superficie donde la DOS se encuentra completamente desplazada hacia valores menores de energía tanto en la banda de conducción como en la de valencia. Es interesante analizar que para los defectos intersticiales, el Au en la superficie deforma el entorno del nanoalambre (hacia los primeros vecinos) mientras que al encontrarse en el interior, el diámetro del sistema aumenta en su totalidad (esto puede apreciarse en la tabla 7.1).

Tabla 5.7: Bandas de energía para los sistemas Au/Intersticio mediante el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ obtenidos sobre la dirección de crecimiento de los nanoalambres.



Hasta el momento se han analizado densidades de estados y bandas de energía de los nanoalambres en conjunto, pues todas ellas corresponden a propiedades equivalentes que proporcionan información concordante y obtenida a partir del mismo cálculo de estructura electrónica. El modelo químico empleado en esta sección puede funcionar como una primera aproximación hacia la estimación de propiedades electrónicas. No es posible menospreciarlo ya que muchos de los resultados analizados hasta el momento concuerdan con datos experimentales y con la teoría clásica de semiconductores mostrados a lo largo de la sección 2.1 y 2.2, no obstante, es preciso el empleo de bases de mejor calidad con la finalidad de incluir un número mayor de puntos en el espacio recíproco así como mayor precisión en la estimación de la energía y la optimización de las estructuras.

Tabla 5.8: Densidades de estados para los sistemas Au/Intersticio obtenidos por el método PBE/MIN $1 \times 1 \times 1$ 

5.4. Propiedades electrónicas: PBE/MIN-ECP

Se hizo el cálculo de estructura electrónica de todos los sistemas mediante una optimización total de la geometría empleando el funcional PBE y la base MIN con un pseudopotencial efectivo para la descripción de los electrones del core del Zn y del Au. Para la definición de los puntos k en el espacio recíproco se empleó una malla de $1 \times 1 \times 1$ bajo el esquema de Monkhorst-Pack. El uso de pseudopotenciales se ha visto favorecido cuando se tienen átomos de metales de transición.

Los resultados obtenidos corresponden a densidades de estado totales y parciales, diámetros, ángulos de enlace y diedrales así como potenciales electrostáticos. En la figura 5.5 se visualiza el mapeo del potencial electrostático graficado sobre la superficie de la densidad electrónica para el sistema ZnO NW ($\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$). Las regiones de color rojo corresponden a zonas con alto potencial electrostático mientras que las de color azul a regiones de bajo potencial. Los diagramas de potencial electrostático son de gran utilidad como parámetro netamente descriptivo del cambio en la distribución electrónica y por lo tanto de la carga en el interior del sistema en el estado basal. En este trabajo, el potencial electrostático se emplea como una manera de corroborar y entender mejor los resultados de las densidades de estado.

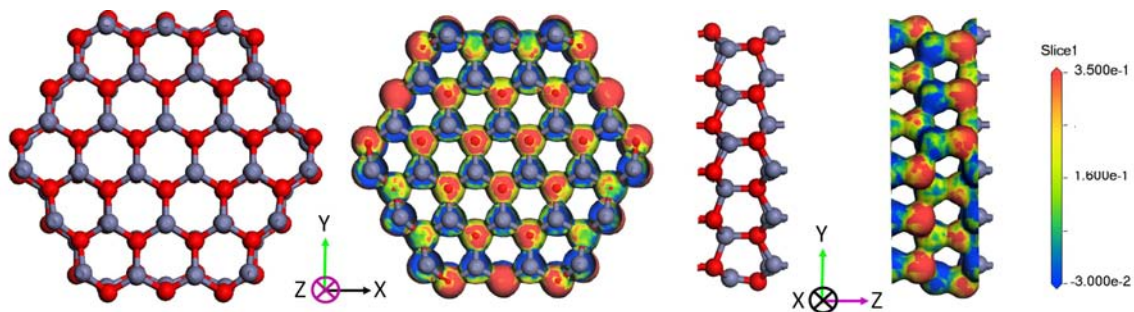


Figura 5.5: Potencial electrostático (PES) mapeado sobre la densidad electrónica (isovalor=0.07) para el sistema ZnO NW ($\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$)

La figura 5.6 muestra dos planos de potencial electrostático para el sistema ZnO NW ($\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$) realizados con dos diferentes planos de corte en el nanoalambre. Los planos son ortogonales al eje de crecimiento z . En el esquema de la derecha se hace evidente el cambio en la distribución de electrones en regiones cercanas a la superficie siendo éstas las que presentan mayor potencial electrostático de todo el material. Por lo tanto, se usarán planos equivalentes en los análisis posteriores.

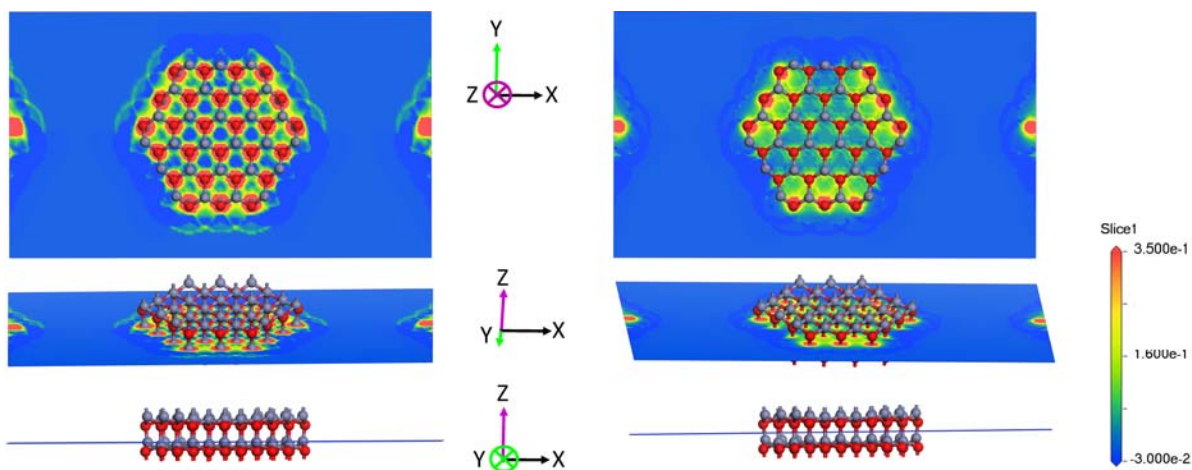
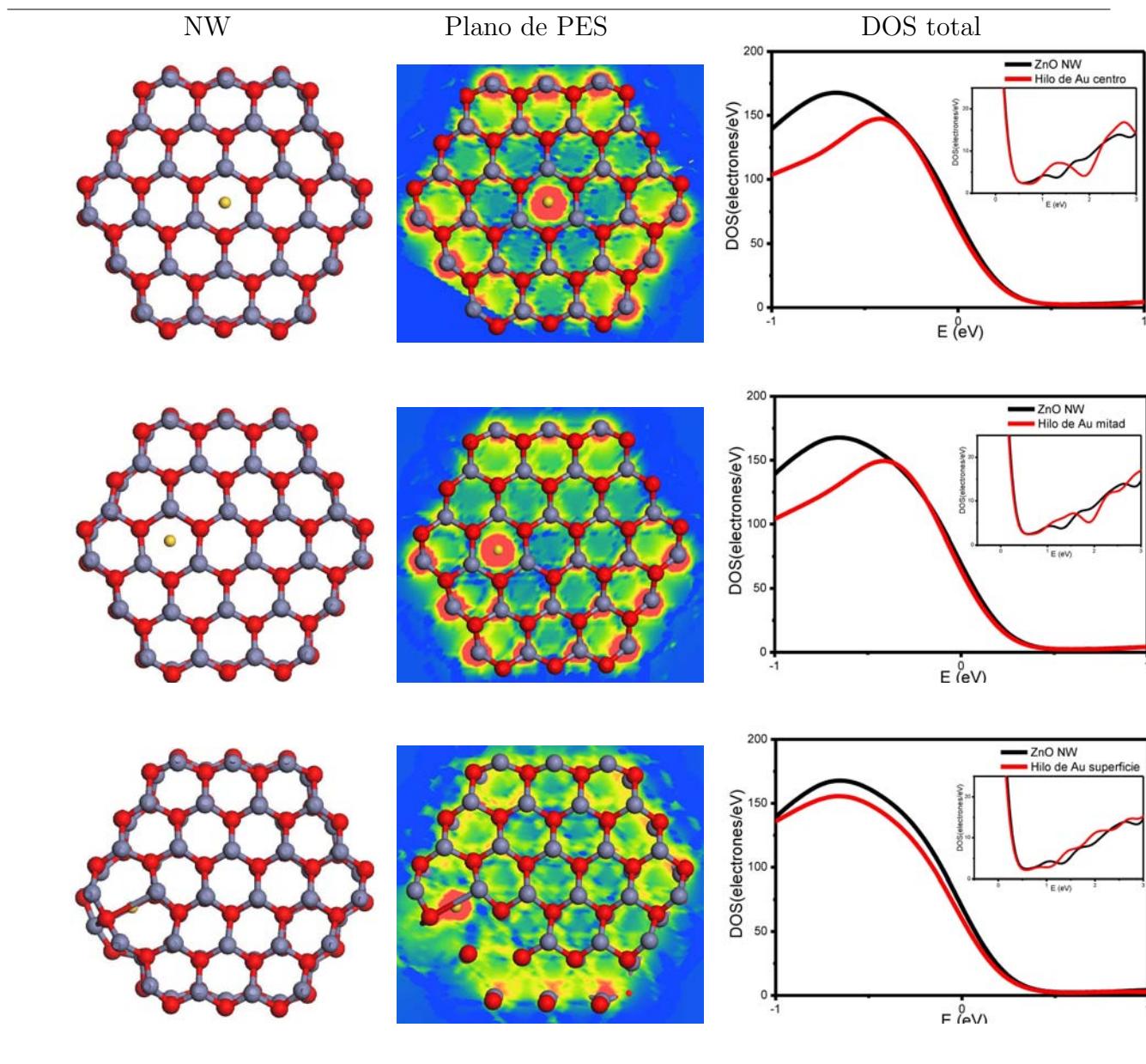


Figura 5.6: Planos de potencial electrostático para el sistema ZnO NW ($\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$).

5.4.1. Defecto extendido: Hilo de Au

La tabla 5.9 muestra las densidades de estado para los sistemas con hilos de Au obtenidos por este método.

Tabla 5.9: Densidades de estados y planos de PES para los sistemas con hilos de Au obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$



Es notorio el cambio en la descripción al incluir el pseudopotencial pues en comparación con el método anterior (tabla 5.2) el aporte del Au en la densidad electrónica es inexistente, teniendo al

O como el principal en las transiciones del gap. Los potenciales electrostáticos muestran el cambio en la distribución de carga total del nanoalambre. Es evidente el efecto neto que tiene el Au sobre el nanoalambre pues modifica la distribución de carga presente para el nanoalambre prístino (figura 5.9), en los tres casos se aprecia al Au como principal donador de densidad electrónica que era de esperarse debido a su comportamiento como donador tipo n ya que la densidad de estados total muestra disponibilidad de estados por encima de cero pertenecientes a la banda de valencia (valores negativos sobre el eje de las abscisas).

Por otra parte, las DOS totales muestran un menor cambio justo en el nivel de Fermi en comparación con el método anterior. Cabe resaltar que en este caso, el valor de estados en la brecha ha disminuido lo cual es de esperarse. Los sistemas con hilo en el interior muestran un cambio en la morfología de la distribución de estados a valores negativos mientras que para el hilo en la superficie la distorsión es mínima, notablemente, este sistema posee una estabilidad relativa mayor que el nanoalambre prístino. Aparentemente, la conservación en la distribución de estados ocupados permite mayor estabilidad al sistema.

En la banda de conducción se hace evidente la presencia de estados entre 1 y 2 eV los cuales reducen el tamaño del gap y corroboran nuevamente el papel de donador tipo n del Au. Un hecho importante es que a este nivel, la obtención de bandas de energía resulta imposible debido al alto número de vectores de onda o puntos k requeridos para calcular las bandas, no obstante el análisis de la DOS total permite obtener información equivalente a la proporcionada por las bandas.

5.4.2. Defecto puntual: Au/Zn

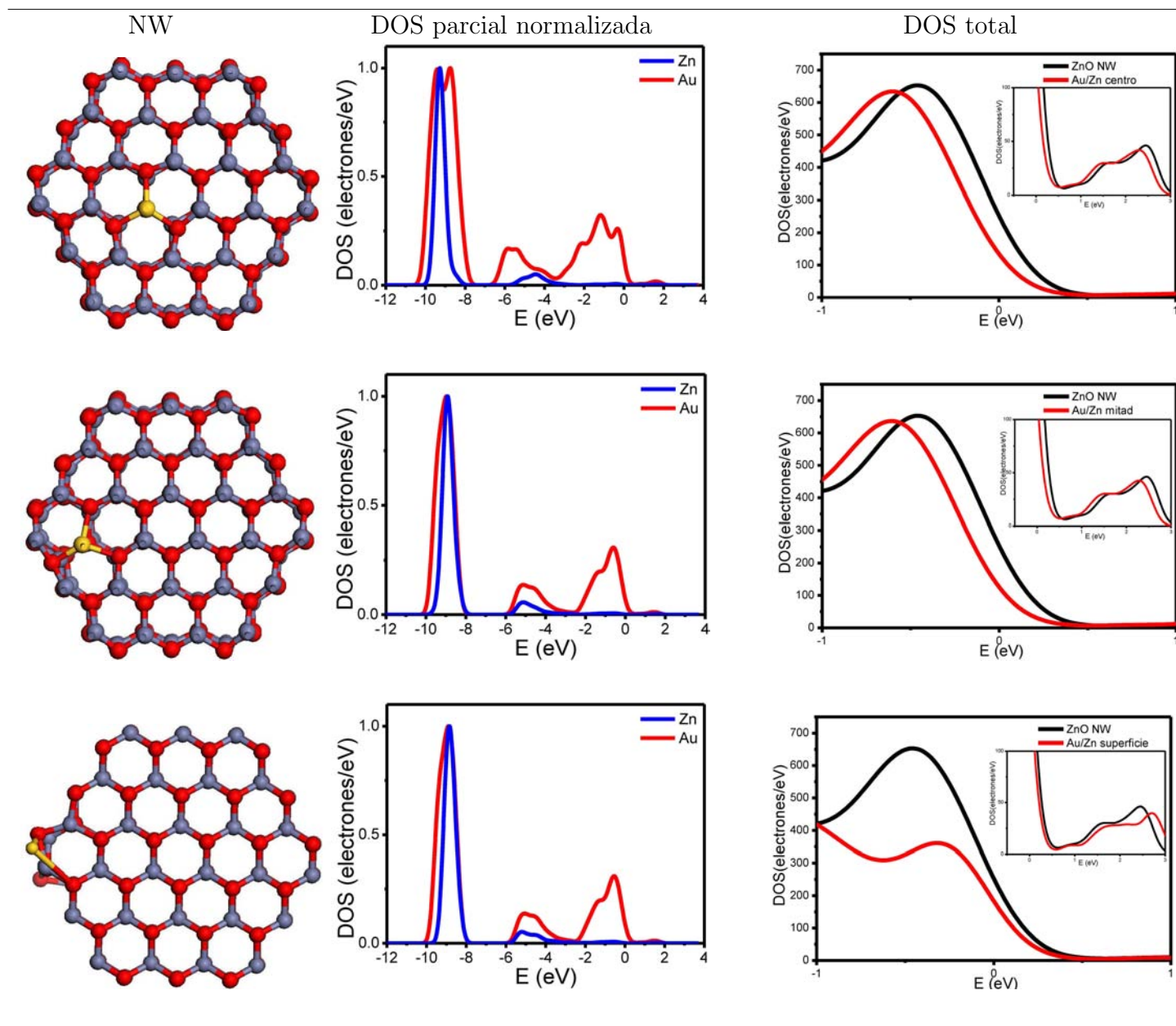
La participación del Au es menor en este caso que la obtenida por el método anterior pues no se modifica significativamente la densidad de estados salvo en el último caso. No obstante su participación sigue viéndose opacada por los átomos de O tanto en los orbitales ocupados como en los desocupados. Un elemento que es de gran relevancia en el análisis de DOS es emplear la densidad de estados parcial (por átomo) y normalizarla. En este caso se ha tomado la DOS correspondiente a los átomos de Zn de la celda y la del átomo de Au, ambas han sido *normalizadas*¹. Se ha incluido este análisis en sustitución de los PES.

Dada la calidad del método y el tamaño de los sistemas estudiados, el proceso de normalización tiene como objetivo el mostrar cualitativamente el aporte de estados en el gap al intercambiar un átomo por el otro sin tomar en cuenta si el número de estados es significativo. No obstante la

¹En este caso normalizar se refiere a escalar a uno el valor máximo de la DOS para cada caso (Au y Zn). A partir de este valor se escalan todos los demás.

información obtenida es de interés y puede aprovecharse pues en comparación con el número de átomos de Zn, el Au aportará una cantidad mínima detectable aunque estos pueden influir significativamente en las propiedades optoelectrónicas del material.

Tabla 5.10: Densidades de estados para los sistemas Au/Zn obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$



A valores de energía entre -10 y -8 eV se obtienen los orbitales tipo d de ambos metales, posteriormente alrededor de -6 a -4 eV los orbitales p. Es evidente la aparición de estados justo en

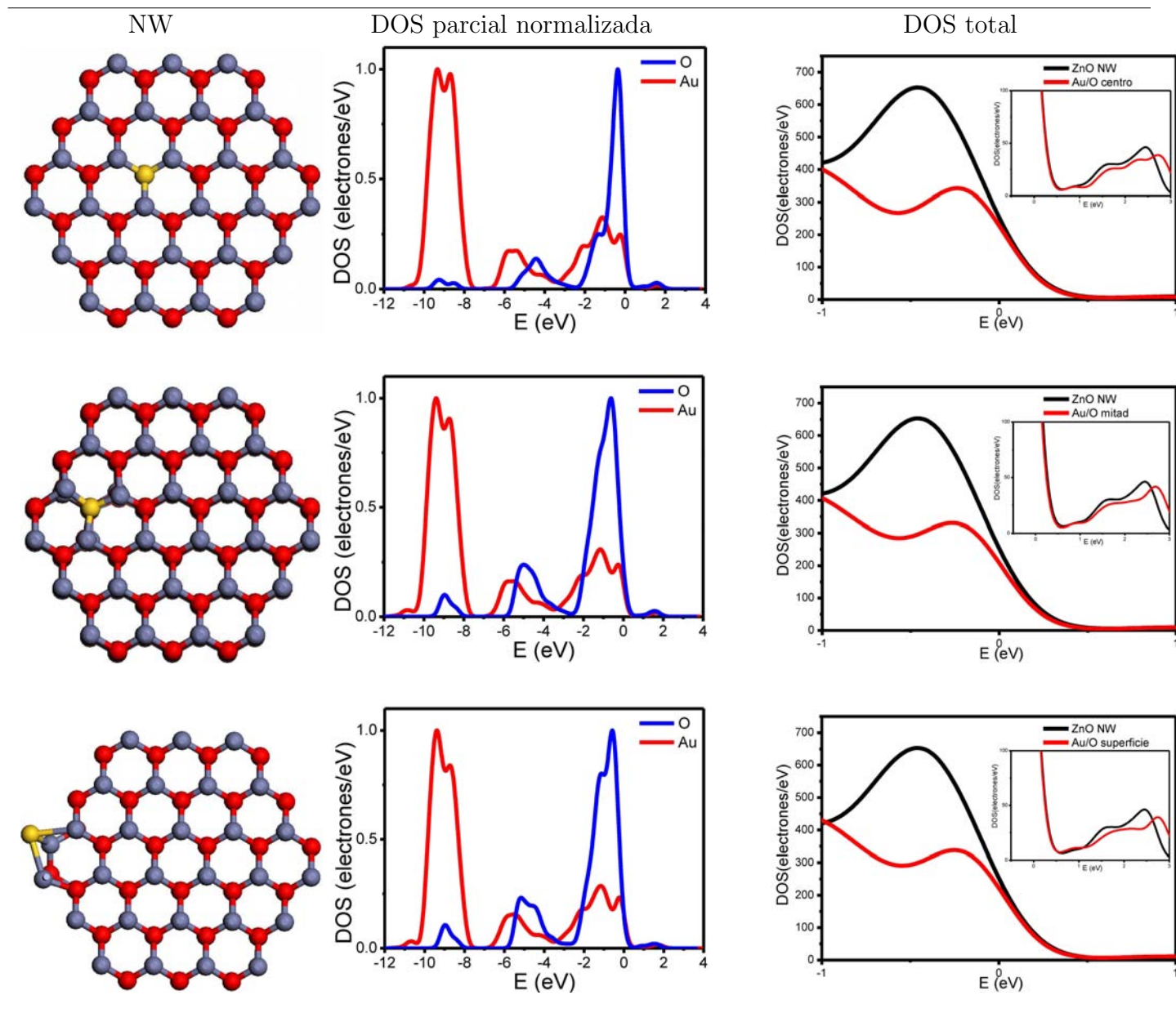
el nivel de Fermi correspondientes al Au. Estados altamente localizados y por lo tanto con mayor posibilidad de transiciones directas y eficientes para los sistemas Au/Zn en la mitad y superficie. El sistema Au/Zn en el centro presenta deslocalización de los estados alrededor del nivel de Fermi lo cual podría desfavorecer las transiciones electrónicas efectivas.

Con respecto a la DOS total. Se presenta un gran cambio en la distribución total para el sistema con Au en la superficie. Es relevante la modificación que sufre la banda de valencia, pues la DOS total se recorre hacia valores más negativos de energía recorriendo también el máximo ligeramente. Por el contrario, la banda de conducción sufre un ligero corrimiento hacia valores menores. Esto es de gran importancia ya que el Au modifica ambas regiones y por lo tanto es el mediador principal en la transición del gap, este análisis se ve apoyando al contrastar los gap obtenidos pues estos sistemas sufren la mayor disminución del gap en comparación con el sistema de referencia.

5.4.3. Defecto puntual: Au/O

En la DOS normalizada (tabla 5.11) se verifica que el Au participa en las transiciones electrónicas interbanda pero no es el mediador principal pues se tiene un pico máximo altamente localizado justo en el nivel de Fermi debido al O así como en la banda de conducción se logra apreciar la participación del mismo. El análisis de la densidad de estados parcial no muestra aporte del Au en la banda de valencia, esto concuerda con los resultados obtenidos con el método anterior. Por lo tanto, el Au no tiene efecto directo en la transición electrónica. Esta información era de esperarse ya que concuerda perfectamente con los resultados reportados en la literatura. La DOS total muestra una disminución en la intensidad en la banda de conducción lo cual se traduce como un aumento en el gap de los sistemas tal como se verificará en la tabla 5.11.

Es de relevancia enfatizar que los sistemas Au/O son inestables lo cual puede relacionarse al cambio en la distribución de estados sufridos en la banda de valencia pues en el intervalo de -1 a 0 eV se aprecian dos regiones con alta densidad de estados en comparación con la referencia que sólo presenta uno.

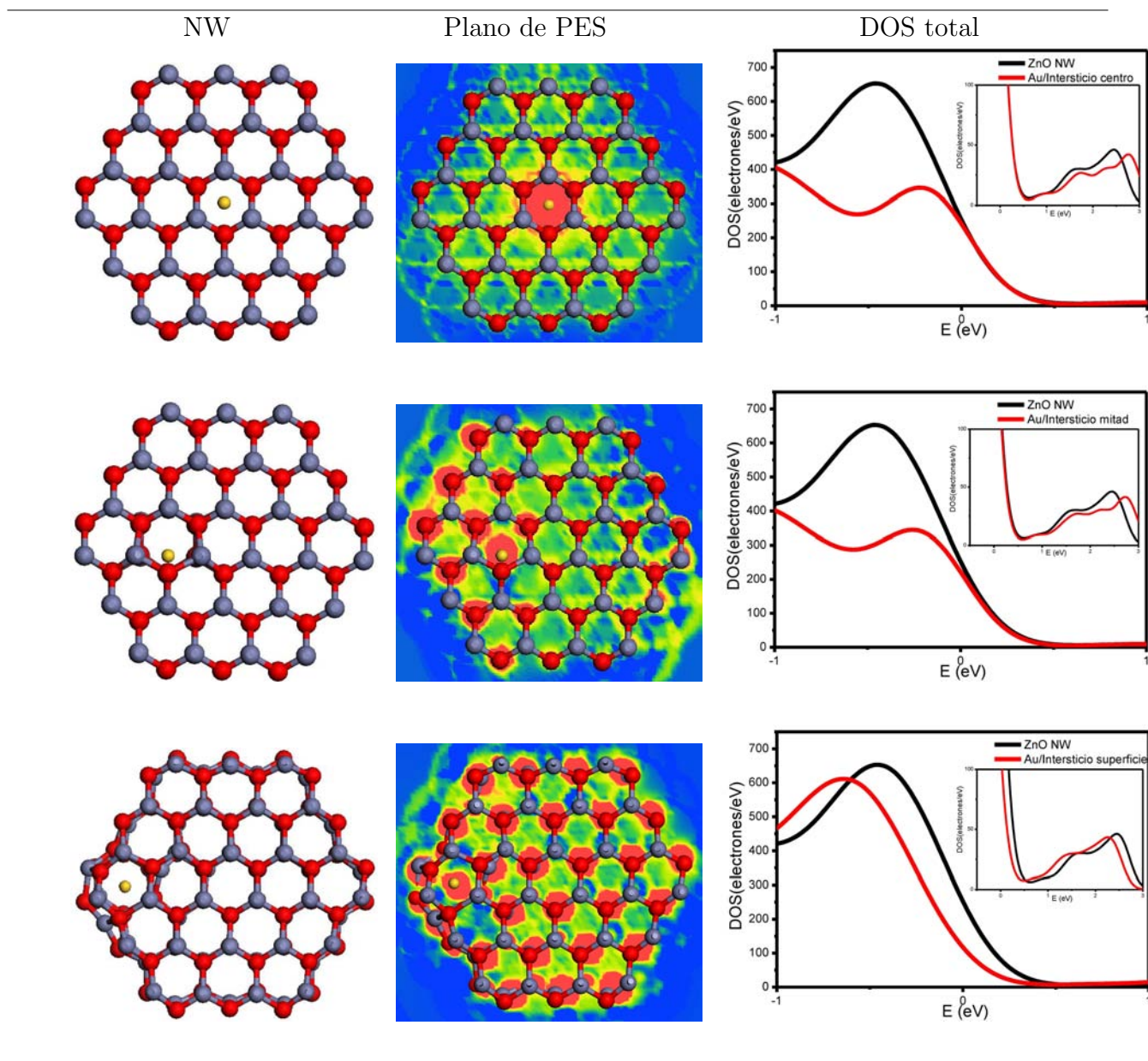
Tabla 5.11: Densidades de estados para los sistemas Au/O obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$ 

5.4.4. Defecto puntual: Au/Intersticio

Los planos de PES muestran una gran deslocalización de la carga en las zonas circundantes al Au, teniendo a éste como el principal donador de carga hacia las demás regiones del nanowire. La DOS total muestra la misma deformación que los sistemas Au/O en los casos Au/Intersticio en

el centro y mitad. Retomando la figura 5.4 se tiene que ambos sistemas son inestables mientras que el sistema con Au en la superficie es estable y no muestra esa deformación. De manera adicional, la región del gap no se altera para los sistemas con Au en el interior pero sí para el sistema con Au en la superficie, pues se presenta un corrimiento de la DOS hacia valores más negativos en la banda de valencia aunque también se aprecia un corrimiento hacia valores más cercanos a cero en la banda de conducción lo cual ayuda a la disminución del gap.

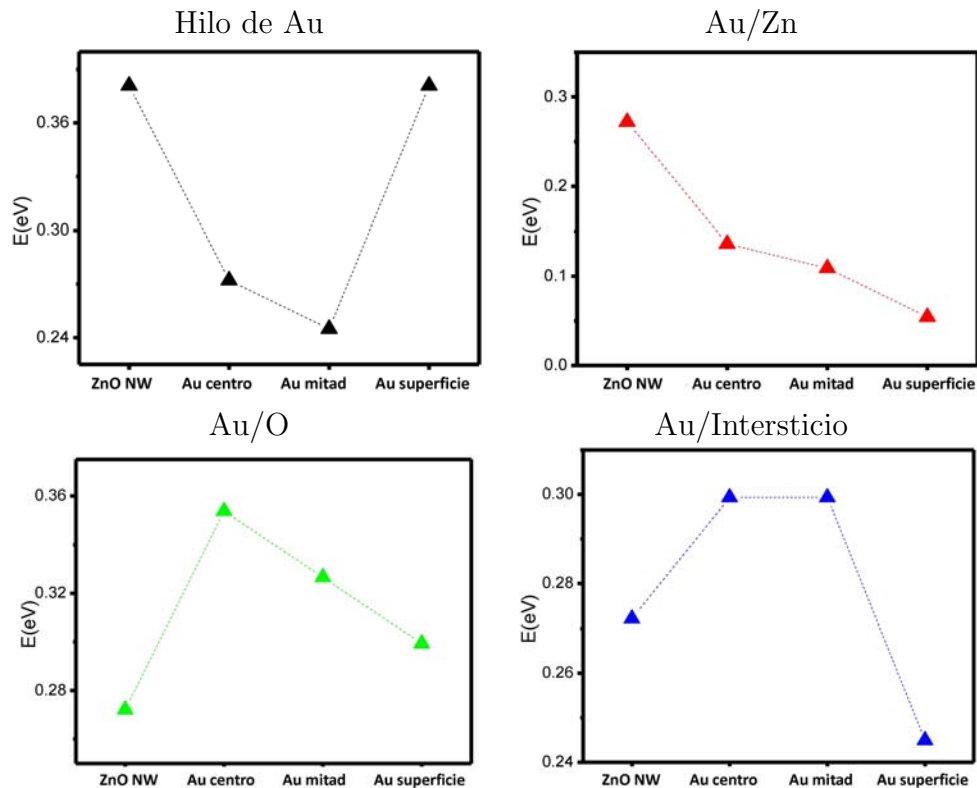
Tabla 5.12: Densidades de estados y planos de PES para los sistemas Au/Intersticio obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$



La tabla 5.13 muestra los valores de gap obtenidos para todos los sistemas. Como era de esperarse, para el hilo de Au se tiene una disminución en el valor del gap debido al Au salvo por el caso en la superficie donde el gap ha aumentado, este resultado no está de acuerdo a lo que se observa en la DOS total y puede deberse a un error en el cálculo, por este motivo este resultado deberá tomarse con cuidado debido a la deformación de la primera zona de Brilluoin y por lo tanto de los puntos de alta simetría, pues de acuerdo a la DOS total (tabla 5.9), el valor del gap debe disminuir.

Los sistemas Au/Zn presentan una disminución apreciable en el valor del gap, siendo estos los sistemas que presentan la mayor disminución en el gap que todos los demás, sobresaliendo el sistema en la superficie. Esto concuerda a la perfección con los datos de DOS parcial y total de la misma manera la contribución de átomos en los orbitales frontera también coincide. (tablas 5.10 y 5.11). Los sistemas Au/O muestran un aumento en el gap en comparación con la referencia. Los sistemas Au/Intersticio muestran un aumento en el gap cuando el Au se encuentra en el interior del nanoalambre y una disminución cuando éste se encuentra en la superficie. Al parecer aquellos sistemas que presentan deformación en la DOS total (tablas 5.11 y 5.12) muestran un aumento en el gap total. Esto es importante ya que estos mismos sistemas resultan ser menos estables que el sistema de referencia (figura 5.4).

Tabla 5.13: Valores de gap obtenidos para los sistemas con el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$



5.5. Propiedades electrónicas: PBE/DND-ECP

La estimación de propiedades electrónicas empleando la base doblemente polarizada DND-ECP $1 \times 1 \times 1$ ha sido mucho menor en comparación con los métodos anteriores debido al costo computacional que se incrementa. No obstante, se ha logrado obtener un cálculo de punto simple para todas las estructuras ya optimizadas con la base MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$ de donde se ha obtenido la DOS total, que es analizada por cada conjunto además de los valores de gap correspondientes. La notación usada para este caso ha sido modificada con la finalidad de reducir el espacio en las gráficas. La notación se puede apreciar en la figura siguiente:

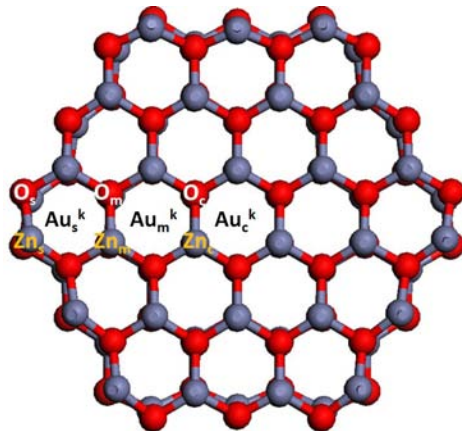


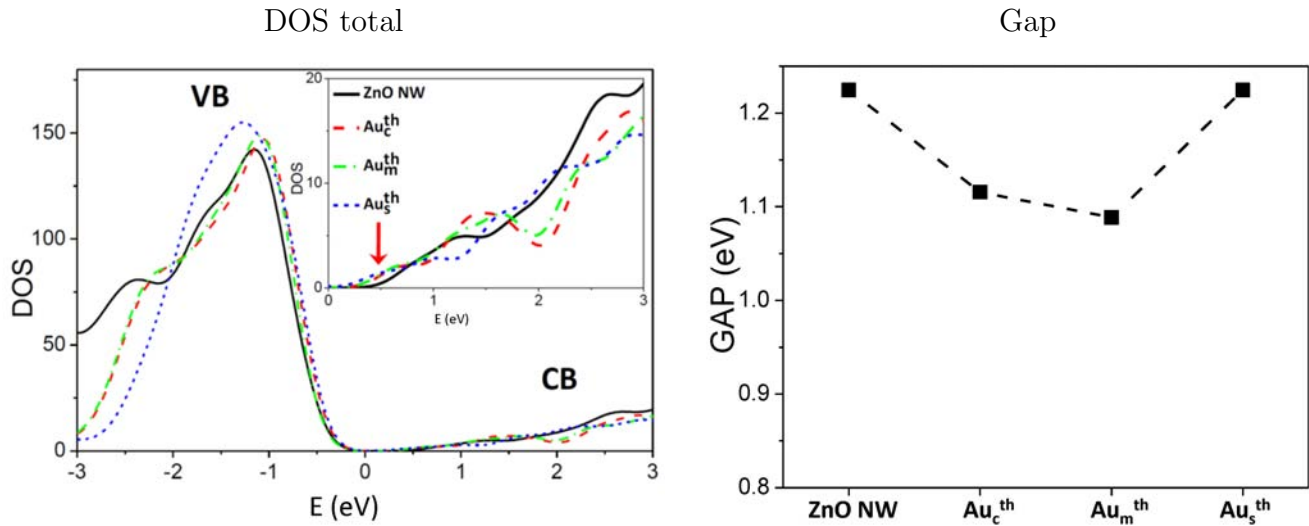
Figura 5.7: Notación empleada para el modelo PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$. Au_j^k donde k representa la sustitución en intersticios ya sea como hilo Au^{th} o como defecto puntual Au^i y j la posición del Au (c, m o s). Zn_k y O_k son las respectivas sustituciones Au/Zn y Au/O .

5.5.1. Defecto extendido: Hilo de Au

La tabla 5.14 muestra la DOS total y los valores del gap obtenidos. Se han graficado los cuatro sistemas en la misma gráfica. Se observa un “inset” correspondiente a la banda de conducción. Las letras VB y CB corresponden a la banda de valencia y conducción respectivamente.

El cambio más relevante entre este método y los anteriores es la presencia de una brecha completamente desocupada en el nivel de Fermi. Otro hecho relevante es la conservación de la morfología de la DOS y de la tendencia en los valores del gap. Gracias a ello, es posible predecir la tendencia de la DOS y el gap con el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$. La deformación de la DOS es la misma que con el método anterior, por lo tanto, las conclusiones respectivas a la tendencia del gap y estabilidad será la misma que la anterior.

Se presenta una disminución en el gap para los sistemas con Au en el interior del nanoalambre con excepción del caso del hilo en la superficie. La tendencia del gap es la misma que con el

Tabla 5.14: Valores de gap y DOS total obtenidos para los sistemas con hilos de Au mediante el modelo PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$ 

método anterior por lo que puede entenderse que este aumento se deba a que el cálculo sigue siendo poco apropiado o bien a que el sistema es completamente inestable. Curiosamente aunque la tendencia en las propiedades electrónicas permanecen tanto en el caso anterior como en el presente, la estabilidad energética es completamente distinta (figura 5.5). Ésta es una razón por la cual en numerosas publicaciones arbitradas, si no es que en la mayoría, la estabilidad energética no se analiza cuando se describen propiedades electrónicas de nanoestructuras de ZnO y viceversa.

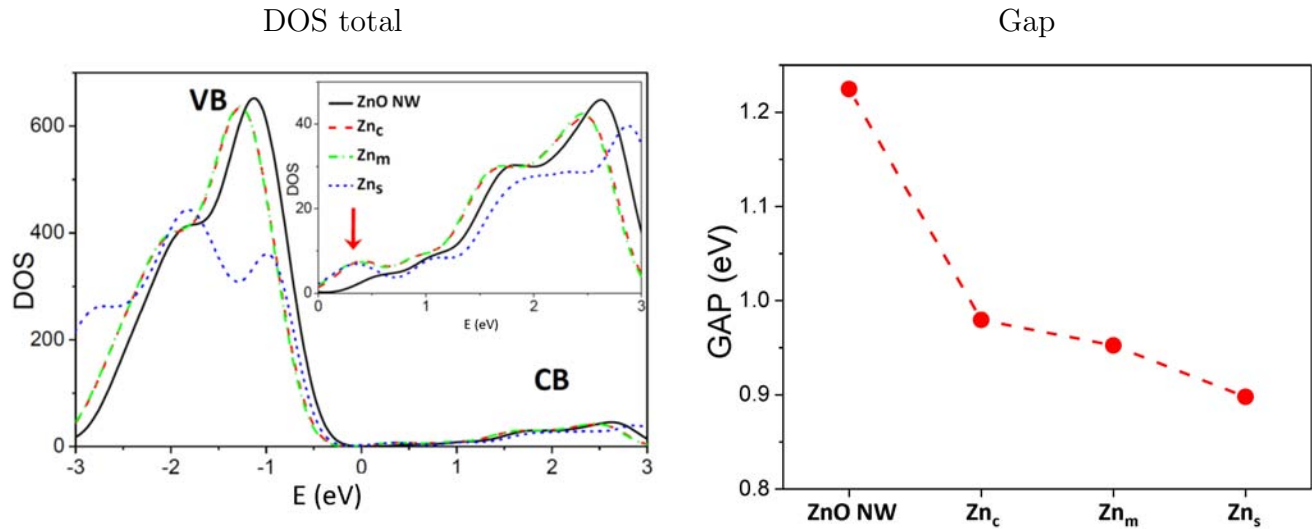
5.5.2. Defecto puntual: Au/Zn

La DOS y los valores del gap conservan la misma tendencia en el caso Au/Zn que con el método anterior. Es completamente evidente la presencia de estados debidos al Au justo en el nivel de Fermi, esto se traduce en una disminución en el gap siendo la máxima aquella donde el Au está en la superficie.

El cambio en la morfología de la DOS total coincide con la anterior a la perfección. Por primera vez los valores de gap se encuentra dentro de los reportados en la literatura (0.7 a 1.3 eV) a nivel DFT sin importar la aproximación empleada para la obtención del funcional de intercambio y correlación. Empleando aproximaciones distintas (DFT, DFT-U o DFTB) se han obtenido valores de gap de alrededor 2.8 a 4.2 eV. No obstante dentro de DFT ha sido aceptado el análisis de propiedades electrónicas a sabiendas de la lejanía entre los valores experimentales conocidos. Resulta

conveniente resaltar que un cambio tan radical como se aprecia en la gráfica del gap en la tabla 5.15 sí sería detectable experimentalmente mediante las técnicas empleadas convencionalmente.

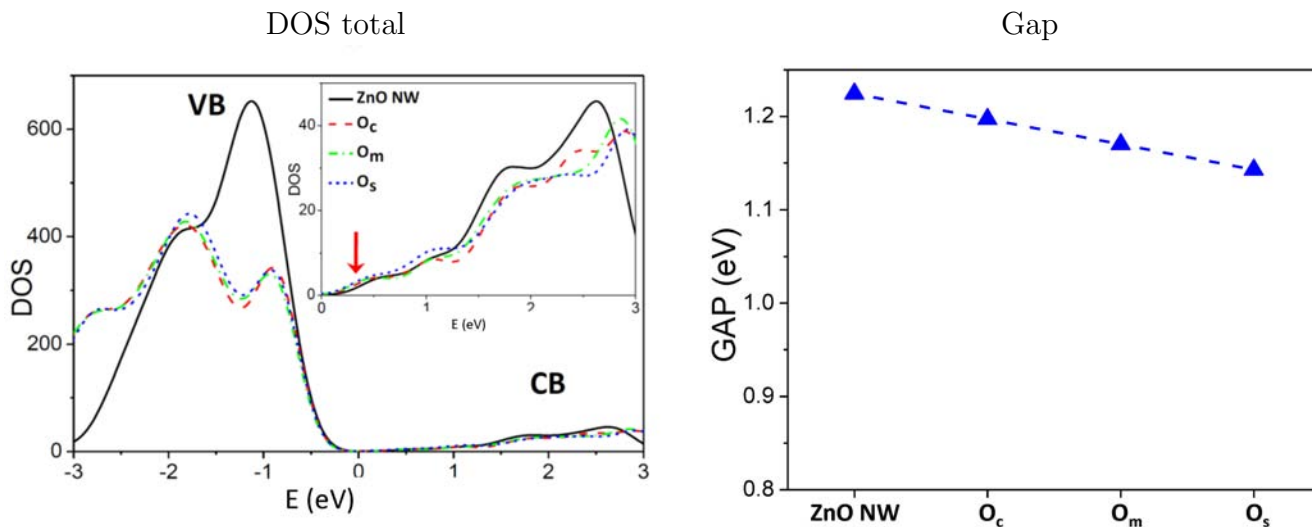
Tabla 5.15: Valores de gap y DOS total obtenidos para los sistemas Au/Zn mediante el modelo PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$



5.5.3. Defecto puntual: Au/O

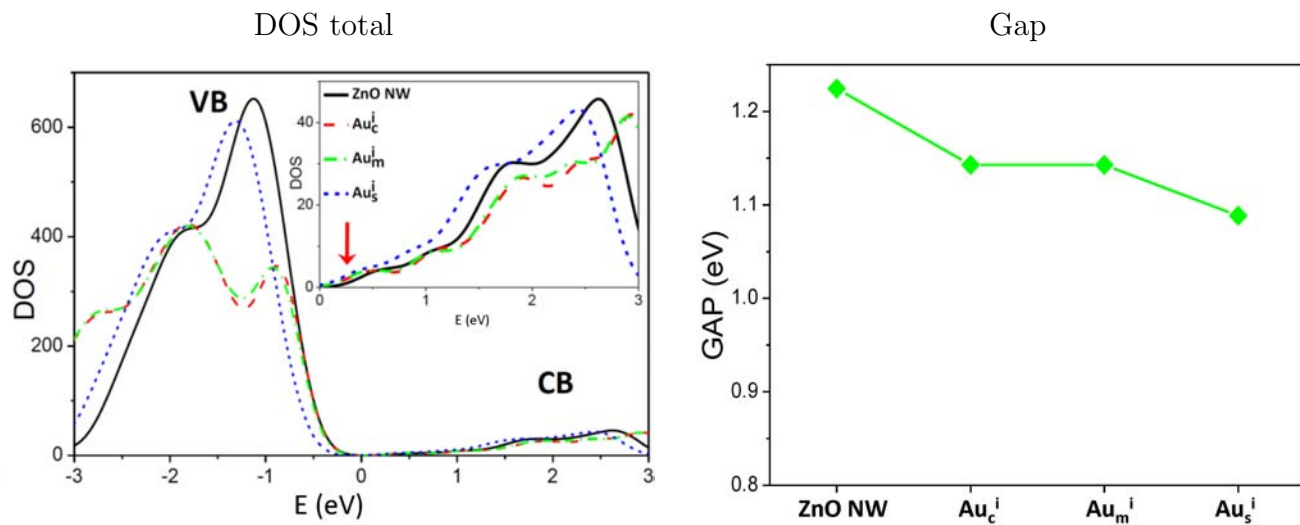
La descripción para los sistemas Au/O es equivalente a la obtenida en el sistema anterior. El cambio en la DOS total y en los valores del gap no se modifican. El análisis de estos sistemas representa un avance en el estudio de las impurezas de metales de transición en nanomateriales de óxidos inorgánicos. La disminución del gap ha sido atribuida a defectos relacionados con O: vacancias de O o bien sustituciones de otros elementos por átomos de O. En este caso y dado el análisis realizado en este documento, la sustitución de Au por O no sería detectable pues ni en la DOS ni en los valores del gap se aprecia cambio detectable, sin embargo, de acuerdo a las energías de formación, no es factible que se obtengan este tipo de sustituciones.

Tabla 5.16: Valores de gap y DOS total obtenidos para los sistemas Au/O mediante el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$



5.5.4. Defecto puntual: Au/Intersticio

Tabla 5.17: Valores de gap y DOS total obtenidos para los sistemas Au/Intersticio mediante el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$



Estos sistemas presentan la misma descripción electrónica que con el método anterior. Se apre-

cia deformación en los sistemas con Au en el interior en comparación con la referencia. El gap disminuye cuando el Au se localiza en la superficie. Este comportamiento no es de sorprenderse pues al dopar nanoalambres de ZnO con metales, se aprecia un descenso en el gap pues en estos casos, los átomos de transición se comportan de manera más independiente que cuando están en el interior. Por lo tanto, se corrobora que el método de mejor calidad en la estimación de propiedades electrónicas es con la base DND, logrando obtener una brecha de energía completamente desocupada. Sin embargo, la tendencia encontrada con la base MIN-ECP muestra la misma tendencia.

5.6. Índices de reactividad: PBE/DND-ECP

En este trabajo se utilizan la dureza y potencial químico para estimar la capacidad electrodonadora y electroaceptora y construir así un mapa donador-aceptor (DAM), este tipo de análisis ha sido frecuentemente empleado en compuestos moleculares y se prevé una gran aplicabilidad en ciencia de materiales[147]. La aproximación de dureza química a partir de la energía de ionización y afinidad electrónica[121] se propone como una alternativa para la estimación del gap.

5.6.1. Energía de ionización y afinidad electrónica

La estimación de estos parámetros se ha realizado empleando los datos obtenidos por punto simple con el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$. Se han estimado la energía de ionización y la afinidad electrónica verticales empleando las ecuaciones siguientes:

$$I = E^+ - E \quad , \quad A = E - E^- \quad (5.4)$$

Donde E^+ y E^- corresponden a la energía electrónica del catión y anión respectivamente. Los datos se encuentran graficados en la figura 5.8. Los valores de afinidad electrónica y energía de ionización se expresan en electronvolt para su fácil identificación y relación con los valores del gap. Todos los valores de afinidad electrónica son positivos, lo que se entendería como una tendencia del material a aceptar electrones provenientes de los alrededores. Los valores de energía de ionización son todos positivos y se encuentran por encima de las afinidades electrónicas lo que es de esperarse.

Es relevante que las tendencias que siguen la afinidad electrónica y la energía de ionización sean iguales. En los sistemas con hilos de Au la diferencia entre ambas es grande $\sim 1eV$. Entendiéndose que estos sistemas presentan poca tendencia a ionizarse, sobre todo el sistema con Au en la superficie, al igual que el sistema de referencia cuya diferencia entre ambas energías es de 1.1 eV.

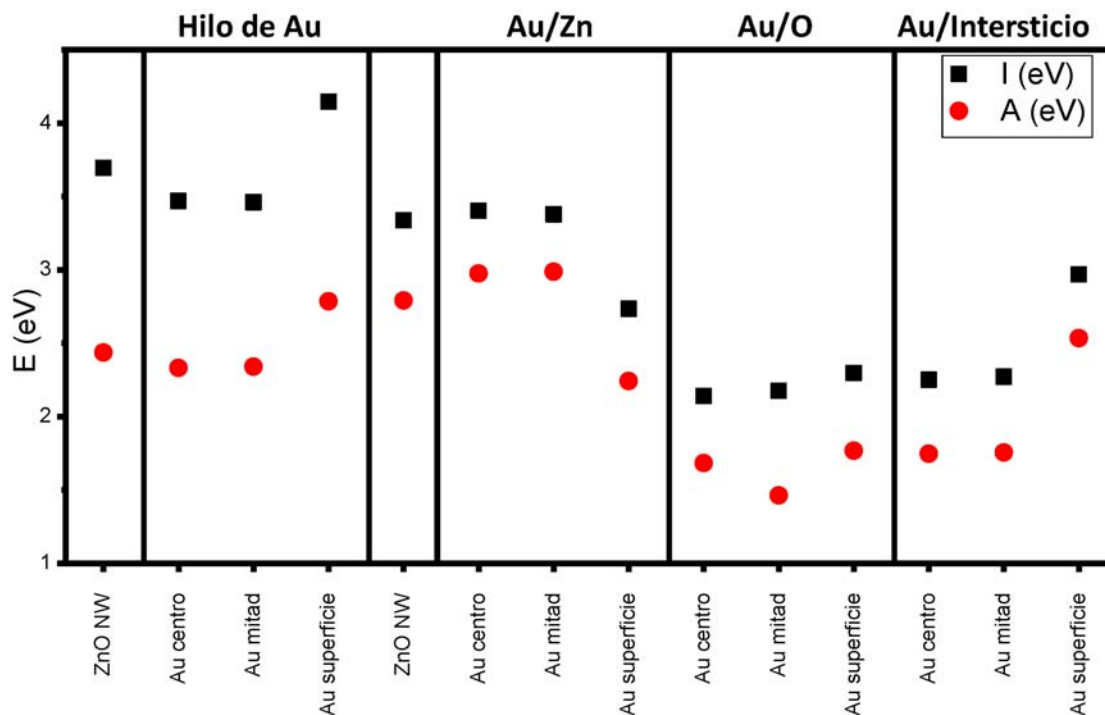


Figura 5.8: Potenciales de ionización y afinidades electrónicas obtenidos por el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$

Al cambiar de modelo, se aprecia una disminución en la diferencia entre los valores de energías de ionización y afinidades electrónicas. Esto puede entenderse ya que la celda unitaria tiene un número mayor de átomos para compensar la pérdida o ganancia de un electrón, mientras que en los sistemas anteriores, la pérdida o ganancia de un electrón implica un gran cambio en la estructura electrónica de la celda unitaria, que además por cada 216 átomos de Zn o de O presenta 4 átomos de Au (0.91 % de la celda unitaria es Au).

Los sistemas Au/Zn muestran los valores más altos de ambas energías para esta familia de resultados. Sin embargo, esto cambia para el sistema Au/Zn en la superficie, donde los valores disminuyen hasta encontrarse por debajo del sistema de referencia. Los sistemas Au/O muestran los más bajos valores tanto de energía de ionización como de afinidad electrónica. Mientras que los sistemas con Au en el intersticio muestran una tendencia similar a la de los hilos de Au.

Los sistemas que tienen valores de energía de ionización y afinidad electrónica por debajo de sus referencias respectivas presentan menor estabilidad energética. Por lo tanto, se puede afirmar que los sistemas menos estables presentan mayor tendencia a formar iones, es decir a aceptar o ceder electrones al medio. Esto podría entenderse que la preferencia entre el ion y el alambre

neutro no es relevante para estos sistemas. Por lo contrario, para los sistemas con hilos de Au, el sistema ionizado puede ser más estable que el sistema neutro.

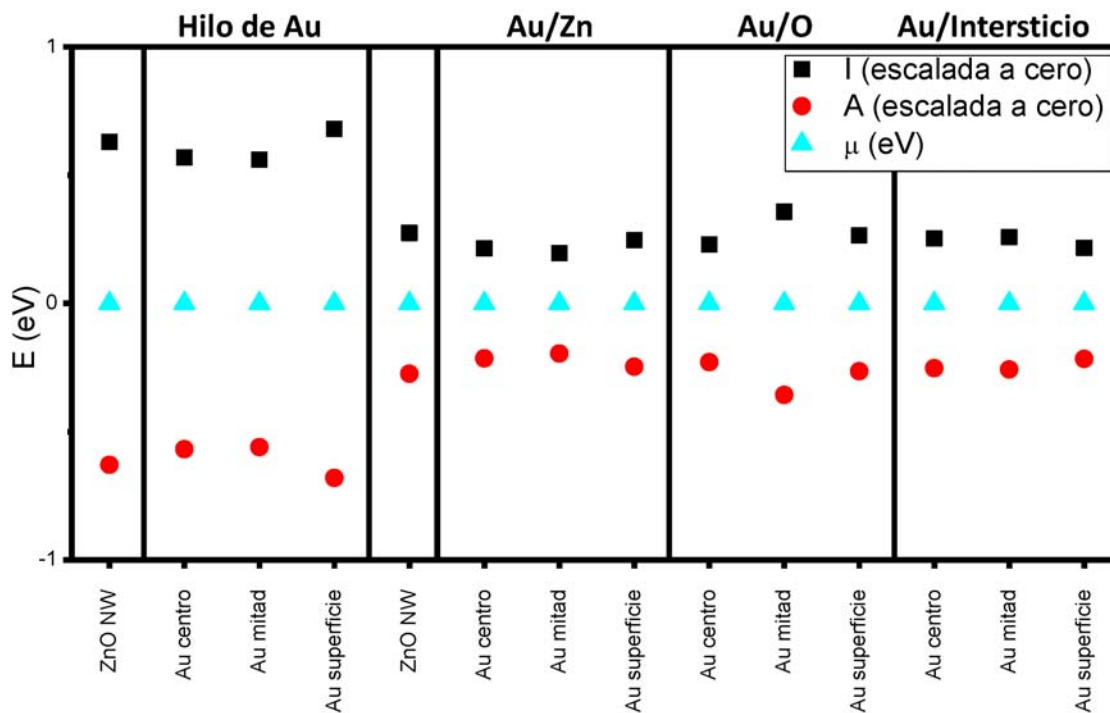


Figura 5.9: Gráfico de potenciales de ionización y afinidades electrónicas, para cada estructura el potencial químico fue escalado a cero, tanto A como I están escalados al potencial químico. Datos obtenidos por el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$

Empleando la información de la figura 5.11 anterior sería posible proponer sistemas acoplados donador-aceptor con aplicaciones en celdas solares fotovoltaicas, sin embargo, este tema corresponde a un trabajo distinto al presente.

La figura 5.12 muestra los mismos valores que la figura 5.11 escalando al potencial químico de cada sistema a cero mediante la ecuación 2.88. Mediante este diagrama, la diferencia entre energías se hace más evidente, mostrando que los sistemas Au/Zn presentan la menor diferencia entre ellos y por lo tanto serían susceptibles a presentar el menor valor del gap. Mientras que los hilos de Au presentan la mayor diferencia. Gracias a este análisis se puede demostrar la importancia que tienen los defectos puntuales en la energía de ionización y afinidad electrónica y no sólo en las propiedades electrónicas de los materiales y por lo tanto, la versatilidad en cuanto al tipo de resultados al momento de sintetizarlos, cuyos defectos pueden ser predichos a partir de las propiedades electrónicas, ópticas y fisicoquímicas.

La mayoría de los sistemas modelados con la celda $\text{Zn}_{216}\text{O}_{216}$ muestran una diferencia entre afinidad y energía de ionización muy semejante a excepción del sistema Au/Zn en el centro cuya diferencia es la mayor de todos estos sistemas.

5.6.2. DAM, ω^+ y ω^-

Para enriquecer el análisis de las propiedades donadoras yceptoras de electrones se requiere emplear aproximaciones más finas que la energía de ionización y afinidad electrónica. El mapa donador-aceptor o DAM por sus siglas en inglés (*Donor-acceptor map*) muestra la capacidad que tienen los sistemas en su conjunto de donar o ceder electrones al medio, estos índices se calculan mediante las ecuaciones 2.95 a partir de los datos de afinidad electrónica y energía de ionización.

El DAM se muestra en la figura 5.10. En el eje de las abscisas se ha graficado a μ^- mientras que sobre el eje de las ordenadas se ha graficado a μ^+ para cada sistema. Es de interés saber que μ^- enfatiza mayoritariamente al potencial de ionización mientras que μ^+ muestra un comportamiento contrario, pues μ^- gobierna los procesos de donación de electrones mientras que μ^+ se avoca hacia los de aceptación de electrones. Esto debido a la aproximación mediante la cual se han definido a μ^- y μ^+ .

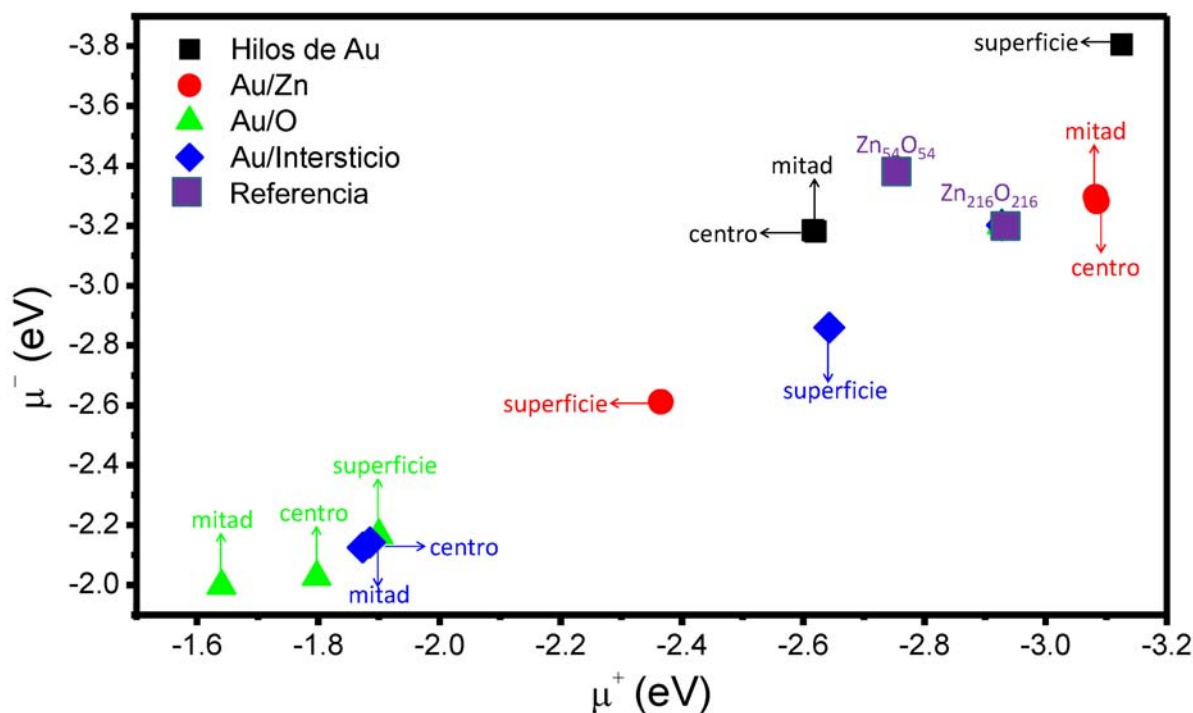


Figura 5.10: Mapa donador-aceptor o DAM para los sistemas estudiados.

En concordancia con esta información, sistemas con valores pequeños de μ^- corresponderán a buenos donadores y/o malos aceptores mientras que a valores altos de μ^+ se tendrán buenos aceptores y/o malos donadores. Regiones con valores altos de μ^- y bajos de μ^+ corresponderán a malos donadores como aceptores mientras que valores bajos de μ^- y altos de μ^+ se presentarán los buenos aceptores y donadores, comportamiento que sería el ideal para cualquier sistema con aplicación en el área de la electrónica donde el transporte de electrones a través del material es uno de los factores predominantes.

De acuerdo al DAM, los sistemas Au/O son los mejores aceptores y peores donadores de electrones. Este resultado concuerda con lo reportado en la figura 5.9, pues presentan los menores valores de energía de ionización y de afinidad electrónica. Mientras que el sistema Au/Zn en el interior del nanoalambre así como el sistema con hilo de Au en la superficie resultan ser los mejores donadores de electrones. Esto nuevamente se encuentra en concordancia con los valores de energía de ionización y afinidad electrónica ya que estos sistemas muestran los valores más altos en ambas cantidades. En particular el sistema de referencia presenta tendencia a donar electrones mas que a aceptarlos lo cual es de esperarse pues el sistema posee a los electrones p del O justo en el gap susceptible a salir del nanoalambre.

Los sistemas con Au como defecto intersticiales en el interior del nanoalambre muestran un comportamiento que no son ni excelentes donadores ni aceptores, aunque el valor del gap haya disminuido. La tendencia a donar o aceptar electrones no sólo se encuentra mediada por el tamaño de la brecha, adicionalmente influyen factores estructurales en este proceso por ejemplo: el ambiente químico donde se encuentren los electrones y el número de portadores de carga en cada sistema. Razón por la cual para los sistemas de referencia se obtienen valores diferentes de μ^- y μ^+ .

Hasta el momento, aún no ha sido posible hacer comparaciones independientes al tamaño de la celda debido a que μ^- y μ^+ ponderan de manera inequitativa a la afinidad electrónica y a la energía de ionización. Para aminorar este hecho, es conveniente ponderar a μ^- y μ^+ de tal forma que la preferencia hacia cualquiera de las dos energías se reduzca. La forma establecida para hacerlo es empleando a la dureza química y por lo tanto obtener las capacidades donadora ω^- y aceptora ω^+ respectivamente. La definición formal de ambas corresponde a la ecuación 2.94 sobre la cual se pueden sustituir los valores de afinidad electrónica y energía de ionización llegando a dos expresiones dependientes únicamente de la energía de ionización y afinidad electrónica:

$$\omega^- = \frac{1}{16} \frac{(3I + A)^2}{(I - A)} \quad , \quad \omega^+ = \frac{1}{16} \frac{(I + 3A)^2}{(I - A)} \quad (5.5)$$

Empleando a ω^- y ω^+ es posible hacer un análisis independiente del tamaño de los sistemas. Los valores de ω^- se han graficado en relación con los de ω^+ y se pueden visualizar en la figura 5.11. Es evidente el cambio entre el DAM y este gráfico, los valores se ajustan más entre ellos sin presentar la dispersión mostrada en el DAM. En este diagrama las tendencias cambian pues los sistemas que presentan mayor capacidad electrodonadora y electroaceptora en este caso son los mejores donadores y a su vez aceptores lo cual no se podía visualizar en el DAM. Mientras que los sistemas con valores pequeños tanto de ω^- como de ω^+ serán los peores donadores y aceptores.

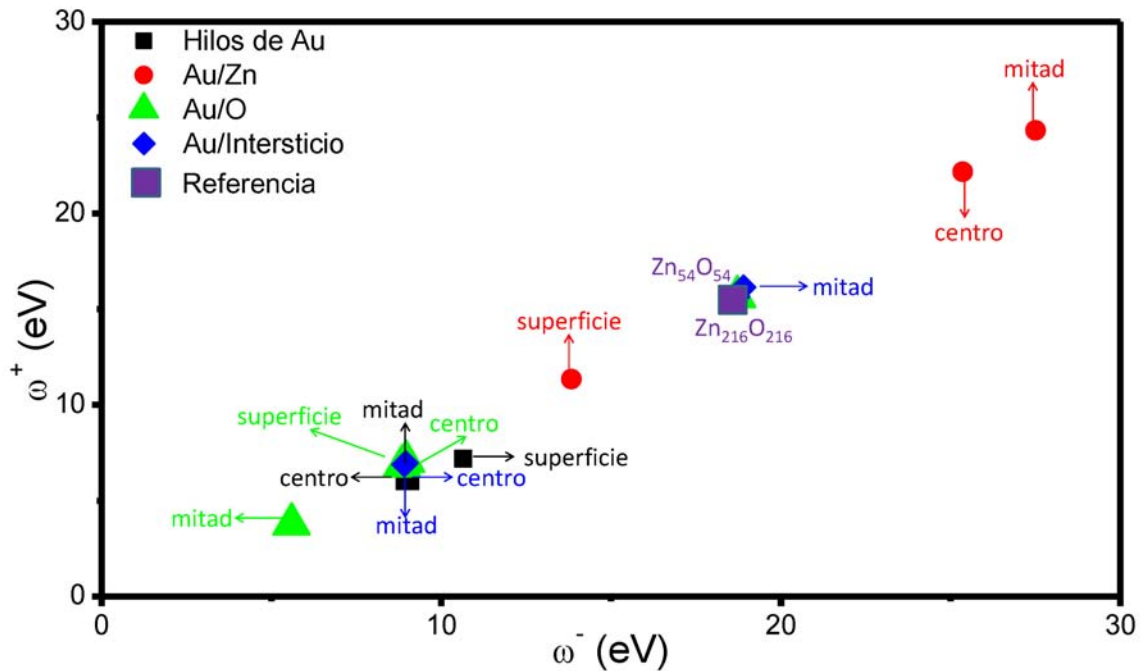


Figura 5.11: Gráfico de capacidad electrodonadora ω^- y electroaceptora ω^+ para los sistemas obtenidos por el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$

Los sistemas Au/Zn en la mitad y en el centro muestran los valores máximos de ω^- y ω^+ respectivamente, por lo tanto, podrían calificarse como los más adecuados para su posible aplicación como materiales optoelectrónicas. El sistema Au/O en la mitad muestra ser el peor donador y aceptor de electrones. La mayor parte de los sistemas presenta valores muy semejantes de ω^- y ω^+ respectivamente. Es decir, aunque existan variaciones en las propiedades electrónicas, éstas no serán fácilmente apreciables en total acuerdo con el resultado que se observa en la DOS total. Es importante resaltar que los dos sistemas de referencia presentan los mismos valores de ω^- y ω^+ . En conclusión, el análisis de ω^- y ω^+ es mejor herramienta de predicción que el DAM o la energía de ionización y afinidad electrónica en la evaluación de propiedades donadoras y receptoras en materiales.

5.6.3. Concordancia entre la dureza química y el gap

La definición de dureza química (η) mostrada en la ecuación 2.90 permite correlacionar las propiedades electrónicas y la reactividad de materiales dado que 2η corresponde a la diferencia entre la energía de ionización y la afinidad electrónica. Siendo la dureza química un parámetro de reactividad relacionado con dos procesos termodinámicos que involucran casos opuestos para el intercambio de electrones, en este trabajo se propone usarla como una alternativa para estimar la barrera energética entre los dos estados de frontera de un sólido, es decir, el gap. Esto, evidentemente, es una primera aproximación ya que el estudio del transporte electrónico involucra fenómenos complejos como: la movilidad electrónica, la curvatura de las bandas, las transiciones interbanda y la energía del excitón entre otros.

La figura 5.14 muestra los valores de gap obtenidos mediante el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$. También se muestran los valores de 2η obtenidos por el mismo método. Los sistemas modelados con la celda $\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$ presentan la menor diferencia entre el gap y 2η , por el contrario, los sistemas modelados con la celda $\text{Zn}_{216}\text{O}_{216}$ presentan una gran diferencia entre ambos. Los valores tanto del gap como de 2η aumentan y disminuyen a la par siendo concordante con la premisa de que el tamaño del gap puede representarse adecuadamente por la diferencia entre la energía de ionización y afinidad electrónica.

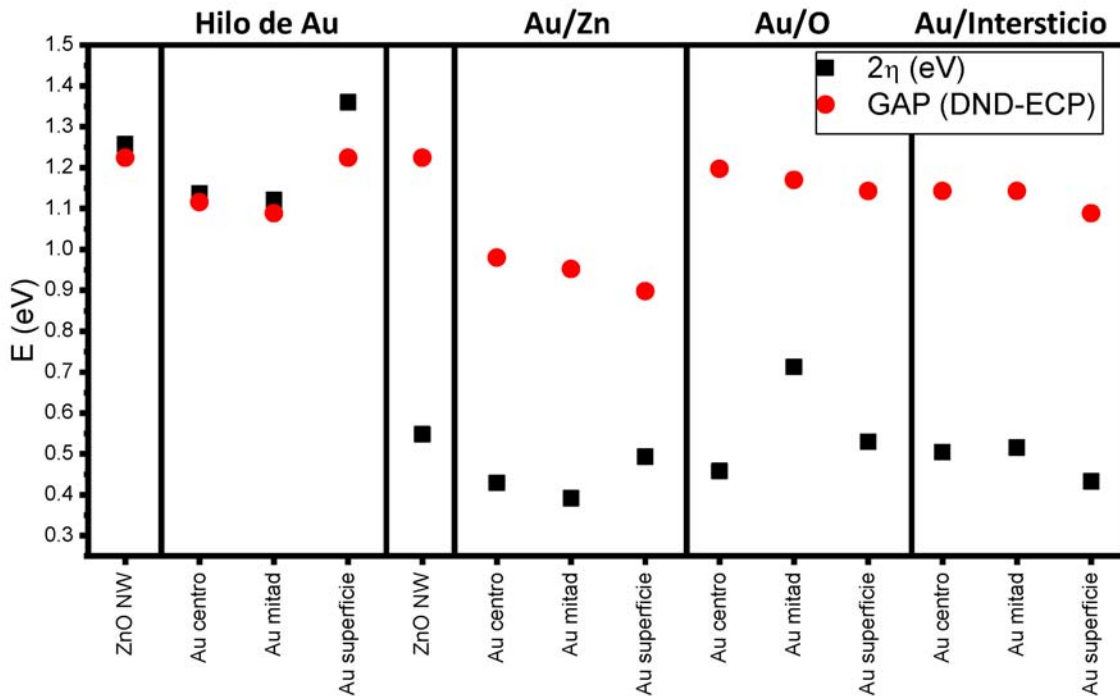


Figura 5.12: Gráfico de valores de gap y 2η obtenidos por el método PBE/DND-ECP $1 \times 1 \times 1$

La diferencia fundamental entre el gap y 2η radica en que las definiciones de energía de ionización y afinidad electrónica describen casos límite donde el sistema pierde o recibe un electrón a partir de los cuales se define la dureza química. En contraparte, el gap describe la brecha de energía prohibida entre la última banda ocupada y la primera desocupada, al tratarse de bandas, no puede hablarse de una energía de pérdida de electrones sino de una descripción sobre la región, en el espacio recíproco, con mayor propensión a perder o aceptar electrones dentro del material. Esto implica que dentro del gap se toma en cuenta el tipo de transiciones que rigen la brecha de energía (directas o indirectas) además de la creación de excitones debidos a la presencia de defectos lo cual no es evidente al describir a la energía de ionización y afinidad electrónica.

Analizando la figura 5.12 resulta interesante que los datos de dureza obtenidos para los sistemas descritos con la celda $\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$ son tan cercanos a los valores del gap. Esto se debe a que la descripción de las bandas es mucho más fina en sistemas de menor tamaño pues su descripción en una malla del mismo ($1 \times 1 \times 1$) tamaño para una celda más pequeña es mejor y, por lo tanto, los valores del gap se pueden calcular con mayor precisión. Además, la pérdida o ganancia de un electrón en la celda $\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$ puede no ser compensada. En comparación, la celda de $\text{Zn}_{216}\text{O}_{216}$ tiene cuatro veces más átomos que la celda pequeña. Contrariamente la diferencia entre el gap y 2η en los sistemas descritos con la celda $\text{Zn}_{216}\text{O}_{216}$ es muy grande. Este comportamiento no era de esperarse y podría encontrarse en contradicción con la descripción del párrafo anterior, por este motivo se concluye que en estos sistemas, la descripción del gap a partir de la dureza química no es acertada.

Otro hecho importante a considerar es que los nanoalambres contienen metales de transición cuya estimación puede mejorarse empleando métodos más precisos que DFT para su descripción descritos en la sección 2.3.4. Por este motivo, la estimación del gap a partir de la dureza química puede realizarse con cierta precisión en los casos donde el número de átomos permita una descripción detallada de la dispersión de bandas. No obstante, la predicción de propiedades electrónicas puede alcanzar estándares altos y concordantes con las observaciones experimentales actualmente obtenidas y es de gran ayuda en la investigación básica siendo este trabajo un ejemplo de ello.

Capítulo 6

Conclusiones

Se ha hecho un estudio de propiedades electrónicas e índices de reactividad de nanoalambres de ZnO dopados con Au. El empleo de DFT aplicado a nanoalambres de ZnO ha resultado ser una herramienta adecuada para la descripción de propiedades electrónicas pues se ha logrado reproducir resultados equivalentes a los encontrados en la literatura para el ZnO cristalino, partiendo del supuesto de que un buen modelo debe reproducir brechas para este material entre 0.8 a 1.3 eV.

Se ha establecido que es necesario emplear un conjunto de funciones de base que mínimamente emplee orbitales polarizados y dos funciones primitivas para la descripción de estados electrónicos. Por lo tanto, la base DND-ECP es la más conveniente en cuanto a la predicción de propiedades electrónicas pues como se corrobora en los análisis posteriores, permite la existencia de una brecha completamente desocupada, fenómeno que no se aprecia al emplear bases de menor calidad. Sin embargo, se ha mostrado que bases con menor calidad describen justo la misma tendencia tal como la base MIN-ECP. Es de vital importancia recalcar el empleo de un pseudopotencial debido a la presencia de metales de transición. Mejorar la malla de integración en el espacio recíproco también ayuda a mejorar la descripción aunque implica un gigantesco costo computacional.

Con respecto a la estabilidad energética, la evaluación con las tres bases ha permitido establecer a la base MIN-ECP como la más adecuada para describir la estabilidad energética, dado que los resultados se encuentran en acuerdo con los datos reportados en diversas fuentes. Esto junto con la buena descriptiva y cualitativa hacen de la base MIN-ECP la más adecuada en la descripción total de los nanoalambres.

Se han obtenido valores de energías de formación menores que los del sistema de referencia en los casos donde el Au se encuentra como un defecto intersticial en la superficie (tanto puntual como extendido) así como sustituyendo átomos de Zn en el interior de la nanoestructura. Nuevamente esto concuerda con la literatura ya que para nanoalambres decorados con Au, los agregados de

Au muestran preferencia por emigrar a la superficie del material formando nanocúmulos dentro de los mismos. Sin embargo, la sustitución de átomos de Zn por Au ha sido propuesta aunque no estudiada formalmente y, experimentalmente resulta imposible hasta el momento, determinar una cantidad tan pequeña de Au dentro del nanoalambre, mucho más complicado aún saber en qué posición y/o a qué átomo sustituiría.

Mediante el cálculo de propiedades electrónicas se verifica la importancia que tiene el pseudopotencial en el cálculo. El modelo que ha arrojado datos más concordantes con los resultados experimentales reportados en la literatura es nuevamente MIN-ECP. Dentro de este modelo, los sistemas cuyas propiedades electrónicas tendrían aplicabilidad en sistemas electrónicos son aquellos donde el Au sustituye átomos de Zn y donde el Au se introduce en los intersticios pues se muestra en todos ellos una disminución en los valores del gap, confirmado por las densidades de estados. La forma en que el Au participa en este fenómeno es introduciendo estados donadores de electrones justo por debajo de la banda de conducción (defecto tipo n).

Los sistemas Au/O y Au/Intersticio en el interior del nanoalambre muestran comportamientos muy semejantes en la DOS total y no muestran participación significativa del Au en las transiciones electrónicas. La deformación en la densidad de estados se puede relacionar con la inestabilidad de estos sistemas, ya que todos los sistemas cuya densidad de estados muestra deslocalización resultan ser inestables. Los sistemas Au/Zn por el contrario, conservan la morfología de la densidad de estados de la referencia.

El cálculo de propiedades electrónicas con la base DND-ECP puede entonces evitarse ya que los resultados obtenidos con el método MIN-ECP son completamente equivalentes. Aunque teniendo siempre en cuenta que el estudio será netamente descriptivo.

A través de herramientas como el DAM y las capacidades donadoras yceptoras se ha demostrado que los sistemas con mayor propensión a donar carga son los que tienen al Au sustituyendo átomos de Zn. En especial, el sistema Au/Zn en la mitad presenta los valores más altos de capacidad donadora y aceptora haciendo de este sistema el mejor donador y aceptor de carga.

Se ha obtenido una estimación alternativa del gap a través de índices de reactividad para sistemas cuya celda es de 109 átomos. Para los sistemas cuya celda fue de 432 átomos, los valores de dureza y gap son muy diferentes aunque conservan la misma tendencia. Por lo tanto, se propone al cálculo de afinidad electrónica y energía de ionización para sistemas de celdas pequeñas como una alternativa al cálculo del gap sin tener que realizar éste específicamente.

Finalmente el sistema con un átomo de Au sustituyendo un átomo de Zn en la mitad ha resultado el más conveniente en cuanto a propiedades electrónicas (pues presenta un gap menor al del ZnO puro, intrusión de estados donadores debidos al Au así como una deslocalización de carga), además de mostrar una energía de formación menor que la del sistema puro así como una gran tendencia a procesos de transferencia de electrones tanto como donador como aceptor. No obstante, se requiere de un análisis que rebasa los objetivos de este proyecto.

La presencia de Au en cantidades no detectables experimentalmente es plausible y por lo tanto no se descarta la posible intrusión accidental del mismo durante el proceso de síntesis. La presencia de Au en los nanoalambres de ZnO podría ser detectada en las propiedades electrónicas aunque no se conociera el tipo de defecto que genera. En conclusión, la ínfima presencia de Au en nanoalambres de ZnO rastreada experimentalmente por métodos espectroscópicos y/o microscópicos tradicionales modifica apreciablemente las propiedades electrónicas de los mismos.

Capítulo 7

Apéndice 1

Propiedades estructurales

Tabla 7.1: Ángulos de enlace y diámetros de los nanoalambres obtenidos por el método PBE/MIN-ECP $1 \times 1 \times 1$

Sistema	Sitio de Au	Zn-Au-Zn($^{\circ}$)	O-Au-O($^{\circ}$)	Diámetro
ZnO NW				17.512
Hilo de Au	centro	89.98	95.24	18.068
	mitad	87.28	95.78	18.103
	superficie	79.15	66.04	18.123
ZnO NW				17.766
Au/Zn	centro		118.72	18.192
	mitad		103.34	18.161
	superficie		93.12	16.866
Au/O	centro	110.86		16.246
	mitad	110.86		16.246
	superficie	78.70		17.512
Au/Intersticio	centro	85.02	102.73	16.246
	mitad	96.15	79.80	16.246
	superficie	70.80	82.92	18.804

Tabla 7.2: Esquema de obtención de ángulos y diámetros mostrados en la tabla 6.1

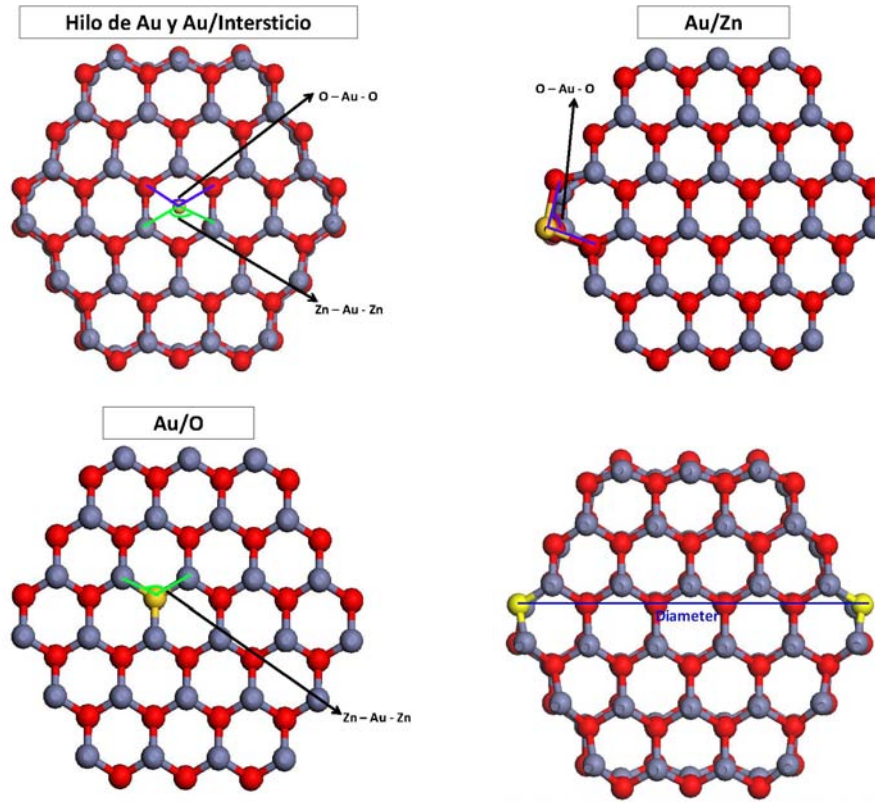


Figura 7.1: Tabla cristalográfica del ZnO fase Wurtzita ($P6_3mc$)

$P6_3mc$	C_{6v}^4	$6mm$	Hexagonal	Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (4); (7)		
No. 186	$P6_3mc$		Patterson symmetry $P6/mmm$	Positions Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
				12 d 1	(1) x,y,z (2) $y,x-y,z$ (3) $x+y,x,z$ (4) $x,y,z+\frac{1}{2}$ (5) $y,x+y,z+\frac{1}{2}$ (6) $x-y,x,z+\frac{1}{2}$ (7) y,x,z (8) $x+y,y,z$ (9) $x,x-y,z$ (10) $y,x,z+\frac{1}{2}$ (11) $x-y,y,z+\frac{1}{2}$ (12) $x,x+y,z+\frac{1}{2}$	General: $hk\bar{l}l: l=2n$ $000l: l=2n$
				6 c $.m.$ x,x,z $x,2x,z$ $2x,x,z$ $x,x,z+\frac{1}{2}$ $x,2x,z+\frac{1}{2}$ $2x,x,z+\frac{1}{2}$	Special: as above, plus no extra conditions	
				2 b $3m.$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},z+\frac{1}{2}$	$hkl: l=2n$ or $h-k=3n+1$ or $h-k=3n+2$	
				2 a $3m.$ $0,0,z$ $0,0,z+\frac{1}{2}$	$hkl: l=2n$	
Origin on $3m1$ on 6_3mc				Symmetry of special projections		
Asymmetric unit Vertices	$0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1; x \leq (1+y)/2; y \leq x/2$			Along $[001]$ $p6mm$ $a'=a$ $b'=b$ Origin at $0,0,z$	Along $[100]$ $p1g1$ $a'=\frac{1}{2}(a+2b)$ $b'=c$ Origin at $x,0,0$	Along $[210]$ $p1m1$ $a'=\frac{1}{2}b$ $b'=\frac{1}{2}c$ Origin at $x,\frac{1}{2}x,0$
Symmetry operations	(1) 1 (4) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ (7) m x,x,z (10) c x,x,z	(2) 3^- $0,0,z$ (5) 6 $(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ (8) m $x,2x,z$ (11) c $x,0,z$	(3) 3^- $0,0,z$ (6) 6 $(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ (9) m $2x,x,z$ (12) c $0,x,z$	Maximal non-isomorphic subgroups		
				I [2] $P6_3,11$ ($P6_3, 173$) 1; 2; 3; 4; 5; 6 [2] $P31c$ (159) 1; 2; 3; 10; 11; 12 [2] $P3m1$ (156) 1; 2; 3; 7; 8; 9 [3] $P2_1mc$ ($Cmc2_1, 36$) 1; 4; 7; 10 [3] $P2_1mc$ ($Cmc2_1, 36$) 1; 4; 8; 11 [3] $P2_1mc$ ($Cmc2_1, 36$) 1; 4; 9; 12		
				IIa none		
				IIb [3] $H6_3mc$ ($a'=3a, b'=3b$) ($P6_3cm, 185$)		

Capítulo 8

Apéndice 2. Artículo


 Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, 17, 21525

Gold as an intruder in ZnO nanowires†

 José M. Méndez-Reyes,^a B. Marel Monroy,^a Monserrat Bizarro,^a Frank Güell,^b
Ana Martínez^a and Estrella Ramos^{*a}

Several techniques for obtaining ZnO nanowires (ZnO NWs) have been reported in the literature. In particular, vapour–liquid–solid (VLS) with Au as a catalyst is widely used. During this process, Au impurities in the ZnO NWs can be incorporated accidentally, and for this reason we named these impurities as intruders. It is thought that these intruders may produce interesting alterations in the electronic characteristics of nanowires. In the experiment, it is not easy to detect either Au atoms in these nanowires, or the modification that intruders produce in different electrical, optical and other properties. For this reason, in this density functional theory investigation, the effect of Au intruders on ZnO NWs is analysed. Au extended (thread) and point defects (atoms replacing Zn or O, or Au interstitials) are used to simulate the presence of gold atoms. Optimised geometries, band-gaps and density of states indicate that the presence of small amounts of Au drastically modifies the electronic states of ZnO NWs. The results reported here clearly indicate that small amounts of Au have a strong impact on the electronic properties of ZnO NWs, introducing states in the band edges that may promote transitions in the visible spectral region. The presence of Au as an intruder in ZnO NWs enhances the potential use of this system for photonic and photovoltaic applications.

 Received 10th March 2015,
Accepted 16th July 2015

DOI: 10.1039/c5cp01415h

www.rsc.org/pccp

Introduction

The new technological revolution is targeting the creation of nanodevices for optoelectronics, medicine, biology, sensor and energy applications, as they promise to be more efficient than the devices we already have. The specific characteristics of these nanodevices are attributed to the quantum confinement effect. One-dimensional nanostructures, such as nanowires (NWs), are used as building blocks for the construction of nanodevices. ZnO NWs are promising materials for several applications such as UV laser diodes,^{1,2} optical switches,³ gas sensors,^{4,5} solar cells,^{6,7} photodetectors⁸ and piezoelectric devices.^{9–11} ZnO NWs are small crystalline materials with a large surface-to-volume ratio, which may prove useful for applications in future functional units for nanodevices.¹²

Several techniques for the growth of ZnO NWs have been reported in the literature. In particular, the vapour–liquid–solid (VLS) mechanism is widely used because it offers precise control of morphology for the growth of NWs, providing high-quality single-crystal materials, and it can be scaled up for

industrial purposes.¹³ The reactants are in the vapour phase and supersaturate the liquid catalyst droplet. Employing a metal catalyst is mandatory for this technique and solid NWs are formed by precipitation from the droplet.¹⁴ Au has been prolifically used as a catalyst because it produces more oriented NWs with fewer defects than other metals.^{12,15–17} An important factor is that Au used as a catalyst can be accidentally incorporated during this process, producing impurities in the ZnO NWs. In this case, the presence of Au impurities in the ZnO NWs is not deliberate and for this reason we consider the Au atom as an intruder. This is not a decorating process; nor is Au used as a dopant. In a decorating process, Au is employed to intentionally decorate ZnO NWs and Au nanoparticles remain at the surface of the nanowire,^{8,12,18–23} modifying electrical, optical and other properties. There are scarce reports where ZnO NWs are intentionally doped with Au. In these systems, gold atoms are in the bulk, and some of the results indicate that Au-doping on ZnO NWs enhance particular properties.²⁴ When small amounts of Au are inserted unintentionally (as intruders), the metal atoms are also incorporated in the bulk of the ZnO NWs and alterations in the optical and electrical properties are to be expected. In spite of all the reports describing decorating and doping ZnO NWs, few results have been presented with Au atoms as intruders in the ZnO NWs.

The role of Au as an intruder in the opto-electronic properties of ZnO NWs remains to be explored in detail. However, there are some experimental results that report the photoluminescence emission spectra of single ZnO NWs, obtained using the VLS technique.²⁵

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Interior, S N. Ciudad Universitaria, P.O. Box 70-360, Coyoacán, 04510, México DF, Mexico. E-mail: eramos@iim.unam.mx

^b Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Catalunya, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Schematic representation of bond angles. The HOMO and LUMO for Au interstitials: thread and point defects. See DOI: 10.1039/c5cp01415h

The authors associated an emission shoulder at 590 nm (2.10 eV), with the Au intruder introduced during Au-assisted catalytic growth. This experimental observation of radiative transitions in the visible region for single ZnO NWs is hypothetically related to the presence of Au intruders, but the experimental verification of this hypothesis is rather complicated, as only a few techniques permit atomic-scale visualization of Au impurities in semiconductors,^{26,27} not to mention the fact that sample preparation is often critical. Due to the catalytic process (mandatory in VLS), the presence of Au as an intruder in ZnO NWs seems inevitable and for this reason it is imperative to understand the impact of gold intruders on these one-dimensional nanostructures.

Theoretical studies of atomic impurities in nanostructures have yielded very valuable information about the varied properties related to these systems. In particular, there are several theoretical analyses for ZnO NWs within the framework of density functional theory (DFT). DFT has often been used to calculate the formation energies of ZnO nanostructures, as well as electronic and optical properties in either pristine or doped systems.^{28–31} In fact, many efforts have been made to obtain accurate theoretical descriptions of these ZnO-based one-dimensional nanostructures.^{30–35} The effects of atomic impurities on ZnO nanotubes^{29,30} and nanowires,³² as well as the interaction between ZnO nanoclusters with Ag nanoparticles³⁶ have all been explored. However, no theoretical studies have previously been reported concerning the effect of Au intruders on the bulk (rather than superficial nanoparticles), on the properties of ZnO NWs. For this reason, the main goal of this investigation is to analyse the effect of Au atoms as intruders on the properties of ZnO NWs. In the following, we present a theoretical study of the effects of Au as extended and point defects on ZnO NWs. Optimised geometries, band-gap values, density of states (DOS), partial density of states (pDOS) and molecular orbitals are used to explain the unique properties of the ZnO NWs, with Au as intruders.

Methodology

Computational details

All calculations were carried out using Dmol3.^{37,38} Electronic calculations were undertaken by applying the minimal basis set using effective core pseudopotential to describe the inner electrons of Zn and Au. The electrons considered explicitly for the calculations were: 2 electrons 1s, 2 electrons 2s and 4 electrons 2p for O, 2 electrons 3s, 6 electrons 3p, 10 electrons 3d and 2 electrons 4s for Zn, and finally 2 electrons 5s, 6 electrons 5p, 10 electrons 5d and 1 electron 6s for Au. It is noteworthy to point out that different basis sets (double zeta and effective core potential model) have been tested in order to find the optimal basis set for describing electronic properties and energetic stability in ZnO nanowires. The conclusions with the minimal basis set are the same as with the other basis set. We applied an orbital cutoff of 3.4 Ha. The exchange–correlation interaction was calculated with the generalised gradient approximation using the functional parameterised by Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE).³⁹ The convergence threshold for the self-consistent field, energy gradient,

and displacement was set to 10^{-4} Ha, 2×10^{-2} Ha nm⁻¹ and 5×10^{-3} nm, respectively, while the smearing was set to 0.02 Ha, for all calculations. The ZnO NWs were modelled using a supercell scheme described elsewhere,⁴⁰ from a bulk ZnO with a hexagonal wurtzite structure. The supercell presents 432 atoms ($a = b = 32.49$ Å and $c = 20.82$ Å; $\alpha = \beta = 60^\circ$ and $\gamma = 90^\circ$). Each wire was placed in a supercell that has at least 10 Å between periodic replicas. This avoids spurious interactions between atoms belonging to vicinal cells due to the periodic boundary conditions imposed during the calculations.

To analyse the effect of the presence of Au on the electronic properties of nanowires, the Zn₅₄O₅₄ unit cell was used as a model. The diameter is 17.6 Å, measured from the farthest ends of the wire and the geometry was fully optimised. The band-gap values predicted by this model are very similar to those estimated for other ZnO nanostructures.^{21–28} A bigger unit cell (Zn₁₂₆O₁₂₆, diameter equal to 22.7 Å) was also calculated in order to analyse the band-gap values and the confinement effect. The band-gap of Zn₅₄O₅₄ is similar to the band-gap of Zn₁₂₆O₁₂₆. Therefore, it is possible to say that Zn₅₄O₅₄ is a good model for analysing systems with Au. The model used in this work predicts a bulk gap of 1.1 eV. This result concurs with other theoretical reports for bulk ZnO.^{41,42} It is well known that DFT underestimates the band-gap due to the reduction of correlation energy in d electrons, leading to an overestimation of the valence band energy.^{21,28,33,35} However, it is important to note that in order to understand the effect of Au atoms on ZnO NWs, what matters is the change caused by the intruder. Since ZnO is a wide band gap material, experimentally it is expected that impurity levels will be located within the band gap.

Incorporation of Au as an extended or a point defect

The effect of Au was studied, contemplating the metal in three different positions: centre, middle and surface, using the Zn₅₄O₅₄ unit cell. Au was located in the interstitial sites of the hexagon or substituting atoms, for each non-equivalent position. Two different defects were introduced: an extended defect, where interstitial Au atoms interacted with their periodic replicas (Au thread) and point defects, where “isolated” Au atoms substituted other atoms or acted as interstitial defects. For the study of Au as a thread, a short unit cell was chosen, while for the point defects, it is necessary to select a unit cell with more atoms in the NW growth direction ([0001] in this case) to avoid spurious interaction between Au atoms in neighbouring cells. Importantly, after the incorporation of Au atoms into the system, all structures were optimised to the first and second nearest neighbours of the impurity. Fig. 1 presents a scheme for the models with the notation used to distinguish between different positions. Partial densities of states (pDOS) were obtained considering the contribution of specific atom(s) onto the total density of states.

Results and discussion

Geometry optimisation and stability

Au atoms were placed in three non-equivalent positions in ZnO NWs (Fig. 1). We estimated the relative energetic stability of the

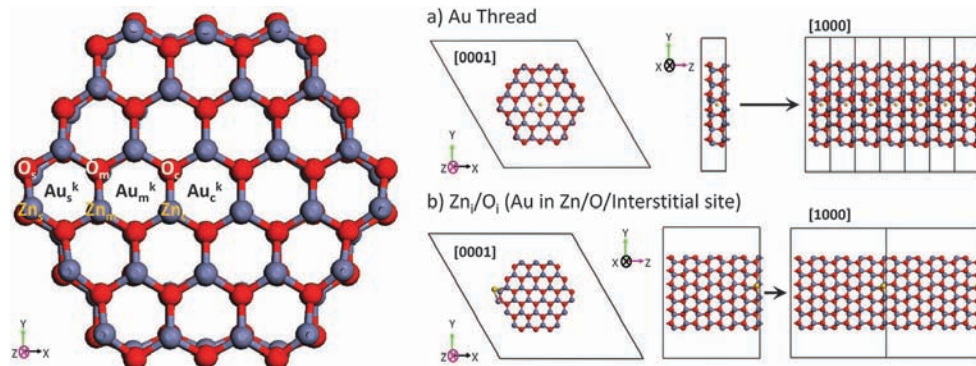


Fig. 1 (Left) Schematic representation of the $Zn_{54}O_{54}$ model used for the study of Au effect on ZnO NWs. The figure shows the non-equivalent positions where Au_j^k , $j = c$ (centre), m (middle) or s (surface), represents Au in an interstitial position as an extended defect (Au thread: Au_j^{th}) or a point defect (Au interstitial: Au_j^i) and O_j/Zn_j , $j = c, m$ or s , represents the substitution of O or Zn by Au. (Right) Schematic representation of the two different unit cells that were used for modelling (a) Au as an extended defect (thread) and (b) Au atoms as point defects. The different views correspond to the [0001] and [1000] directions as indicated in the figure.

systems with Au, as a function of the formation energy according to the expression:⁴⁰

$$E_f = E_{NW} - \sum_{i=Zn,O,Au} n_i \mu_i$$

where E_{NW} is the ground-state energy of the nanowire, n_i indicates the number of the atomic species per supercell, and μ_i is the chemical potential of the more thermodynamically stable form, in each case (Zn hcp, Au fcc and O_2), calculated using the same model.^{29,43} The calculation of the formation energy in semiconductors has been well established by Zhang and Northrup previously.^{44,45} Due to the absence of experimental thermochemical data required in the model of Zhang and Northrup, other models are used recently.^{29,40} In this work we used the chemical potential for the reagents (Zn, O, Au in the most stable state) calculated with the same model used in the NWs as a reference in the formation of NWs.

Fig. 2 reports the formation energy divided by the total number of atoms in each nanowire. The energy of the pristine

ZnO NW ($Zn_{54}O_{54}$) is selected for reference. Negative values indicate more stable systems than the pristine nanowire.

In Table 1, representative bond angles are included in order to analyse the distortion of the structures (the smaller the angle the greater the distortion). In all cases, structures with Au at the surface (Au_s^k , O_s or Zn_s) are more distorted than structures with Au located at the centre or in the middle positions. The most distorted structures (less symmetric) are with an Au thread or interstitial located at the surface of the nanowires (Au_s^{th} and Au_s^i). This deformation stabilises the system (E_f/atom is -0.075 eV). Another parameter indicative of the distortion is how the diameter of the nanowire changes with the inclusion of the Au impurity. The diameter of the pristine ZnO NW is 18.123 Å. The diameters of the nanowires with impurities are reported in Table 1.

Concerning systems with Au in an interstitial position, ZnO NWs with Au at the surface of both models (extended (Au_s^{th}) and point defect (Au_s^i)) have negative values for E_f/atom . The others (Au_c^{th} , Au_m^{th} , Au_c^i and Au_m^i) are unstable with respect to the pristine ZnO NW (see Fig. 2). This implies that Au may be preferentially

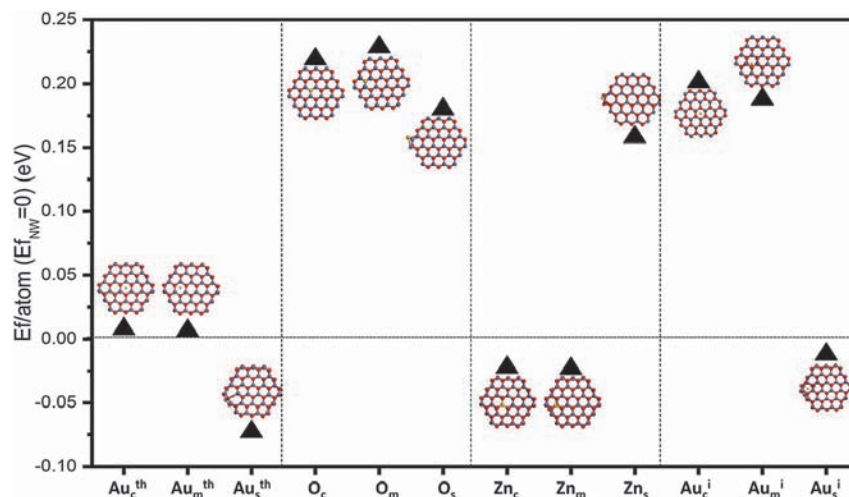


Fig. 2 ZnO NW structures with Au impurities in three different positions. The formation energy per atom (E_f/atom) is compared between the structures, all referred to the ZnO NW without Au.

Table 1 Bond angles in degrees. Diameter of NW in (Å). The schematic representation of each angle is included in the ESI

ZnO NW	Zn–Au–Zn (°)	Zn–O–Zn pristine NW (°)	O–Au–O (°)	O–Zn–O pristine NW (°)	Diameter NW (Å)
Au _c th	90.0		95.2		18.068
Au _m th	87.3		95.8		18.103
Au _s th	79.2		66.0		18.123
Zn _c			118.7	114.5	18.192
Zn _m			103.3	113.0	18.161
Zn _s			93.1	107.4	16.866
O _c	110.9	116.4			16.246
O _n	110.9	118.2			16.246
O _s	78.7	122.9			17.512
Au _c ⁱ	85.0		102.7		16.246
Au _m ⁱ	96.2		79.8		16.246
Au _s ⁱ	70.8		82.9		18.804

located at the surface of the nanowire, when it is not incorporated into the ZnO NW lattice. In the case of Au replacing Zn (Zn_c, Zn_m and Zn_s), the results are different from those with Au at the interstitial position. Stability is considerably diminished when the substitution occurs at the surface (Zn_s), in comparison with Au located at the middle (Zn_m) or at the centre (Zn_c). Contrarily, when Au replaces O (O_c, O_m and O_s), the structures are less stable than ZnO NWs, in all cases. Thus, the system with Au replacing Zn is more stable than the system with Au replacing O.

Electronic properties

The band-gap value obtained for the pristine ZnO NW is 1.23 eV. Fig. 3 reports the band-gap for all systems being studied with Au in non-equivalent positions. Fig. 3a shows that the presence of Au threads in the center and in the middle

positions are equivalent, while for the surface position the band-gap diminishes slightly. For Au interstitials (Fig. 3b), the band-gap is smaller with Au at the centre (Au_cⁱ) or in the middle positions (Au_mⁱ) than the corresponding value for Au_sⁱ. When Au substitutes Zn or O (Zn_j, O_j), the band-gap decreases from the center to the surface. The band-gap values of Zn_j (Fig. 3c) defects are distinctly lower than the values for O_j defects (Fig. 3d). From the experimental point of view, the decrease of the band-gap due to the presence of Zn_j defects in ZnO NWs implies that transitions between the band edges would be appreciably red-shifted in these systems. This might explain the experimental observation of radiative transitions in the visible region for single ZnO NWs, obtained using the VLS technique. Notably, the structural distortion induced by Au in the ZnO NWs is not always directly related to the decrease in the band-gap. For example, the most distorted structures present Au at the surface in all cases, but the band-gap trends for Au_sⁱ and Au_sth are opposite. Therefore, the radiative transitions observed experimentally are not fully explained by geometric distortions.

To gain insight into the nature of the electronic effects of Au intruders on ZnO NWs, Fig. 4 reports the DOS focusing on the edges of valence and conduction bands for all systems being studied, including ZnO NW for comparison. The DOS representation shown in Fig. 4 is useful for better understanding the electron density differences when Au is present and the relative energy shifts of states due to Au. In Fig. 4a, it is possible to observe that in the case of Au_jth the conduction band (CB) edge has shifted to lower energy values, while the valence band (VB) is slightly shifted to higher energies. Similarly, in Fig. 4b the presence of Au interstitials (Au_jⁱ) produces a small displacement of the CB states to lower energy. However, the valence band (VB)

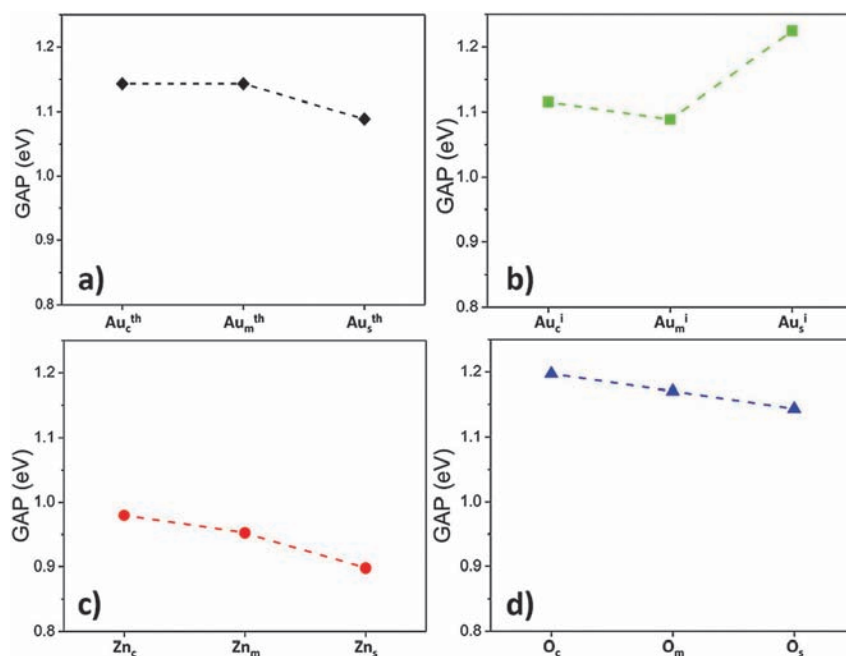


Fig. 3 Band-gaps (in eV) of ZnO NWs with: (a) Au thread, (b) Au interstitial, (c) Au in Zn site and (d) Au in O site are reported. Lines are used as guide to the eye.

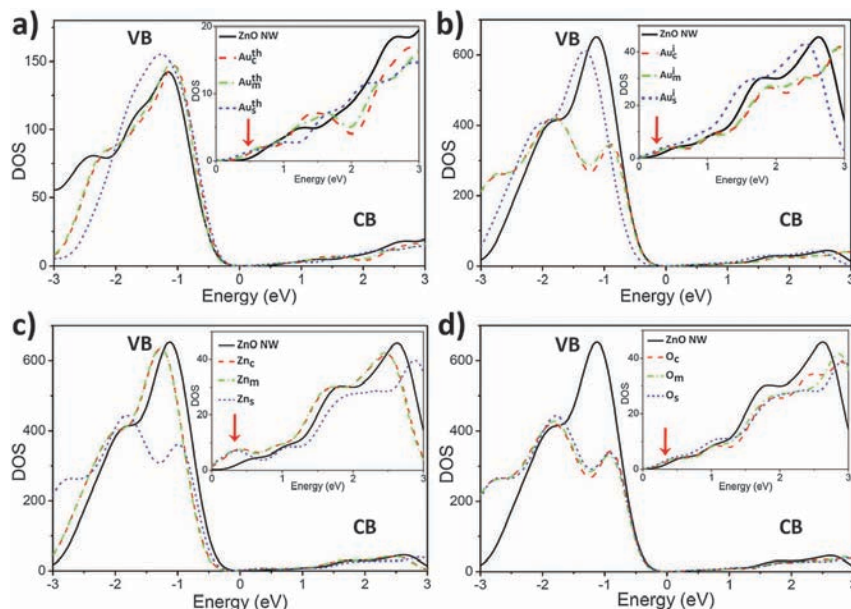


Fig. 4 DOS (electrons/eV) focusing on the valence (VB) and conduction (CB) bands corresponding to ZnO NWs with (a) Au thread, (b) Au interstitial, (c) Au in the Zn site and (d) Au in the O site. The insets show the CB for better appreciation of the shifts indicated by red arrows. The selected smearing was 0.2 eV. The position of the Fermi level corresponds to zero in all cases.

only shifts to lower energy values for the superficial defect Au_s^i . This explains why the band-gap in the Au_s^i system increases with respect to Au_c^i and Au_m^i , *i.e.* there is a symmetrical energy displacement at the band edges. The shifts in CB induced by Au_c^i and Au_m^i explain the reduction of the band-gap in these cases. However, the most important shift in the CB edge occurs for the Zn_j replacements (Fig. 4c indicated by the red arrow). This explains the marked decrease in the band-gap in cases where Au replaces Zn. Contrarily, in the case of O_j replacements (Fig. 4d), the shift in the band edges is negligible and the band-gap remains almost the same for the systems, with or without Au atoms.

Another important observation related to the DOS is that for all the point defects where the occupied states (VB) exhibit a double peak, the energetic stability is less than for the ZnO NW (Fig. 2). This is the case for all O_j , Zn_s^i , Au_c^i and Au_m^i . The systems with Au intruders, for which the shape of the VB DOS is similar to the ZnO NW (albeit displaced in energy), constitute the more stable systems, namely Au_s^i , Zn_c^i , Zn_m^i and Au_s^i (see Fig. 2). It would appear that the electronic effect caused by the impurity is also related to the energetic stability of the system. In the case of the Au thread, the deformation of the VB in the case of the most stable structure (Au_s^{th}) leads to a symmetric distribution of states. There may be two competing effects regarding the stability of the structures: the structural and the electronic deformations. Au_s^i and Au_s^{th} present important structural deformations, but the “deformation” of the electronic states due to the presence of Au is small in the former case and is symmetric in the latter case. This may indicate that the electronic effect counteracts the loss of structural symmetry, enabling the system to retain energetic stability.

HOMO and LUMO were obtained for all the systems being considered. All the molecular orbitals corresponding to the

ZnO NW are p orbitals. No significant changes are apparent when Au is introduced as a thread; whereas for the Au interstitials a very slight localisation around the Au impurity can be observed (these HOMO and LUMO are included as ESI^\dagger). Fig. 5 presents the HOMO and LUMO for the systems with Au replacing Zn atoms. ZnO NW is included for comparison. Intense localisation of the HOMO around the Au impurity is evident in the case of Zn_c^i and Zn_m^i . These two systems are stable in terms of the E_f value reported in Fig. 2. No significant changes are appreciated in the LUMO. The Au impurity has an effect on the electron density in all systems. Partial DOS (pDOS) corresponding to the Au atom and the replaced Zn atom are presented for each case. Notably, the Au atom introduces electronic levels at the edges of both the VB and the CB that Zn atoms do not exhibit.

The HOMO and LUMO of the pristine ZnO NW indicate that the HOMO is localised on the oxygen atoms and the LUMO is mainly localised at the oxygen atoms with a minor contribution of Zn atoms. Oxygen atoms would be prone to accept electrons derived from HOMO excitations. This implies that HOMO–LUMO transitions in the pristine NW would be favored mainly between oxygen atoms. In the Zn_m^i case, the HOMO and LUMO are located near to the Au intruder. Thus, HOMO–LUMO transitions would occur between the Au impurity and the anionic sublattice of the nanowire.

Trends concerning the HOMO, the LUMO and pDOS in the case of O_j defects are shown in Fig. 6. The only significant difference with respect to the ZnO NWs occurs when the Au atom is located at the surface. In this system, the HOMO and LUMO are localised around the Au intruder. However, this localisation does not affect the band-gap significantly (Fig. 3d and 4d). This may be due to the fact that both Au and O atoms

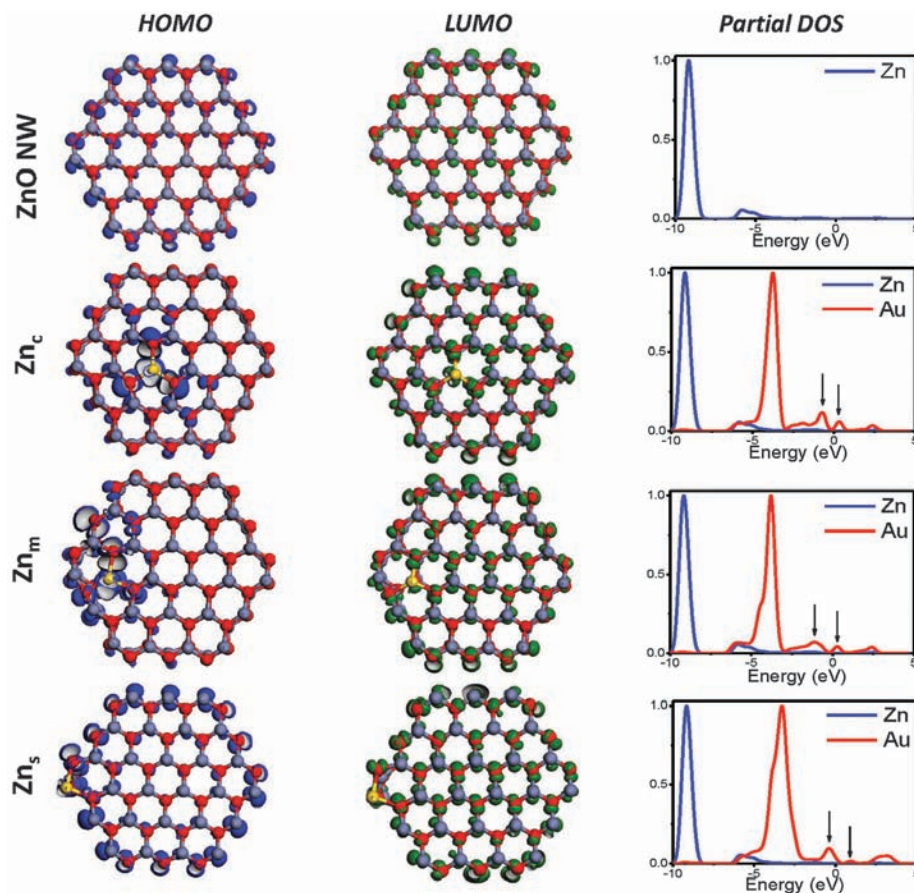


Fig. 5 HOMO, LUMO and normalized pDOS of ZnO NWs with Au in Zn sites for the centre, middle and surface positions are presented. The arrows indicate the electronic states corresponding to Au at the VB and CB edges that Zn does not exhibit.

have electronic states around the VB edge. In fact, the electronic states of the band edges in the pristine ZnO NW correspond mainly to O atoms. The O_j substitutions have almost no effect on the distribution of electronic states at the band edges. Notably these systems are less stable than the pristine ZnO NW. Apparently, those systems with a large distortion in the electronic state distribution (Fig. 4b–d) are less stable than the pristine, as can be observed in Fig. 2.

A possible explanation of the effects of Au impurities on ZnO NWs is as follows: in the pristine ZnO NWs, the electronic levels at the band edges correspond mainly to the O atoms. Therefore, electronic transitions at the VB and CB edges occur preferentially between oxygen atoms, as indicated by the HOMO and LUMO of pristine ZnO NWs (see Fig. 5), where the presented p orbitals are associated with O atoms with little participation of the Zn atom. When Au is introduced into ZnO NWs substituting Zn, the HOMO is localised around the Au atoms (Fig. 5). This effect is due to the higher electronegativity of Au compared to the Zn atom (2.54 and 1.65, respectively). Au atoms derive electronic density from neighbouring Zn atoms, causing the observed shifts in the Zn electronic states. Furthermore, Au presents electronic levels at the VB edge, as shown in Fig. 5 and therefore, electronic transitions would be likely to occur from the VB localised at the Au atoms to the CB localized at the O atoms. This may be the explanation for the experimental

observation concerning radiative transitions in the visible region for single ZnO NWs with Au intruders. When Au replaces O, the effect is almost negligible and the systems are less stable than ZnO NWs.

The above explanation will provide more insights concerning the experimental photoluminescence observation of single ZnO NWs. Our results indicate that the presence of Au impurities replacing Zn atoms modify the electronic states of the system. Because of the high localisation of the HOMO around Au impurities, it is likely that optical transitions would occur between Au and O. The observed decrease in the band-gap in these cases is consistent with the experimental observation of radiative transitions in the visible region for single ZnO NWs. From an experimental point of view, it is always desirable to have other measurable quantities to validate the theoretical calculations. In this case, the Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy technique could be useful to obtain the electronic structure of the valence band in order to compare it with the calculated one. Besides the photoluminescence, the other physical property that may be affected by the presence of Au intruders is the electrical conductivity. Considering the semi-conducting nature of ZnO, a small amount of impurities would be able to change not only the conductivity value, but also the nature of the charge carriers (depending on the amount of Au); however, in practice very fine measurement methods are needed,

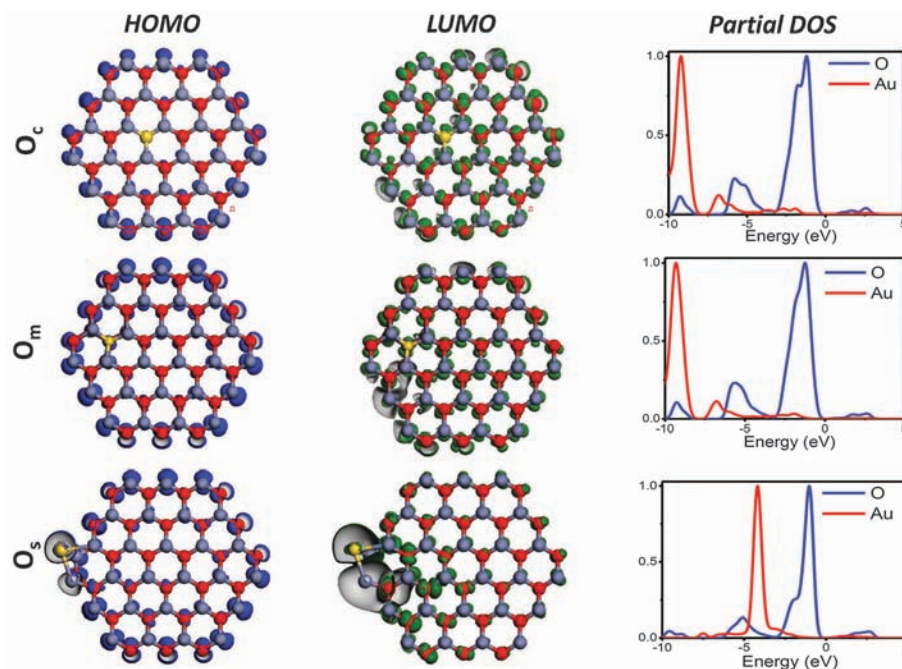


Fig. 6 HOMO, LUMO and normalized pDOS of ZnO NWs with Au in O sites for the centre, middle and surface positions are shown.

such as Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM) that enables the correlation of the spatial feature of a ZnO NW with its conductivity or in the case of the photoluminescence the spectrally resolved Scanning Near-field Optical Microscopy, that has been successfully applied to detect the PL emission of a single ZnO NW.^{13,25}

Conclusions

Structural analyses of ZnO NWs with Au indicate that the metal atoms produce a geometrical distortion of the wires, but this deformation is not directly related to the electronic properties of ZnO NWs with Au. In the pristine ZnO NWs, the electronic levels at the band edges correspond mainly to the O atoms. Our results indicate that the presence of Au impurities replacing Zn atoms modify the electronic states of the system. Because of the high localisation of the HOMO around Au impurities, it is likely that optical transitions would occur between orbitals of Au and O. The observed decrease in the band-gap in these cases is consistent with the experimental observation of radiative transitions in the visible region, even for apparently single ZnO NWs. It is important to emphasise that our results indicate that even a small amount of Au (some Au atoms replacing Zn atoms) produces a strong effect on the electronic properties of the ZnO NWs. This result is relevant, as experimentally it is possible to observe radiative transitions in the visible region for single ZnO NWs, whereas it is not possible to easily detect Au atoms in ZnO NWs. The results reported here indicate that small amounts of Au produce strong effects in terms of the electronic properties of the NWs and therefore the electronic transitions between the band edges are significantly redshifted, enabling radiative transitions in the

visible region. It can be concluded that Au is a convenient intruder in ZnO NWs as it increments the spectral range of band-to-band transitions from the UV to the visible, which may be very useful for future applications in photonics and photovoltaics, where this spectral range is of interest.

Author contributions

The manuscript was written through contributions from all authors. All authors have given their approval to the final version of the manuscript. The authors declare no competing financial interest.

Funding sources

This work was made possible due to the funding of DGAPA-PAPIIT through project IN109815, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) through projects 153948 and 203519 and resources provided by the Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).

Abbreviations

ZnO NWs	Zinc oxide nanowires
VLS	Vapour–liquid–solid
DFT	Density functional theory
DOS	Density of states
pDOS	Partial density of states
CB	Conduction band
VB	Valence band
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
PL	Photoluminescence

Acknowledgements

We would like to thank DGTIC of Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) for their excellent and free supercomputing services. We thank Caroline Karlslake (Masters, Social Anthropology, Cambridge University, England) for reviewing the grammar and style of the text in English. The authors would like to acknowledge Oralia Jiménez, María Teresa Vázquez, Joaquín Morales, Alberto López and Caín González for their technical support.

References

- 1 S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren and J. Liu, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 506–510.
- 2 L. K. van Vugt, S. Rühle and D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2707–2711.
- 3 L. X. Mu, W. S. Shi, T. P. Zhang, H. Y. Zhang, Y. Wang, G. W. She, Y. H. Gao, P. F. Wang, J. C. Chang and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 163101.
- 4 N. Kumar, A. K. Srivastava, R. Nath, B. K. Gupta and G. D. Varma, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 5713–5720.
- 5 H. Minaee, S. H. Mousavi, H. Haratizadeh and P. W. de Oliveira, *Thin Solid Films*, 2013, **545**, 8–12.
- 6 C. Xu, J. Wu, U. V. Desai and D. Gao, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2420–2424.
- 7 J. Fan, Y. Hao, C. Munuera, M. García-Hernández, F. Güell, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, A. Hagfeldt and A. Cabot, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 16349–16356.
- 8 K. Liu, M. Sakurai, M. Liao and M. Aono, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 19835–19839.
- 9 S. Eustis, L. H. Robins and B. Nikoobakht, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 2277–2285.
- 10 B. J. M. Velazquez, S. Baskaran, A. V. Gaikwad, T.-T. Ngo-Duc, X. He, M. M. Oye, M. Meyyappan, T. K. Rout, J. Y. Fu and S. Banerjee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 10650–10657.
- 11 Y. Hu, B. D. B. Klein, Y. Su, S. Niu, Y. Liu and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 5026–5032.
- 12 M. M. Brewster, X. Zhou, S. K. Lim and S. Gradečak, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 586–591.
- 13 F. Güell, J. O. Ossó, A. R. Goñi, A. Cornet and J. R. Morante, *Superlattices Microstruct.*, 2009, **45**, 271–276.
- 14 S. R. Hejazi, H. R. M. Hosseini and M. S. Ghamsari, *J. Alloys Compd.*, 2008, **455**, 353–357.
- 15 K. A. Dick, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 2008, **54**, 138–173.
- 16 D. Ito, M. L. Jespersen and J. E. Hutchison, *ACS Nano*, 2008, **2**, 2001–2006.
- 17 Z. Zhu, T.-L. Chen, Y. Gu, J. Warren and R. M. Osgood, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4227–4234.
- 18 M. Sakurai, K. W. Liu, R. Ceolato and M. Aono, *Key Eng. Mater.*, 2013, **547**, 7–10.
- 19 T. Chen, G. Z. Xing, Z. Zhang, H. Y. Chen and T. Wu, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 5.
- 20 M. d. L. Ruiz-Peralta, U. Pal and R. Sánchez Zeferino, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 4807–4816.
- 21 L. Sun, D. Zhao, Z. Song, C. Shan, Z. Zhang, B. Li and D. Shen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **363**, 175–181.
- 22 J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu and B. Cao, *Sens. Actuators*, 2014, **199**, 339–345.
- 23 W.-Q. Zhang, Y. Lu, T.-K. Zhang, W. Xu, M. Zhang and S.-H. Yu, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19872–19877.
- 24 N. Hongsith, C. Viriyaworasakul and P. Mangkorntong, *Ceram. Int.*, 2008, **34**, 823–826.
- 25 F. Güell, J. O. Ossó, A. R. Goñi, A. Cornet and J. R. Morante, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 315701.
- 26 J. E. Allen, E. R. Hemesath, D. E. Perea, J. L. Lensch-Falk, Z. Y. Li, F. Yin, M. H. Gass, P. Wang, A. L. Bleloch, R. E. Palmer and L. J. Lauhon, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 168–173.
- 27 A. A. Gunawan, K. A. Mkhoyan, A. W. Wills, M. G. Thomas and D. J. Norris, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 5553–5557.
- 28 S. Haffad, G. Cicero and M. Samah, *Energy Procedia*, 2011, **10**, 128–137.
- 29 G. Chai, C. Lin, J. Wang, M. Zhang, J. Wei and W. Cheng, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2907–2913.
- 30 D. Q. Fang, A. L. Rosa, R. Q. Zhang and T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 5760–5766.
- 31 N. H. Moreira, G. Dolgonos, B. Aradi, A. L. da Rosa and T. Frauenheim, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 605–614.
- 32 C. Wang, Y. Wang, G. Zhang, C. Peng and G. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 3771–3776.
- 33 Z. Zhou, Y. Li, L. Liu, Y. Chen, S. B. Zhang and Z. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 13926–13931.
- 34 I. Khan and I. Ahmad, *Int. J. Quantum Chem.*, 2013, **113**, 1285–1292.
- 35 S. Saha, S. Pal, P. Sarkar, A. L. Rosa and T. Frauenheim, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 1165–1178.
- 36 F. Sheng, C. Xu, Z. Jin, J. Guo, S. Fang, Z. Shi and J. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 18627–18633.
- 37 B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 508–517.
- 38 B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 7756–7764.
- 39 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 40 A. Trejo, M. Calvino, E. Ramos and M. Cruz-Irisson, *Nano-scale Res. Lett.*, 2012, **7**, 471.
- 41 B. Himmetoglu, A. Floirs, S. de Gironcoli and M. Cococcioni, *Int. J. Quantum Chem.*, 2014, **114**, 14–49.
- 42 S. Saha, S. Sarkar, S. Pal and P. Sarkar, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 15890–15900.
- 43 V. G. Dobrovskii, G. E. Cirlin, N. V. Sibirev, F. Jabeen, J. C. Harmand and P. Werner, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 1247–1253.
- 44 S. B. Zhang and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 2339–2342.
- 45 J. E. Northrup and S. B. Zhang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 6791–6794.

Bibliografía

- [1] FEYNMAN, R.P., There's a plenty of room at the bottom, en <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html> extraído del original en American Physical Society, 1959.
- [2] TANIGUCHI. N., On the Basic Concept of “Nano-Technology”, *Proceedings of the International Conference on Production Engineering* Tokyo, 1974, II (Japan Society of Precision Engineering). 1974.
- [3] H. P., Small but imperfectly formed , Science and Technology, *The Economist* 14:00hrs Feb 7th 2014.
- [4] CHEN. R., YE. Q. L., HE. T., TA. V. D., YING. Y., TAY. Y. Y., WU. T., SUN. H., Exciton localization and optical properties improvement in nanocrystal-embedded ZnO core-shell nanowires, *Nano Lett.* 13, 734-739, 2013.
- [5] SAHA. S., SARKAR. S., PAL. S., SARKAR. P., Tuning the energy levels of ZnO/ZnS core/shell nanowires to design an efficient nanowire-based dye-sensitized solar cell, *J. Phys. Chem. C* 117, 15890-15900, 2013.
- [6] XU .C., SUN. X., Field emission from zinc oxide nanopins, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3806, 2003.
- [7] NA. J. H., KITAMURA. M., ARITA. M., ARAKAWA. Y., Hybrid p-n junction light-emitting diodes on sputtered ZnO and organic semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* 95, 25, 253303, 2009.
- [8] COMINI. E., FAGLIA. G., SBERVEGLIERI. G., PAN. Z., WANG. Z. L., Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1869, 2002.
- [9] XU. J., HAN.J., ZHANG. Y., SUN. Y., XIE. B., Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors, *Sensors and Actuators B* 132, 1, 334-339, 2008.
- [10] LU. C. Y., CHANG. S. J., CHANG. S. P., LEE. C. T., KUO. C. F., CHANG. H. M., CHIOU. Y. Z., HSU. C. L., CHEN. I. C., Ultraviolet photodetectors with ZnO nanowires prepared on ZnO:Ga/glass templates, *Appl. Phys. Lett.* 89, 153101, 2006.
- [11] WU. J., TSENG. C., Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites, *Appl. Catalysis B* 66, 21-27, 2006.
- [12] GUO. X., QIU. M., BAO. J., WILEY. B. J., YANG. Q., ZHANG. X., MA. Y., YU. H., TONG. L., Direct coupling of plasmonic and photonic nanowires for hybrid nanophotonic components and circuits, *Nano Lett.* 9, 12, 4515-4519, 2009.
- [13] KORIR. K. K., CICERO. G., CATELLANI. A., Piezoelectric properties of zinc oxide nanowires: an ab initio study, *Nanotechnology* 24, 475401-475406, 2013.

- [14] RUSNANO, Glossary on nanotechnology and related terms, en <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371>, 2009-2011.
- [15] ZHANG. Y., RAM. M. K., STEFANAKOS. K., GOSWAMI. Y., Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires, *J. Nanomaterials* 624520, 1-22, 2012.
- [16] WANG. C., WANG. Y., ZHANG. G., PENG. C. AND YANG. G., Theoretical investigation of the effects of doping on the structure and thermoelectric properties of ZnO nanowires, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 3771-3776, 2014.
- [17] LIANG. W. Y., Excitons, *Phys. Educ.* 5, 226-228, 1970.
- [18] TANG, Z. K., WONG, G. K. L., YU, P., KAWASAKI, M., OHTOMO, A., KOINUMA, H., SEGAWA, Y., Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films, *Appl. Phys. Lett.* 72, 32703272, 1998.
- [19] XU. H., DA ROSA. A. L., FRAUENHEIM. TH., ZHANG W., LEE. S. T., Density - functional theory calculations of bare and passivated triangularshaped ZnO nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 91, 031914-3, 2007.
- [20] WONG. K. M., ALAY-E-ABBAS. S. M., FANG. Y., SHAUKAT. A., LEI. Y., Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: An investigation combining confocal microscopy and first principles calculations, *J. Appl. Phys.* 144, 034901-10, 2013.
- [21] WANG. Z., QIAN. X., YIN. J., ZHU. Z., Large-scale fabrication of tower-like, flower like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution route, *Langmuir* 20, 3441-3448, 2004.
- [22] SHEN. X., ALLEN. P. B., MUCKERMAN. J. T., DAVENPORT. J. W., ZHENG. J. C., Wire versus tube: stability of small one-dimensional ZnO nanostructures, *Nano Lett.* 7, 8, 2267-2271, 2007.
- [23] KIM. W., KWAK. G., JUNG. M., JO. S. K., MILLER. J. B., GELLMAN. A. J., YONG. K., Surface and internal reactions of ZnO nanowires: etching and bulk defect passivation by H atoms, *J. Phys. Chem. C* 116, 16093-16097, 2012.
- [24] VLASENKO. L. S., WATKINS. G. D., Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO, *Phys. Rev. B* 71, 125210-6, 2005.
- [25] LORENZ. M., RAHM. A., CAO. B., ZÚÑIGA-PÉREZ. J., KAIÐASHEV. E., ZHAKAROV. N., WAGNER. G., NOBIS. T., CZEKALLA. CH., ZIMMERMANN. G., GRUNDMANN. M., Self-organized growth of ZnO-based nano- and microstructures, *Phys. Statu Solidi B* 247, 6, 12651281, 2010.
- [26] MU-OH. Y., MOON-LEE. K., HO-PARK. K., KIM. Y., AHN. Y. H., PARK. J. Y., LEE. S., Correlating luminescence from individual ZnO nanostructures with electronic transport characteristics, *Nano Lett.* 7, 12, 3681-3685, 2007.
- [27] ZHANG. L., SHI. J. J., Polar optical phonon states and their degenerative behaviors of wurtzite ZnO/MgZnO coupling quantum dots, *Int. J. Mod. Phys. B* 28, 11, 1430005-1430037, 2014.
- [28] ZHANG. S. B., NORTHROP. J. E., Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: application to Ga sel-diffusion, *Phys. Rev. B* 67, 17, 2339-2342, 1991.
- [29] WANG. R., LIU. C AND HUANG. J., ZnO hexagonal arrays of nanowires grown on nanorods, *Appl. Phys. Lett.* 86, 251104, 2005.

- [30] CAMPOS. L. C., TONEZZER. M., FERLAUTO. A. S., GRILLO. V., MAGALHÃES-PANIAGO. R., OLIVEIRA. S., LADEIRA. L. O., LACERDA. R. G., Vapor-solid-solid growth mechanism driven by epitaxial match between solid AuZn alloy catalyst particles and ZnO nanowires at low temperatures, *Adv. Mater.* 20, 1499-1504, 2008.
- [31] DESGRENIERS. S., High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters, *Phys. Rev. B* 58, 21, 14102-14105, 1998.
- [32] HWA. K. Y., SUBRAMANI. B., Synthesis of zinc oxide nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid for glucose biosensor applications, *Biosensors and Bioelectronics* 62, 127-133, 2014.
- [33] LI. W. J., SHI. E. W., ZHONG. W. Z., YIN. Z. W., Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *J. Cryst. Growth* 203, 186-196, 1999.
- [34] YOO. J., CHON. B., TANG. W., JOO. T., SI DANG. L., YI. G. C., Excitonic origin of enhanced luminescence quantum efficiency in MgZnO/ZnO coaxial nanowire heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 100, 223103-4, 2012.
- [35] SOWRI BABU. K., RAMACHANDRA REDDY. A., VENUGOPAL REDDY. K., Green emission from ZnO-MgO nanocomposite due to Mg diffusion at the interface, *J. Lumin.* 158, 306-3112, 2015.
- [36] GONG. M. G., LONG. Y. Z., XU. X. L., ZHANG. H. D. SUN. B., Synthesis, superhydrophobicity, enhanced photoluminescence and gas sensing properties of ZnO nanowires, *Intech* 5, 78-100, 2012.
- [37] FENG. Y., JI. X., DUAN. J., ZHU. J., JIANG. J., DING. H., MENG. G., DING. R., LIU. J., HU. A., HUANG. X., Synthesis of ZnO@TiO₂ core shell long nanowire arrays and their application on dye-sensitized solar cells, *J. Solid State Chem.* 190, 303-308, 2012.
- [38] LU. M. P., LU. M. Y., CHEN. L. J., p-type ZnO nanowires: From synthesis to nanoenergy, *Nano Energy* 1, 247-258, 2012.
- [39] WU. L., HOU. T., WANG. Y., ZHAO. Y., GUO. Z., LI. Y., LEE. S. T., First-principles study of doping effect on the phase transition of zinc oxide with transition metal doped, *J. Alloys and Compounds* 541, 250-251, 2012.
- [40] KUSHAWA. A., ASLAM. M., Defect controlled water splitting characteristics of gold nanoparticle functionalized ZnO nanowire films, *RCS Adv.* 4, 20955-20963, 2014.
- [41] XU. M., ZHANG. Y., WEI. L., ZHANG. J., QIAN. B., LU. J., ZHANG. C., YANJIE. S., DONG. X., ZHANG. Y., WANG. L., CHEN. X., Group III dopant segregation and semiconductor-to-metal transition in ZnO nanowires: a first principles study, *RCS Adv.* 3, 19793-19797, 2013.
- [42] GEBURT. S., LORKE. M., DA ROSA. A. L., FRAUENHEIM. T., RÖDER. R., VOSS. T., KAISER. U., HEIMBRODT. W., RONNING. C., Intense intrashell luminescence of Eu-doped single ZnO nanowires at room temperature by implantation created Eu-Oi complexes, *Nano Lett.* 14, 4523-4528, 2014.
- [43] MARY. J. A., VIJAYA. J. J., BOUODINA. M., KENNEDY. L. J., DAI. J. H., SONG. Y., Effect of Ce and Cu co-doping on the structural morphological, and optical properties of ZnO nanocrystals and first principle investigation of their stability and magnetic properties, *Physica E* 66, 209-220, 2015.
- [44] PARK. C. H., ZHANG. S. B., WEI. S. H., Origin of p-type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective, *Phys. Rev. B* 166 073202-3, 2002.

- [45] CUI. J., GIBSON. U. J., A simple two-step electrodeposition of Cu₂O/ZnO nanopillar solar cells, *J. Phys. Chem. C* 114, 6408-6412, 2010.
- [46] CHAI. G., LIN. C., WANG. J., ZHANG. M., WEI. J., CHENG. W., Density-functional theory simulation of structures and properties for Ag-doped ZnO nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 115, 2907-2913, 2011.
- [47] THOMAS. M. A., SUN. W. W., AND CUI. J. C., Mechanism of Ag Doping in ZnO Nanowires by Electrodeposition: Experimental and Theoretical Insights, *J. Phys. Chem. C* 116, 6383-6391, 2012.
- [48] VOLNIANSKA. O., BOGUSLAWSKI. P., KACZKOWSKI. J., JAKUBAS. P., JEZIEFSKI. A., KAMINSKA. E., Theory of doping properties of Ag acceptors in ZnO, *Phys. Rev. B* 80, 245212-8, 2009.
- [49] ZENG. J., HUANG. J., LIU. C., HAO WU. C., LIN. Y., WANG. X., ZHANG. S., HOU. J., XIA. Y., Gold-based hybrid nanocrystals through heterogeneous nucleation and growth, *Adv. Mater.* 22, 1936-1940, 2010.
- [50] MAIER. S. A., *Plasmonics: fundamentals and applications*, Springer Science+Business Media LLC 2007, 223 pp.
- [51] JAMALI-SHEINI. F., YOUSEFI. R., MORE. M. A., Influence of chemical routes on optical and field emission properties of Au-ZnO nanowire films, *Vacuum* 101, 233-237, 2014.
- [52] JAMALI-SHEINI. F., YOUSEFI. R., MANHMOUDIAN. M. R., Effect of annealing process on the growth and surface properties of Au-ZnO nanowire films grown by chemical routes, *Ceramics International* 39, 7577-7581, 2013.
- [53] ZHOU. M., DIAO. K., ZHANG. J., WU. W., Controllable synthesis of plasmonic ZnO/Au core-shell nanocable arrays on ITO glass, *Physica E* 56, 59-63, 2014.
- [54] ZHANG. X., LIU. Y., KANG. Z., 3D branched ZnO nanowire arrays decorated with plasmonic Au nanoparticles for high-performance photoelectrochemical water splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 4480-4489, 2014.
- [55] RUIZ-PERALTA. M., PAL. U., SÁNCHEZ-ZEFERINO. R., Photoluminescence (PL) quenching and enhanced photocatalytic activity of Au-decorated ZnO nanorods fabricated through microwave-assisted chemical synthesis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 4807-4816, 2012.
- [56] SAKURAI. M., LIU. K., CEOLATO. R., AONO. M., Optical properties of ZnO nanowires decorated with Au nanoparticles, *Key Engineering Materials* 457, 7-10, 2013.
- [57] HUGHES. W., WANG. Z., Nanobelts as nanocantilevers, *Appl. Phys. Lett.* 82, 17, 2886-2888, 2003.
- [58] LIN. S. Y., CHANG. S. J., HSUEH. T. J., ZnO nanowires modified with Au nanoparticles exhibiting high field-emission performance, *ECS J. Solid State Science and Technol.* 2, 7, N149-N151, 2013.
- [59] CHEN. T., XING. G. Z., ZHANG. Z., CHEN. H. Y., WU. T., Tailoring the photoluminescence of ZnO nanowires using Au nanoparticles, *Nanotechnology* 19, 435711-435715, 2008.
- [60] ZHANG. D., USHITA. H., WANG. P., PARK. C., MURAKAMI. R., YANG. S., SONG. X., Photoluminescence modulation of ZnO via coupling with the surface plasmon resonance of gold nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 103, 093114-5, 2013.

- [61] AGRAWAL. R., PACI. J., ESPINOSA. H., Large-scale density functional theory investigation of failure modes in ZnO nanowires, *Nano Lett.* 10, 3432-3438, 2010.
- [62] HUANG. Y. T., YU. S. Y., HSIN. C. L., HUANG. C. W., KANG. C. F., CHU. F. H., CHEN. J. Y., HU. J. C., CHEN. L. T., HE. J. H., WU. W. W., In situ TEM and energy dispersion spectrometer analysis of chemical composition change in ZnO nanowire resistive memories, *Anal. Chem.* 85, 23955-23960, 2013.
- [63] HUANG. H., ZHAO. Q., HONG. K., XU. Q., HUANG. X., Optical and electrical properties of N-doped ZnO heterojunction photodiode, *Physica E* 57, 113-117, 2014.
- [64] MCPeAK. K. M., LE. T. P., BRITTON. N. G., NICKOLOV. Z. S., ELABD. Y. A., BAXTER. J. B., Chemical-bath deposition of ZnO nanowires at near-neutral pH conditions without hexamethylenetetramine (HMTA): understanding the role of HMTA in ZnO growth, *Langmuir* 27, 3672-3677, 2011.
- [65] LI. Y., FENEBERG. M., REISER. A., ET AL., Au-catalyzed growth processes and luminescence properties of ZnO nanopillars on Si, *J. Appl. Phys.* 99, 054307-9, 2006.
- [66] BOLINSSON. J., CARROFF. P., MANDL. B., DICK. C. A., Wurtzite-zincblende superlattices in InAs nanowires using a supply interruption method, *Nanotechnology* 22, 26, 265606-265616, 2011.
- [67] BARUAH. S., DUTTA. J., pH-dependent growth of zinc oxide nanorods, *J. Cryst. Growth* 311, 8, 2549-2554, 2009.
- [68] RAJENDRA-KUMAR .R. T., MCGLYNN. M., BISWAS. M., SAUNDERS. R., TROILLARD. G., SOULESTIN. B., DUCLERE. J. R., MOSNIER. J. P., HENRY. M. O., Growth of ZnO nanostructures on Au-coated Si: Influence of growth temperatura on growth mechanism and morphology, *J. Appl. Phys.* 104, 084309-11, 2008.
- [69] KOLASINSKI. K. W., Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth, *Current opinion in solid state and Materials science* 10, 182-191, 2006.
- [70] CHU. F. H., HUANG. C. W., HSIN. C. L., WANG. C. W., YU. S. Y., YEH. P. H., WU. W. W., Well-aligned ZnO nanowires with excellent field emission and photocatalytic properties, *Nanoscale* 4, 1471-1475, 2012.
- [71] WAGNER. R. S., ELLIS. W. C., Vapour-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Appl. Phys. Lett.* 4, 89-90, 1964.
- [72] HEJAZI. S. R., MADAAH HOSSEINI. H. R., A difussion-controlled kinetic model for growth of Au-catalyzed ZnO nanorods: theory and experiment, *J. Cryst. Growth* 309, 70-75, 2007.
- [73] BREWSTER. M. M., ZHOU. X., LIM. S. K., GRADECAK. S., Role of Au in the Growth and nanoscale optical properties of ZnO nanowires, *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 586-591, 2011.
- [74] ITO. D., JESPERSEN. M. L., HUTCHISON. J. E., Selective growth of vertical ZnO nanowire arrays using chemically anchored gold nanoparticles, *ACS Nano* 2, 10, 2001-2006, 2008.
- [75] FAN. H., WERNER. P., ZACHARIAS. M., Semiconductor nanowires: from self-organization to patterned growth, *Small-Journal* 2, 6, 700-717, 2006.
- [76] ZHU. Z., CHEN. T. L., GU. Y., WARREN. J., OSGOOD. R. M., Zinc oxide nanowires grown by vapor-phase transport using selected metal catalysts: a comparative study, *Chem. Mater.* 17, 4227-4234, 2005.

- [77] ALLEN. J. E., HEMESATH. E. R., PEREA. D. E., LENSCH-FALK. J., LI. Z. Y., YIN. F., GASS. M. H., WANG. P., BLELOCH. A. L., PALMER. R. E., LAUHON. L., High-resolution detection of Au-catalyst atoms in Si nanowires, *Nature Nanotechnology* 3, 168-173, 2008.
- [78] WU. Y., YANG. P., Direct observation of the Vapor-liquid-solid nanowire growth, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 3165-3166, 2001.
- [79] GÜELL. F., OSSÓ. J. O., GOÑI. A. R., CORNET. A., MORANTE. J. R., Direct imaging of the visible emission bands from individual ZnO nanowires by near-field optical spectroscopy, *Nanotechnology* 20, 315701-315708, 2009.
- [80] RACKAUSKAS. S., NASIBULIN. A., JIANG. H., TIAN. Y., STATKUTE. G., ET AL., Mechanistic investigation of ZnO nanowire growth, *Appl. Phys. Lett.* 95, 183114-3, 2009.
- [81] HEJAZI. S. R., MADAAH. H. R., SASANI. M., The role of reactants and droplet interfaces on nucleation and growth of ZnO nanorods synthesized by vapour-liquid-solid (VLS) mechanism, *J. Alloys and Compounds* 455, 353-357, 2008.
- [82] KITTEL. C., *Introduction to Solid State Physics*, 8° edición, Wiley, 2005, tabla 2, p. 403.
- [83] ASKELAND, D. R. *The Science and Engeneering of Materials*, 3 edición, USA, International Thomson, 1998, 853 pp.
- [84] CALLISTER JR. W. D., *Materials Science and Engeneering, an introduction*, 7° edición, USA, John Wiley and Sons, 2007, 201 pp.
- [85] EVARESTOV. R. A., *Quantum Chemistry of Solids*, the LCAO first principles treatment of crystals, 2° edición, Berlin, Springer Series in Solid State Science 153, 2012, 744 pp.
- [86] DRUDE. P., Zur Elektronentheorie der Metalle, *Ann. Phys.* 306, 3, 566-613, 1900.
- [87] BOHM. D., *Quantum Theory*, 1° edición, USA, Dover Publications Inc, 1989, 300 pp.
- [88] HANNA. M. W., *Quantum Mechanics in Chemistry*, 3° edición, Physical Chemistry Textbook Series, Benjamin-Cummings Publishing Company USA, 1981, 284 pp.
- [89] SZABO. ATILLA, OSTLUND. NEIL. S., *Modern Quantum Chemistry, Introduction to advanced electronic structure*, Courier Dover Publications, 1996, 466 pp.
- [90] LEVINE. IRA. N., *Quantum Chemistry*, 5° edición, Prentice Hall USA, 2001, 751 pp.
- [91] GRIFFITHS. DAVID. J., *Introduction to Quantum Mechanics*, 1° edición, Prentice Hall USA, 1995, 409 pp.
- [92] KRONIG. R. DE L., PENNEY. W. G., Quantum Mechanics of electrons in crystal lattices, *Proc. R. Soc. Lond. A* 130, 499-513, 1931.
- [93] BLOCH. F., Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Z. Physik* 52, 555-600, 1928.
- [94] HUMMEL. RODOLF. E., *Electronic Properties of Materials*, 4° edición, Springer USA, 2010, 509 pp.
- [95] DRESSELHAUS. M. S., *Solid State Physics, Part 1 Transport properties of solids*, USA, 2001, 233 pp.
- [96] BAER. W. S., Faraday rotation in ZnO: determination of the electron effective mass, *Phys. Rev.* 154, 3, 154785-154789, 1967.

- [97] MONKHORST. H. J., PACK. J. D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13, 12, 5188-5192, 1976.
- [98] BORN. M., OPPENHEIMER. R., Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. d. Phys.* 20, 457-484, 1927.
- [99] JENSEN. F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2° edición, John Wiley and Sons USA, 1999, 599 pp.
- [100] THOMAS. L. H., The calculation of atomic fields, *Mathematical proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23, 542-548, 1927.
- [101] HOHENBERG. P., KOHN. W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136, 3B, 864-871, 1964.
- [102] KOHN. W., SHAM. L. J., Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 137, 6A, 1697-1705, 1965.
- [103] PARR. R., YANG. W., *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press New York, 1989, 145-146.
- [104] PERDEW. J. P., LEVY. M., Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities, *Phys. Rev. Lett.* 51, 20, 1884-1887, 1983.
- [105] VOSKO. S. H., WILK. L., NUSAIR. M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58, 1200-1211, 1980.
- [106] PERDEW. J. P., WANG. Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45, 23, 5048, 1992
- [107] PERDEW. J., BURKE. K., ERNZERHOF. M., Generalized Gradient Approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 18, 3865-3868, 1996.
- [108] BECKE. A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38, 6, 3098-3100, 1988.
- [109] YANG. K., ZHENG. J., ZHAO. Y., TRUHLAR. G., Tests of the RPBE, revPBE, t-HCTHhyb, wB97X-D and MOHLYP density functional approximations and 29 others against representative databases for diverse bond energies and barrier heights in catalysis, *J. Chem. Phys.* 132, 164117-10, 2010.
- [110] BURKE. K., ERNZERHOF. M., PERDEW. J. P., The adiabatic connection method: a non-empirical hybrid, *Chem. Phys. Lett.* 265, 115-120, 1997.
- [111] HAMMER. B., HANSEN. L. B., NORSKOV. J. K., Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Phys. Rev. B* 59, 11, 7413-7421, 1999.
- [112] ZHANG. Y., YANG. W., Comment on "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* 80, 4, 890, 1998.
- [113] PERDEW. J. P., RUZSINSZKY. A., CSONKA. G. I., VYDROV. O. A., SCUSERIA. G. E., CONSTANTINI. L. A., ZHOU. X., BURKE. K., Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406-4, 2008.
- [114] PERDEW. J. P., TAO. J., STAROVEROV. V. N., SCUSERIA. G. E., Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional, *J. Chem. Phys.* 120, 6898-6911, 2004.

- [115] SURNEV. S., FORTUNELLI. A., NETZER. F. P., Structure-property relationship and chemical aspects of oxide-metal hybrid nanostructures, *Chem. Rev.* 113, 4314-4372, 2013.
- [116] SAHA. S., PAL., S., SAKAR. P., ROSA., A. L., FRAUENHEIM. TH., A complete set of self-consistent charge density-functional theory tight-binding parametrization of zinc chalcogenides (ZnX; X=O, S, Se, and Te), *J. Comput. Chem* 33, 1165-1178, 2012.
- [117] MOREIRA. N. H., DOLGONOS. G., ARADI. B., DA ROSA. A. L. FRAUENHEIM. TH., Toward an accurate density-functional tight -binding description of zinc-containing compounds, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 605-614, 2009.
- [118] JUNQUERA. J., PAZ. O., SÁNCHEZ-PORTAL. D., ARTACHO. E., Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations, *Phys. Rev. B* 64, 235111-9, 2001.
- [119] OZAKI. T., KINO. H., Numerical atomic basis orbitals from H to Kr, *Phys. Rev. B* 69, 195113-19, 2004.
- [120] TROULLIER. N., MARTINS. J. L., Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43, 3, 1993-2006, 1991.
- [121] PEARSON. R. G., *Chemical hardness*, Wiley-VCH USA, 1997, 208 pp.
- [122] CHATTARAJ. P. K., *Chemical reactivity theory, a density functional view*, CRC Press Taylor and Francis Group LLC USA, 2009, 612 pp.
- [123] PARR. R. G., PEARSON. R. G., Absolute Hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7512-7516, 1983.
- [124] GÁZQUEZ. J. L., CEDILLO. A., VELA. A., Electrodonating and electroaccepting powers, *J. Phys. Chem. A* 111, 1966-1970, 2007.
- [125] TREJO. A., CALVINO. M., RAMOS. E., CRUZ-IRISSON. M., Computational simulation of the effects of oxygen on the electronic states of hydrogenated 3C-porous SiC, *Nanoscale Res. Lett.* 7, 471-480, 2012.
- [126] DELLEY. B., An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 92, 508-517, 1990.
- [127] DELLEY. B., From molecules to solids with the DMol3 approach, *J. Chem. Phys.* 113, 7756-7764, 2000.
- [128] KUMARI. L., LI. W. Z., Synthesis structure and optical properties of zinc oxide hexagonal microprisms, *Cryst Res. Technol.* 45, 3, 311-315, 2010.
- [129] HAFFAD. S., CICERO. G., SAMAHB. M., Structural and electronic properties of ZnO nanowires: a theoretical study, *Energy Procedia* 10, 128-137, 2011.
- [130] LANGE. M., DIETRICH. C. P., ZÚÑIGA-PÉREZ. J., VON WENCKSTERN. H., LORENZ. M., GRUDMANN. M., MgZnO/ZnO quantum well nanowire heterostructures with large confinement energies, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29, 03A104, 2011.
- [131] YE. J., ZHANG. C., ZOU. C. L., YAN. Y., GU. J., ZHAO. Y. S., YAO. J., Optical wavelength filters based on photonic confinement in semiconductor nanowire homojunctions, *Adv. Mater.* 26, 620-624, 2014.
- [132] MA. X., WU. Y., LV. Y., ZHU. Y., Correlation effects on lattice relaxation and electronic structure ZnO within the GGA+U formalism, *J. Phys. Chem. C* 117, 26029-26039, 2013.

- [133] HIMMETOGLU. B., FLORIS. A., GIRONCOLI. S., COCOCCIONI. M., Hubbard-corrected DFT energy functionals, the LDA+U description of correlated systems, *Int. J. Quantum Chem.* 114, 14-49, 2014.
- [134] CHEN. Y., LI. J., YANG. X., ZHOU. Z., SUN. C. Q., Band gap modulation of the IV, III-V, and II-VI semiconductors by controlling the solid size and dimension and the temperature of operation, *J. Phys. Chem. C* 115, 23338-23343, 2011.
- [135] MOREIRA. N. H., ARADI. B., ROSA. A. L., FRAUENHEIM. TH., Native defects in ZnO nanowires: atomic relaxations, relative stability, and defect healing with organic acids, *J. Phys. Chem. C* 114, 18860-18865 2010.
- [136] SHENG. F., XU. C., JIN. Z., GUO. J., FANG. S., SHI. Z., WANG. J., Simulation on field enhanced electron transfer between the interface of ZnO-Ag nanocomposite, *J. Phys. Chem. C* 117, 18627-18633, 2013.
- [137] SIMPSON. C.A., FARROW. C. L., TIAN. P., BILLINGE. S. J. L., HUFFMAN. B. J., HARKNESS. K. M., CLIFFEL. D. E., Tiopronin gold nanoparticle precursor forms aurophilic ring tetramer, *Inorg. Chem.* 49, 23, 10858-10866, 2010.
- [138] CHEVRIER. D. M., MENG. X., TANG. Q., JIANG. D., ZHU. M., CHATT. A., ZHANG. P., Impact of the selenolate ligand on the bonding behavior of Au₂₅ nanoclusters, *J. Phys. Chem. C* 118, 21730-21737, 2014.
- [139] FANG. D. Q., ROSA. A. L., ZHANG. R. Q., FRAUENHEIM. TH., Theoretical exploration of the structural electronic, and magnetic properties of ZnO nanotubes with vacancies, antisites, and nitrogen substitutional defects, *J. Phys. Chem. C* 114, 5760-5766, 2010.
- [140] CHAE. K. W., ZHANG. Q., SEOG. J., JEONG. Y., CAO. G., Low-temperature solution growth of ZnO nanotube arrays, *Beilstein J. Nanotechnol.* 1, 128-134, 2010.
- [141] KHAN. I., AHMAD. I., Theoretical studies of the band structure and optoelectronic properties of ZnO_xS_{1-x}, *Int. J. Quantum Chem.* 113, 1285-1292, 2013.
- [142] FANG. D. Q., ROSA. A. L., ZHANG. R. Q., FRAUENHEIM. TH., Theoretical exploration of the structural electronic, and magnetic properties of ZnO nanotubes with vacancies, antisites, and nitrogen substitutional defects, *J. Phys. Chem. C* 114, 5760-5766, 2010.
- [143] JUG. K., TIKHOMIROV. V. A., Influence of Intrinsic defects on the properties of Zinc Oxide, *J. Comput. Chem.* 29, 13, 2250-2254, 2008.
- [144] PRADES. J. D., CRERA. A., MORANTE. J. R., CORNET. A., Ab initio insights into the visible luminescent properties of ZnO, *Thin Solid Films* 515, 8670-8673, 2007.
- [145] VANHEUSDEN. K., SEAGER. C. H., WARREN. W. L., TALLANT. D. R., VOIGT. J. A., Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Appl. Phys. Lett.* 68, 403-405, 1996.
- [146] ZHANG. Z., Strain engineering for ZnO nanowires: First-principle calculations, *Physics Letters A* 378, 1174-1179, 2014.
- [147] MARTÍNEZ. A., Size Matters, but Is Being Planar of Any Relevance? Electron Donor/Acceptor Properties of Neutral Gold Clusters up to 20 Atoms, *J. Phys. Chem. C* 114, 21240-21246, 2010.