



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES  
AVANZADOS, S.C. POSGRADO**

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE  
NANOESTRUCTURAS DE ZnO**

Tesis que como Requisito para obtener el grado de Doctora en  
Ciencias de Materiales presenta:

M.C. Hazel Jaynelle Morales Rodríguez

Director de Tesis: Dr. Francisco Espinosa Magaña

Codirector de Tesis: Dr. Mario Daniel Glossman Mitnik

Chihuahua, Chihuahua, Julio de 2013

---

## **Dedicatoria.**

A mis padres por su esfuerzo en concederme la oportunidad de estudiar y por su constante apoyo a lo largo de mi vida.

A mi esposo quien llegó para darme la felicidad más grande, a mis hijos por ser la razón de mí existir sin ellos la fuerza de levantarme cada día para ser mejor persona no sería una realidad, gracias Dalí y Dafne por existir.

---

# Índice

1. Introducción.....	1
2. Hipótesis.....	3
3. Objetivos.....	4
Objetivo general.....	4
Objetivos particulares.....	4
4. Justificación.....	5
5. Respaldo teórico.....	6
Óxido de Zinc.....	6
5.1 Física de Semiconductores.....	9
5.1.1 Conducción Intrínseca y Dopaje.....	9
5.1.2 Banda de energía prohibida.....	11
5.1.3 Generación y Recombinación de electrones y huecos.....	12
5.2 Espectroscopía.....	14
5.2.1 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.....	14
5.2.2 Región de bajas energías.....	16
5.2.3 Región de altas energías.....	17
5.2.3 Formulación Dieléctrica.....	18
5.2.4 Plasmón.....	22
5.3 Cálculos ab initio.....	23
5.3.1 Aproximación de Hartree.....	25
5.3.2 Aproximación de Hartree-Fock.....	27
5.3.3 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).....	28
5.3.4 Funcionales: Los Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	29
5.3.5 Ecuaciones de Kohn-Sham.....	30
5.3.6 Conjuntos Base.....	34
5.3.7 Pseudopotenciales.....	35
6. Materiales y Métodos.....	36
6.1 Molino SPEX.....	36
6.2 Espectrómetro PEELS.....	36
6.3 Estaciones de Trabajo.....	38
6.4 Wien2k.....	39
6.4.1 DMol <sup>3</sup> .....	39
6.4.2 CASTEP.....	40
7. Resultados.....	40
7.1 Molienda Mecánica.....	40
7.2 EELS.....	45

---

7.3 Wien2k: Detalles Computacionales .....	54
7.4 Clusters .....	61
7.4.1 DOS .....	62
8. Conclusiones .....	69
9. Referencias .....	70

---

## 1. Introducción.

Los enormes avances en la miniaturización de dispositivos para aplicaciones en la ciencia y la tecnología se han dado principalmente en los últimos cincuenta años. Esta reducción no sólo es de tamaño, sino que se ha entrado a un rango dimensional que está en los mismos órdenes de magnitud que las distancias de ordenamiento entre planos atómicos en un material sólido, lo cual nos lleva a estudiarlos desde un punto de vista cuántico. Es por lo anterior que ha surgido un gran interés en la investigación de materiales nanoestructurados, pues muestran claras diferencias en cuanto a las nuevas propiedades físicas que pueden presentar en comparación con las propiedades en volumen (bulk).

De entre varios campos de investigación de nanomateriales, el control de la morfología y la estructura de materiales nanométricos ha sido uno de los más desafiantes debido a que las propiedades de los nanomateriales son esencialmente consecuencia de su forma, tamaño y distribución [1]

Algunos semiconductores nanoestructurados poseen propiedades ópticas y electrónicas muy interesantes, con aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, celdas solares, entre muchas otras [2]. Dentro de esta clase de semiconductores se encuentra el óxido de zinc.

Durante el transcurso de esta investigación se estudiará al ZnO para su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos, con el fin de desarrollar fuentes de energía alternativas que cubran las necesidades energéticas y no generen problemas ambientales. Una de las opciones es, por supuesto, la energía solar. La energía solar es convertida en electricidad por celdas solares, éstas son sin duda, el dispositivo más importante para producir tal conversión y las que han tenido mayores progresos en su eficiencia.

Los primeros en desarrollar una celda solar fueron Chapin, Fuller y Pearson en 1954, ésta era a base de silicio [3]. Después Raynolds y colaboradores [4] desarrollaron una celda solar basada en capas delgadas de sulfuro de cadmio.

---

Durante el transcurso del doctorado se determinó la estructura electrónica del óxido de zinc micrométrico mediante cálculos numéricos así como con métodos experimentales tradicionales. Además se estudiará el ZnO nanoestructurados en forma de nanoalambres a través de cálculos numéricos. Se correlacionarán sus propiedades ópticas con su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

---

## **2. Hipótesis**

La reducción de tamaño de las partículas de ZnO puede modificar la estructura electrónica y, como consecuencia, las propiedades eléctricas y ópticas. El entendimiento de este fenómeno permitirá su aplicación en el desarrollo de celda fotovoltaicas.

---

### **3. Objetivos.**

#### **Objetivo general**

Estudiar la estructura electrónica de partículas micrométricas y nanoalambres de ZnO, a través de cálculos ab initio y comparar los resultados de la simulación computacional del ZnO micrométrico con resultados experimentales obtenidos por la técnica EELS

#### **Objetivos particulares**

- ✓ Calcular la estructura electrónica y propiedades ópticas del ZnO de tamaño micrométrico.
- ✓ Calcular la estructura electrónica y propiedades ópticas del ZnO en forma de nanoalambres de ZnO.
- ✓ Caracterización electrónica experimental mediante la técnica de EELS, de nanopartículas de ZnO.



---

## **4. Justificación**

Debido al interés que en los últimos años ha generado la nanotecnología y en particular las propiedades de los materiales al llegar a una escala nanométrica, se ha decidido llevar a cabo un estudio del óxido de zinc y el cambio de sus propiedades al disminuir el tamaño de partícula a la escala de los nanómetros para su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

---

## 5. Respaldo teórico

### Óxido de Zinc

El óxido de zinc es un material semiconductor de la familia II-VI con una banda de energía prohibida (gap de energía) de 3.3 eV [2].

La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal figura 1.

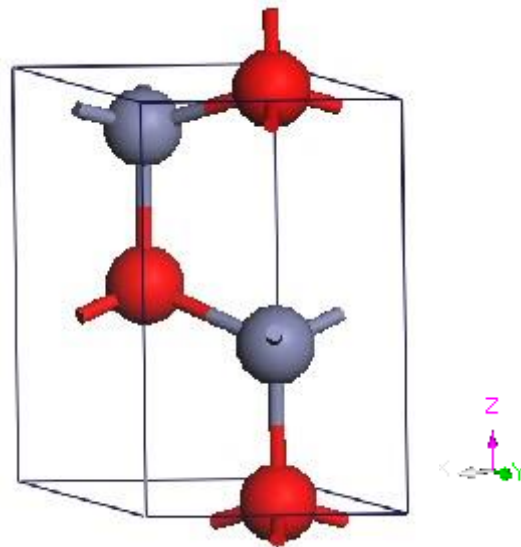


Figura 1. Estructura cristalina del óxido de zinc. Las esferas color rojo representan al oxígeno y las grises al zinc.

A presión y temperatura ambiente, el ZnO cristaliza en una estructura tipo wurtzita, ésta es una estructura hexagonal que se caracteriza por tener dos subestructuras interconectadas, una de iones de  $Zn^{2+}$  y la otra de iones de  $O^{2-}$ , es así como cada ion de Zn se encuentra rodeado de un tetraedro de iones de oxígeno y viceversa. Esta coordinación tetraedral le da una simetría polar a lo largo del eje hexagonal y esta polaridad es la responsable de ciertas propiedades del ZnO como la piezoelectricidad y la polarización instantánea, además de ser un factor muy importante al facilitar el crecimiento de cristales de ZnO [5-7]

---

Los valores de los parámetros de red en condiciones normales de presión y temperatura son  $a=3.253 \text{ \AA}$  y  $c=5.213 \text{ \AA}$ . Una de las propiedades más importantes del ZnO es la de poseer un gap directo de 3.3 eV, la cual convierte a este óxido metálico en un excelente candidato para aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos, transductores acústicos [6,7], sensores de gas [8,9], electrodos transparentes [10, 11] ventanas ópticas en paneles solares [12], entre otras. De todas las anteriores es de especial atención aquellas con aplicación en dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda corta.

Las propiedades físicas de un material, dependen del ordenamiento de sus átomos, sus enlaces, las condiciones ambientales (presión y temperatura) a las que está sometido y por supuesto de la densidad de cargas eléctricas en el material.

La trayectoria libre media de una carga eléctrica se define como la distancia promedio que tiene que desplazarse la carga “golpeando” a otras para poder fluir en el interior del material. Dicha carga requiere de un espacio para poder desplazarse. El confinamiento del espacio físico para el movimiento de las cargas da lugar a que las propiedades físicas del material sufran modificaciones. Las propiedades físicas en estas condiciones son las que tradicionalmente encontramos reportadas en los manuales y libros de materiales y son conocidas como propiedades volumétricas (bulk).

Si reducimos una dimensión, por ejemplo el espesor, hasta uno tal que los átomos se encuentran confinados a moverse prácticamente a lo largo y ancho del material, entonces tendremos el caso de materiales en geometría de capa delgada. Las propiedades de estos materiales, han sido encontradas ser muy diferentes a las volumétricas. Así por ejemplo, el semiconductor CdS cuyo ancho de banda prohibida es de 2.42 eV (volumétrica), puede presentar valores de hasta 3.8 eV, cuando son preparados con algunos nanómetros de espesor [13]. En forma similar, la resistividad eléctrica de los metales en capas delgadas se ha demostrado que presenta valores mucho mayores que su valor volumétrico [14].

Como una regla general, si un material cristalino está formado por  $10^3$ - $10^5$  átomos formará una red cristalina con todas las propiedades que de ella deriven, sin embargo dichas propiedades serán modificadas cuando el número de átomos descienda a 30-

$10^3$ , en éste caso no se formará una red cristalina y las propiedades corresponderán a las moleculares. Cuando las dimensiones de los cristales del semiconductor son menores a la longitud de onda de De Broglie los portadores de carga pueden sufrir efectos cuánticos. Si los huecos y los electrones son confinados a un cristal pequeño surgen los estados electrónicos discretos tal como se muestra en la figura 2.

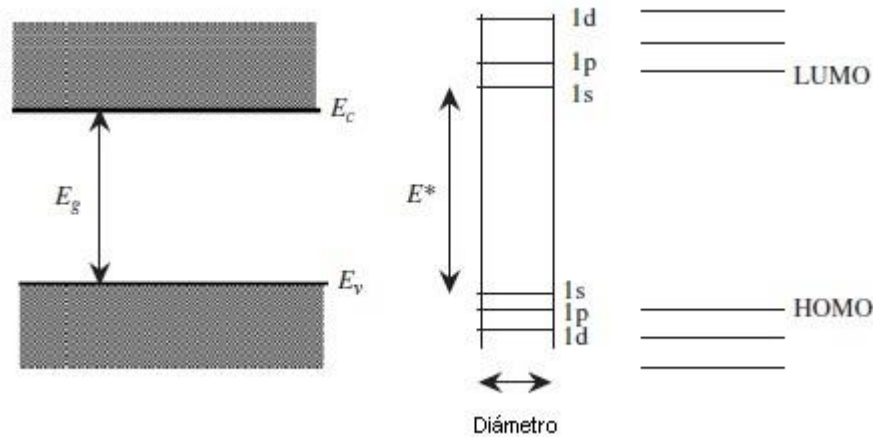


Figura 2. Estados electrónicos de un semiconductor para a) semiconductor en bulk, b) un cristal pequeño, c) una molécula.

La figura 2 muestra el diagrama de energía para un semiconductor en volumen, un cristal pequeño y una molécula. Al ir disminuyendo el tamaño del cristal, el efecto del confinamiento de los portadores de carga se vuelve perceptible y los estados electrónicos discretos se producen. Finalmente aparecerán los niveles de energía llamados HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado), los cuales están presentes en moléculas. Los efectos de superficie que no son importantes en un semiconductor en volumen (bulk) comienzan a serlo en la medida que el tamaño del cristal disminuye, esto se debe a que el número de átomos en la superficie se vuelve comparable con los que están dentro del cristal [15].

Cuando el sistema que se estudia es una nanoestructura es muy importante tomar en cuenta que el confinamiento de la función de onda del electrón por el tamaño del cristal dará lugar a nuevas características del material, por ejemplo, el incremento en la energía del gap y el aumento en las eficiencias de absorción y emisión en materiales semiconductores y aislantes [16].

---

La nanotecnología involucra una transición de la mecánica clásica a la mecánica cuántica. El contar con materiales de dimensiones cercanas a las distancias interatómicas, pone de manifiesto la necesidad de atender conceptos de uniones químicas, fuerzas de interacción y fuerzas de enlace, lo cual implica trabajar con sistemas más complejos. Se han hecho algunas investigaciones al respecto con el fin de elucidar este fenómeno, sin embargo, la física y la tecnología que implica necesitan un mayor entendimiento y desarrollo.

## **5.1 Física de Semiconductores**

En los materiales semiconductores, la banda prohibida es mucho menos ancha que la de los aislantes. Por lo general, a 0 K los materiales semiconductores se comportan como aislantes. Pero a medida que aumenta la temperatura lo hace su capacidad de conducción ya que este aporte de energía sirve para que los electrones puedan saltar de la banda de valencia a la de conducción. Al saltar de la banda de valencia a la de conducción, los electrones dejan un hueco. Por lo tanto, se establecen dos corrientes, una producida por los electrones situados en la banda de conducción y otra originada por los huecos [17].

### **5.1.1 Conducción Intrínseca y Dopaje.**

Un semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante una excitación térmica a través del gap de energía, se conoce como semiconductor intrínseco. Al aumentar la temperatura de un semiconductor intrínseco algunos de los electrones recibirán suficiente energía térmica a través de colisiones con la red de átomos para alcanzar la banda de conducción. Al perder un electrón la banda de valencia se produce un espacio, con carga positiva, conocido como hueco [18]. En un semiconductor intrínseco, las concentraciones de huecos y electrones siempre deben ser las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente sólo un hueco [19]. La conducción puede ser modificada a través de pequeñas cantidades de ciertos átomos llamados impurezas, este proceso es también

---

conocido como dopaje. Dichas impurezas, dependiendo del átomo usado, entrega electrones o huecos adicionales, provocando que el material quede con portadores de carga negativos o positivos. Si la impureza deriva en electrones adicionales, la impureza es conocida como donante (semiconductor tipo n), y si el efecto es una adición de huecos la impureza se conoce como receptor (semiconductor tipo p).

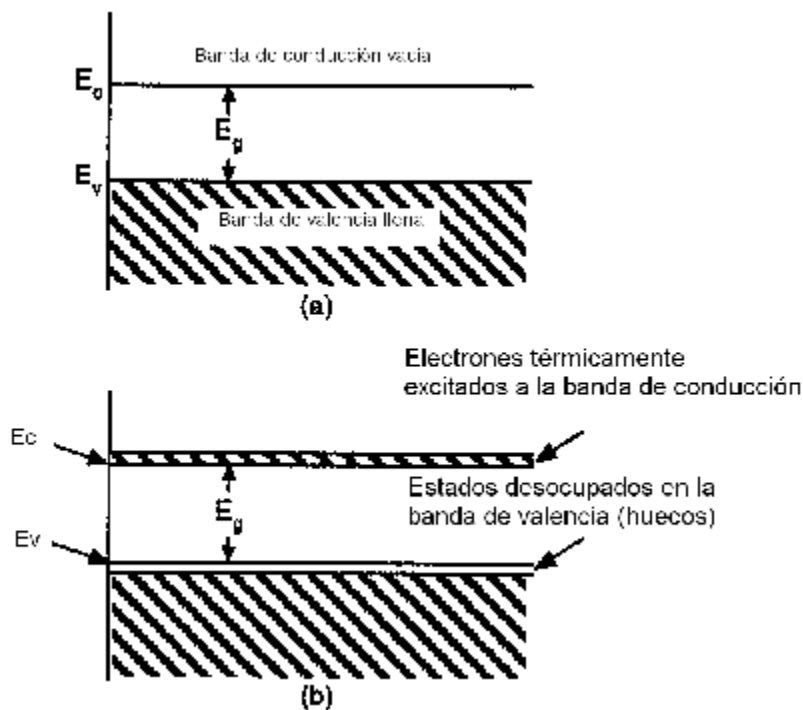


Figura 3. Banda de conducción, gap y banda de valencia de un material semiconductor.

Para un átomo donante, la energía de los electrones está ligeramente por debajo de la banda de conducción por lo que el electrón puede alcanzar fácilmente energía para excitarse y entrar en la banda de conducción, donde actúa como portador de carga. En un átomo receptor el nivel de energía de los electrones que lo orbitan está ligeramente por encima de la banda de valencia, en esta situación los electrones de la banda de valencia puede ser fácilmente excitados por los átomos receptores. Figura 3 [20].

---

### 5.1.2 Banda de energía prohibida

El gap de energía o banda prohibida es la cantidad de energía requerida para desalojar un electrón de su enlace y permitir que se convierta en parte de un circuito eléctrico, es decir, es la energía que necesita un electrón para saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. Para liberar al electrón, la energía del fotón debe ser por lo menos tan grande como la energía de la banda prohibida. Los fotones con más energía que la de la banda prohibida liberarán esa energía adicional como calor al liberar electrones.

Al observar un diagrama de bandas de energía se pueden apreciar las bandas de valencia y de conducción, así como el gap de energía. Si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se presentan en el mismo valor, se dice que el gap de energía es directo, si no es así entonces el gap de energía es indirecto. Esto tiene relevancia debido a que en dispositivos optoelectrónicos un gap de energía directo provee absorción y emisión de luz más eficiente [21]

En la figura 4 se puede apreciar que la diferencia de energía entre el punto más alto de la curva de energía de valencia y el punto más bajo de la de conducción, esta zona es definida como  $E_g$ , banda de energía prohibida o gap de energía. Los electrones cerca del máximo en la banda de valencia han sido excitados térmicamente, dejando tras de sí huecos. Los electrones excitados y los huecos son los portadores de carga negativos y positivos que le dan al semiconductor sus características de transporte únicas.

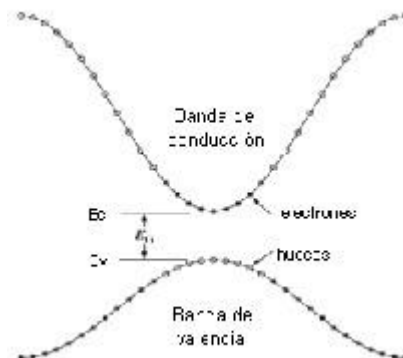


Figura 4. Diagrama de bandas de energía a 0 K, se muestra un gap directo.

---

### 5.1.3 Generación y Recombinación de electrones y huecos

Los procesos de generación incluyen cualquier mecanismo en donde se transfiera energía suficiente a un electrón para que pase de la banda de valencia a la de conducción. La generación directa banda a banda de un electrón en la banda de conducción resulta en la creación de un hueco en la banda de valencia. Cuando este par electrón-hueco se genera por una transición banda a banda, la energía necesaria para completar este proceso debe ser del orden de la del gap de energía. Electrones y huecos también pueden ser generados desde niveles de energía que se encuentran en la banda prohibida, esto incluye la re-excitación de electrones que previamente pudieron haber quedado atrapados en algún nivel de energía en esa zona. Figura 5.

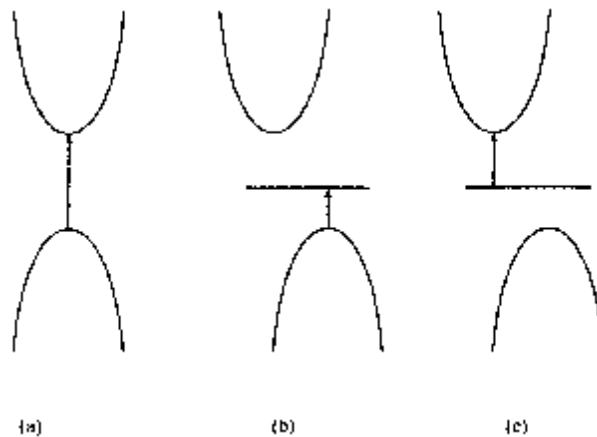


Figura 5. Posibles procesos de generación, a) generación directa banda a banda, resultando un par electrón-hueco, b) desde una banda a un nivel de energía en la banda prohibida y c) desde un nivel de energía a la banda de conducción.

Cuando un semiconductor es sacado de su estado de equilibrio, por ejemplo al ser golpeados por fotones, la concentración de electrones ( $n$ ) y huecos ( $p$ ) tiende a regresar a su estado de equilibrio a través de un proceso llamado recombinación en donde los electrones caen de la banda de conducción a la banda de valencia y elimina el hueco [22].

Hay dos regiones en donde ocurre dicha recombinación, la primera, en el volumen interno del cristal, caracterizado por una estructura de red cristalina regular y periódica en donde están unidos los átomos, junto con un pequeño número de defectos, que son



---

irregularidades en la periodicidad del cristal. La otra región en la cual ocurre la recombinación es la superficie del cristal, caracterizado por el abrupto término de la estructura cristalina del semiconductor y la presencia de átomos foráneos sobre la superficie.

Los procesos de recombinación se pueden clasificar considerando los niveles de energía y las partículas involucradas en el proceso. La recombinación se puede presentar directamente a través del gap de energía y desde la banda de conducción a la de valencia, en lo que se conoce como una recombinación banda a banda, en este tipo de transición se presenta la emisión de un fotón. También puede ocurrir por medio de defectos en el material, esto ocurre cuando un electrón cae en una trampa que se encuentra en el nivel de energía de la banda prohibida, como efecto de un átomo de impureza o un defecto estructural. Una vez que la trampa es ocupada no puede aceptar otro electrón. El electrón que ocupa esta trampa se mueve a un estado desocupado en la banda de valencia, completándose de esta manera el proceso de recombinación [21].

En la recombinación Auger, un electrón cede su energía extra a otro electrón que se encuentra en la banda de valencia o en la de conducción, dando como resultado en la excitación de este electrón a un nivel de energía más alto. El electrón que ha sido excitado cede su energía en forma de calor cuando regresa a un estado de menor energía [23]. Estos procesos se ilustran en la figura 6.

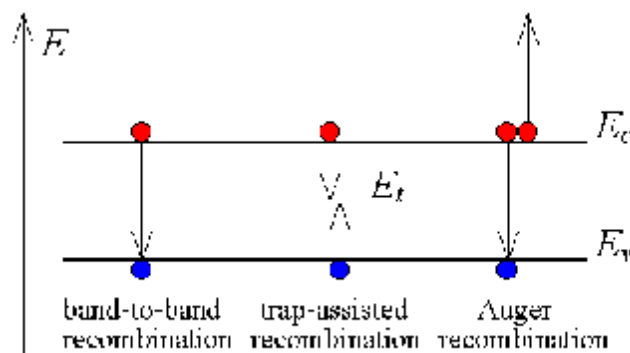


Figura 6. Mecanismos de recombinación de semiconductores

---

## 5.2 Espectroscopía

Las técnicas espectroscópicas han sido utilizadas en la caracterización y el estudio de las propiedades electrónicas de los materiales. Básicamente una técnica de espectroscopía consiste en hacer pasar un haz (ondas electromagnéticas o partículas) a través de la muestra y se analiza la interacción de dicho haz con el material, el resultado de esta interacción son señales en forma de luz, rayos X, electrones, etc [24].

La técnica que utiliza un haz de electrones incidente y la pérdida de energía que sufre el haz incidente al interactuar con la materia se conoce como Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones, o EELS, por sus siglas en inglés (Electron Energy Loss Spectroscopy). La naturaleza de esta pérdida de energía dependerá de la composición y de la estructura electrónica del material.

### 5.2.1 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

La Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS) es el análisis de la distribución de energías de los electrones después de que han interactuado con la muestra, como resultado de esta interacción se puede obtener información sobre la estructura, enlaces, propiedades ópticas y en general, las propiedades electrónicas de los materiales. La técnica se basa en las interacciones que ocurren entre un haz de electrones monocromático con los electrones de la muestra, esto resulta en la excitación de electrones a niveles de energía desocupados en la banda de conducción además de excitaciones colectivas de los electrones de valencia, a este último se le conoce como plasmón [25].

En general, al pasar el haz de electrones a través de un prisma magnético, y después de interactuar con el material, los electrones de diferentes energías son dispersados a ángulos diferentes, de donde se obtiene un espectro de la intensidad como función de la pérdida de energía de los electrones incidentes. Es importante que el haz incidente tenga la energía necesaria y que la muestra sea lo suficientemente delgada para que la mayoría de los electrones incidentes sean transmitidos sin que haya reflexión [26].

---

En el momento que los electrones llegan a la muestra interactúan con los átomos que la forman a través de fuerzas electrostáticas. De la interacción entre los electrones y los átomos, resultan dos fenómenos de interés, uno de ellos es la dispersión elástica en donde cada núcleo representa una alta concentración de carga; asimismo el campo eléctrico de los núcleos es tan intenso que el electrón incidente es deflelado a través de ángulos relativamente grandes. La mayoría de los electrones viajan a través del centro del átomo, donde el campo nuclear es débil y el núcleo es parcialmente apantallado por los electrones. La dispersión elástica es entonces referida como difracción. El segundo es la dispersión inelástica, la cual ocurre como resultado de la interacción entre el haz de electrones incidente y los electrones del átomo. Estos procesos pueden ser descritos en términos de la excitación que sufre un electrón al pasar de una órbita a otra de mayor energía, de acuerdo al modelo de Bohr, o en términos de la teoría de bandas de los sólidos donde los electrones interiores se encuentran en niveles de energía bien definidos; los electrones de valencia se encuentran en las bandas de valencia y de conducción [26].

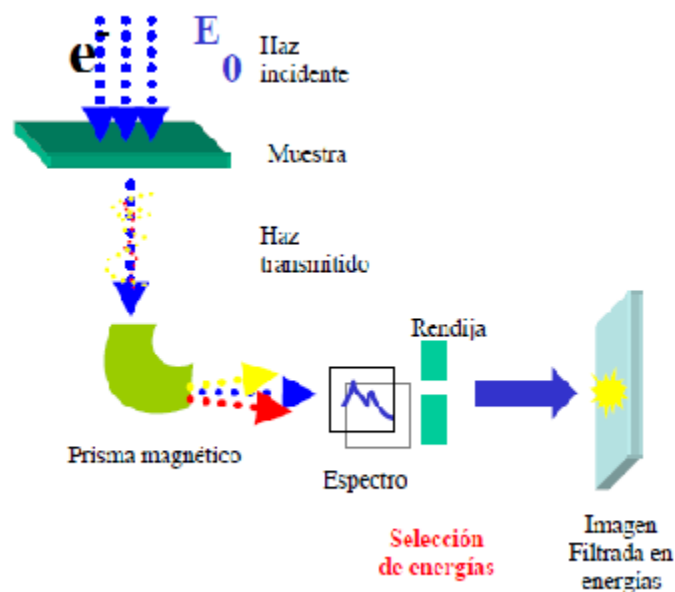


Figura 7. Esquema de funcionamiento del espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS) y del filtro de energías post columna (GIF) para la obtención de imágenes filtradas.

---

Se debe considerar la interacción de un electrón con los electrones de las capas más interiores de un átomo, estos estados se encuentran a cientos o miles de electron-Volts por debajo del nivel de Fermi. Hay que recordar que los estados desocupados en un sólido sólo existen por encima del nivel de Fermi, por lo tanto una transición electrónica sólo se presentará si el electrón absorbe la energía necesaria para saltar a un estado desocupado.

Durante el proceso de dispersión inelástica, los electrones incidentes pierden energía y son dispersados a través de ángulos pequeños, típicamente del orden de 10 mrad para un voltaje de aceleración de 100 keV. Como resultado de esta dispersión, el átomo queda en un estado excitado, sin embargo perderá la energía ganada en un proceso llamado recombinación, donde un electrón de las capas más exteriores caerá en un hueco en las capas interiores del átomo y el exceso de energía será liberada como radiación electromagnética, rayos x, o como energía cinética, electrones Auger.

La excitación de los electrones de las capas más exteriores puede incluir a muchos átomos del material, a este efecto se le conoce como resonancia de plasma y se trata de una oscilación de la densidad de los electrones de valencia. De acuerdo con la teoría cuántica, este fenómeno puede ser descrito en términos de la creación de una cuasipartícula, el plasmón. Si observamos el plasmón durante un periodo de tiempo adecuado, y tomando en cuenta que el plasmón es una excitación atómica colectiva, en un instante dado veremos que la carga energética parece pertenecer a un solo electrón [26].

Para interpretar los espectros de pérdida de energía es conveniente dividirlos en dos regiones: altas energías ( $\geq 50$  eV) y bajas energía ( $< 50$  eV).

### **5.2.2 Región de bajas energías**

La región de bajas energías se extiende hasta aproximadamente 50 eV. La señal más prominente en esta región se debe al pico elástico, ya que la mayoría de los electrones del haz incidente pasan a través de la muestra sin sufrir dispersión. En segundo lugar en intensidad, se encuentra un máximo asociado al plasmón. El plasmón es el

---

resultado de excitaciones colectivas de los electrones de valencia y de conducción y de aquí podemos obtener información acerca de la función dieléctrica y densidad de electrones de valencia. Superpuestas al plasmón, se encuentran señales resultantes de transiciones interbanda. [26]

### **5.2.3 Región de altas energías**

La región de altas energías se ubica por encima de los 50 eV y contiene información de las interacciones inelásticas del haz incidente con los electrones de las capas internas. Cuando el haz de electrones incidente transfiere suficiente energía a los electrones que se encuentran en las capas K, L, M, etc. los envía a estados desocupados en la banda de conducción, por arriba del nivel de Fermi. La energía mínima requerida por los electrones atómicos para ser promovidos, genera una señal en el espectro de pérdida de energía conocida como Borde de Ionización. Esta energía depende de la capa de donde salió el electrón, dando lugar a la notación K, L1, L2, L3, M1, M2, M3, M4, M5, etc. Este borde de ionización depende obviamente del átomo de que se trate y es sensible, además, al entorno en el cual se encuentra el átomo, es decir, los bordes de ionización de un elemento particular varían dependiendo del compuesto del que forma parte, permitiendo usar la posición de los bordes como huellas digitales [27]. Además, midiendo la intensidad relativa de cada borde en un compuesto, nos proporciona información sobre la fracción del elemento presente, permitiendo así llevar a cabo un análisis elemental cuantitativo.

La excitación de los electrones de las capas internas, que caen en la llamada región de altas energías, proporciona un método para el estudio de los estados de conducción desocupados en un sólido. Estos procesos generados en niveles internos son más sensibles a la estructura de los estados finales. Además del borde de ionización, existe una estructura fina superpuesta al borde que se extiende hasta cerca de 50 eV a partir del inicio del borde. [28]

Para obtener información sobre la estructura electrónica de un material a partir de un espectro de EELS, necesitamos contar con un modelo que describa la interacción del

---

haz de electrones con la muestra y aquí radica la conveniencia de separar el espectro en dos regiones. Si bien es cierto que los procesos de dispersión deben ser descritos por medio de la mecánica cuántica, en la región de bajas energías, que contiene las excitaciones colectivas y las transiciones interbanda de los electrones de valencia a la banda de conducción, se pueden explicar, al menos cualitativamente, con un modelo clásico, conocido como la formulación dieléctrica. En la región de altas energías la única posibilidad es a través de un tratamiento cuántico, donde se utiliza la formulación de Bethe.

### 5.2.3 Formulación Dieléctrica

Esta formulación describe las interacciones del haz incidente con los electrones de las capas externas, es decir, la función dieléctrica representa la respuesta del material al campo eléctrico producido por los electrones incidentes. Estrictamente hablando, habría que hacer un tratamiento cuántico a dichos electrones, esto se complica por el hecho de que las funciones de onda de los electrones de valencia son modificadas por los enlaces químicos, además se presentan efectos colectivos que involucran muchos átomos.

Una alternativa para evitar este problema es describir la interacción del electrón con el sólido en términos de una función de respuesta dieléctrica  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  y de esta manera comparar los resultados obtenidos de un experimento de pérdida de energía con datos de experimentos ópticos.

En esta parte es importante tomar en cuenta el poder de frenado del material, el cual se puede escribir como:

$$S = \frac{dE}{dz} = n_a \bar{E} \sigma_i \quad (1)$$

donde  $E$  representa la pérdida de energía,  $z$  es la distancia recorrida a través de la muestra,  $\bar{E}$  es la pérdida promedio de energía por colisión inelástica y  $n_a$  es el número de átomos por unidad de volumen de la muestra.

También puede definirse como la fuerza sobre el electrón en la dirección del movimiento, y ésta es a su vez igual a la carga electrónica, multiplicada por el

gradiente del potencial en la dirección del haz, usando Transformadas de Fourier se puede demostrar que [29] :

$$\frac{dE}{dz} = \frac{2\eta^2}{\pi a m v^2} \iint_0^{\infty} \frac{q \omega \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]}{q^2 + (\omega/v)^2} dy \quad (2)$$

donde la frecuencia angular  $\omega = E/\eta$  y  $q_y$  es la componente del vector de dispersión en una dirección perpendicular a  $v$ . La parte imaginaria de  $[-1/\varepsilon(q, \omega)]$  es una cantidad muy importante, se conoce como Función de Pérdida de Energía y contiene información acerca de la respuesta del medio a través del cuál se está moviendo el haz de electrones. El poder de frenado se relaciona con la doble diferencial de la sección eficaz (por átomo) de la dispersión inelástica y se puede escribir así:

$$\frac{dE}{dz} = \iint n_a E \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} d\Omega dE \quad (3)$$

sustituyendo  $dq_y = k_0 \theta$  y  $d\Omega = 2\pi \theta d\theta$  en las ecuaciones (2) y (3) obtenemos:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\operatorname{Im}[-1/\varepsilon(q, E)]}{\pi^2 a m v^2 n} \left( \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \quad (4)$$

en donde  $\theta_E = E/(\gamma m_0 v^2)$ . Sustituyendo esta expresión en la siguiente ecuación (5),

$$I = I_0 n_a t \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} \quad (5)$$

se obtiene,

$$I = I_0 n t \frac{\text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(q, E)} \right]}{\pi^2 a m v^2 n \left| \theta^2 + \theta'^2 \right|} \left| \frac{1}{\theta} \right| \left| \frac{1}{E} \right| \quad (6)$$

Con esta expresión podemos calcular la función de pérdida de energía  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ , pues  $I$  e  $I_0$  son cantidades accesibles del experimento. Sin embargo, en un experimento real de pérdida de energía no es fácil hacer un barrido en ángulos y en su lugar se mantiene fijo el detector en algún punto, colectando los electrones dispersados bajo cierto ángulo sólido.

Entonces, integrando la ecuación (6) sobre la variable angular se obtiene:

$$I = \frac{I_0 n t}{\pi a m v^2} \frac{\text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(q, E)} \right]}{\left| \frac{1}{\theta} \right|} \ln \left[ 1 + \left( \frac{\beta}{\theta} \right)^2 \right] \left| \frac{1}{E} \right| \quad (7)$$

Partiendo de esta expresión podemos calcular la función de Pérdida de Energía, siempre que podamos determinar el espesor de la muestra  $t$ , y una vez que tengamos  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ , determinamos  $\text{Re}(1/\varepsilon)$ , utilizando las relaciones de Kramers-Kronig [30]

$$\text{Re} \left[ \frac{1}{\varepsilon(q, E)} \right] = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(q, E')} \right] \frac{dE'}{E'^2 - E^2} \quad (8)$$

donde  $P$  denota la parte principal de la integral. Por otro lado, la función dieléctrica se puede escribir como:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 \quad (9)$$

de donde se obtiene,



$$\operatorname{Im} \left[ \frac{1}{\epsilon} \right] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (10)$$

$$\operatorname{Re} \left[ \frac{1}{\epsilon} \right] = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (11)$$

despejando  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  se obtiene

$$\epsilon_1 = \frac{\operatorname{Re} \left[ \frac{1}{\epsilon} \right]}{\left[ \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{\epsilon} \right] \right]^2 + \left[ \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{\epsilon} \right] \right]^2} \quad (12)$$

Se puede encontrar también el Índice de Refracción Complejo del material a través de la siguiente relación [31]

$$N = \sqrt{\epsilon} = n + ik \quad (13)$$

donde  $n$  es el índice de refracción y  $k$  el coeficiente de extinción. Estos parámetros están relacionados con las partes real e imaginaria de la función dieléctrica a través de las siguientes expresiones [32]:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right)} \quad (14)$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1 \right)} \quad (15)$$

También podemos expresar las partes real e imaginaria de la función dieléctrica en términos de  $n$  y  $k$  como sigue

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{16}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{17}$$

Determinando la función  $Im(-1/\varepsilon)$  directamente del espectro de pérdida de energía, podemos calcular las propiedades ópticas de interés.

### 5.2.4 Plasmón

El plasmón está formado por ondas longitudinales como oscilaciones de enlace débil de electrones, dichas oscilaciones son rápidamente amortiguadas, y tienen un tiempo de vida cerca de los  $10^{-15}$  s. El pico del plasmón es la segunda característica más dominante del espectro de pérdidas de energía después del pico elástico.

La pérdida de energía  $E_p$  por el haz de electrones cuando se genera un plasmón de frecuencias  $\omega_p$  está dado por [26]:

$$E_p = \frac{h}{2\pi} (\omega_p) = \frac{h (ne^2)^{1/2}}{2 \pi (\varepsilon_0 m)} \tag{18}$$

$h$  = constante de Planck

$e$  = carga del electrón

$m$  = masa del electrón

$\varepsilon_0$  = permitividad del espacio libre

$n$  = densidad de electrones libres.

### 5.3 Cálculos ab initio

El término *ab initio* proviene del latín y significa primeros principios. Este nombre se le da a aquellos cálculos que se derivan directamente de principios teóricos que no incluyen ningún dato experimental, se basan en las leyes de la mecánica cuántica y usan algunas transformaciones matemáticas y aproximaciones para resolver ecuaciones fundamentales.

Los postulados de la mecánica cuántica describen los sistemas microscópicos a través de la energía y funciones de onda, éstas determinan las propiedades físicas de dicho sistema. En particular, existen algunos operadores en mecánica cuántica correspondientes a una observable física que al ser aplicados a la función de onda nos proporcionan la probabilidad de que el sistema presente un valor o un intervalo de valores para esa propiedad en particular [33].

La mecánica cuántica da una descripción matemática del comportamiento de los electrones y hasta el momento no se ha encontrado una situación en que ésta de un resultado incorrecto, sin embargo nunca se ha resuelto de manera exacta para un sistema diferente al hidrógeno. Así, el área de la química computacional está basada en aproximaciones. Algunas de las soluciones pueden ser poco precisas y otras, por el contrario, pueden ser más precisas que cualquier experimento que se haya llevado a cabo [34].

El punto de partida para el estudio de átomos con más de un electrón, moléculas o sistemas extendidos (sólidos, etc.) es la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

donde

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

(20)

---

es el operador Hamiltoniano exacto para un sistema de muchas partículas.

$R_i$ ,  $M_i$  son las posiciones y masas de los núcleos,  $m_e$  es la masa del electrón y  $r_i$  las posiciones de los electrones.

Intentar resolver esta ecuación en forma analítica queda fuera de nuestro alcance, entonces, para avanzar en el estudio de estos sistemas se deben hacer ciertas aproximaciones.

La primera es la “Aproximación de Born-Oppenheimer”, la cual considera que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, esto sugiere que se pueden considerar a los núcleos fijos en ciertas posiciones y sólo los electrones se mueven [35].

Bajo esta aproximación, el primer término de la ecuación se hace cero y el último sería una constante. El Hamiltoniano queda entonces de la forma:

$$H = T + V + V_{ext} \quad (21)$$

Esta ecuación, aunque más sencilla, sigue siendo muy difícil de resolver, así que es necesario hacer más aproximaciones.

Uno de los métodos más utilizados al tratar el problema de muchos electrones es el considerar a cada electrón por separado (single-electron approximation) e introducir el efecto de los otros electrones en términos de un potencial promedio.

La ecuación de Schrödinger para un solo electrón toma la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (22)$$

Para resolver esta ecuación se debe encontrar, primero, la energía potencial  $V_i(r)$  apropiada para cada electrón. Debido a que no se conocen la energía potencial ni las funciones de onda, las ecuaciones se deben resolver de forma autoconsistente, para

---

esto es necesario utilizar algunas aproximaciones que nos permitan encontrar la energía potencial [36].

### 5.3.1 Aproximación de Hartree

La energía potencial de un sólo electrón en la posición  $r$  debida a todos los núcleos es:

$$V_{nuc}(\vec{r}) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - R_i|} \quad (23)$$

Si la densidad de electrones es  $\rho(r)$ , entonces el número de electrones en un elemento de volumen  $dV$  alrededor de  $r$  es  $\rho(r)dV$  y la energía potencial total de todos los electrones debido a los núcleos es:

$$V_{el-nuc} = \int V_{nuc}(\vec{r})\rho(\vec{r})dV \quad (24)$$

Por otro lado, los electrones interactúan entre sí, entonces la energía potencial de un electrón en presencia de los demás, descritos por una densidad  $\rho(r)$ , será:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')dV'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (25)$$

y la energía potencial de todos los electrones interactuando consigo mismos sería:

$$V_{el-el} = \frac{1}{2} \int \phi(r)\rho(r)dV$$

→

Para calcular  $\phi(r)$  es necesario conocer la distribución de carga electrónica del sistema. En la aproximación de Hartree se supone que los electrones son independientes, aquí se presenta el primer problema, es decir, esta aproximación considera que la energía de un electrón está determinada por una distribución de carga promedio, producida por los demás electrones y además que el movimiento de este electrón no afecta a esa distribución. También supone que la función de onda total de N electrones se puede escribir como:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (27)$$

y por lo tanto no toma en cuenta la antisimetría de las funciones de onda de los electrones, lo cual representa el segundo problema [36].

### 5.3.2 Aproximación de Hartree-Fock

Esta es una extensión de la aproximación de Hartree, que incluye los efectos de intercambio. Es decir la función de onda total debe satisfacer:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N) \quad (28)$$

O bien, en términos del Determinante de Slater [37]:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (29)$$

---

donde las  $\psi_i(r_j)$  son funciones de onda de un solo electrón.

Esta aproximación resuelve el segundo problema, pero los electrones siguen considerándose como partículas independientes, es decir, no se toman en cuenta los efectos de correlación, sin embargo, este término sí es considerado dentro de la Teoría de funcionales de la Densidad.

### **5.3.3 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)**

La teoría de los funcionales de la densidad se basa en determinar la densidad de electrones ó densidad de carga, en lugar de la función de onda e incluye los términos de correlación e intercambio, aunque de una manera aproximada.

La densidad de electrones tiene una gran ventaja sobre aquellos métodos que estudian átomos y moléculas con base en su función de onda. En vez de intentar conocer la función de onda de un sistema, y a partir de ella obtener toda la información posible sobre su estructura, ya desde los comienzos de la Química Cuántica se pensó en utilizar la densidad electrónica, algo que se puede detectar experimentalmente (difracción de rayos X ó difracción de electrones), para con ella obtener esa información estructural del sistema, con la ventaja de que la densidad es una función de posición solamente por lo que tiene tres variables (x,y,z) mientras que la función de onda de una molécula de n-electrones es una función de 4n variables, tres coordenadas espaciales y una de spin por cada electrón. Por lo tanto, no importa cuan grande sea el sistema que se estudia, la densidad de electrones permanece como una función de tres variables mientras que la complejidad de la función de onda aumenta con el número de electrones [38].

A pesar de ser un planteamiento antiguo, sólo en los últimos años se ha generalizado su uso. Fundamentada en el teorema de Hohenber-Kohn y desarrollada a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham, la Teoría de Funcionales de Densidad demuestra que la energía total de un gas de electrones, aún en presencia de un potencial externo, es una funcional única y exacta de la densidad electrónica  $\rho(r)$ .



---

El valor mínimo de la funcional de energía total es la energía del estado base del sistema y la densidad que produce este valor mínimo es la densidad del estado base, pero en lugar de considerar la función de onda de un solo electrón, se considera la densidad electrónica total del sistema, que se calcula como la suma de las densidades de cada uno de los electrones, la cual se obtiene de una manera autoconsistente a partir de la función de onda de una sola partícula, es decir, Hohenberg y Kohn aplicaron el principio variacional de la energía considerando a la energía total como una funcional de la densidad electrónica.

A pesar de que Hohenberg y Kohn demostraron la existencia de una única funcional que determina la energía total exacta y la densidad para el estado base del sistema, no dan explícitamente la forma de esta funcional. Los resultados de Hohenberg y Kohn pueden resumirse en dos teoremas [39].

### **5.3.4 Funcionales: Los Teoremas de Hohenberg-Kohn**

Un funcional es similar a una función, que relaciona una variable  $x$  con un valor  $y$ , pero donde la cantidad  $y$ , en vez de depender de la coordenada  $x$ , depende de una o, en general, más de una coordenada. Es decir, un funcional es una función cuya variable es otra función, así:

- ✓ Primer Teorema: Todas las propiedades de un sistema de muchos electrones (átomo, molécula, sólido) en el estado base se determinan por la densidad electrónica en el estado base. En otras palabras, cualquier propiedad de un sistema de muchos electrones es una funcional de la densidad electrónica en el estado basal. Este teorema es básicamente un teorema de existencia, nos señala que una funcional  $F$  existe pero no nos dice como encontrarla.

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho]$$

La importancia de este teorema está en que nos asegura que existe una manera de calcular las propiedades de un sistema de muchos electrones a partir de la densidad electrónica [18].

- 
- ✓ Segundo Teorema: Dada una densidad electrónica obtendremos una energía mayor (o igual si se tratará de la densidad electrónica exacta) que la energía exacta para el estado base. En los cálculos DFT la energía electrónica debida a una densidad electrónica dada se debe a la energía de los electrones que se mueven bajo la influencia del potencial aportado por núcleos atómicos. A este potencial se le llama potencial externo, se le expresa como  $v(r)$  y la energía electrónica como  $E_v = E_v[\rho_0]$ , es decir,  $E_v$  es una funcional de la densidad de electrones en el estado basal, entonces:

$$E_v[\rho] \geq E_0[\rho_0]$$

donde  $\rho$  es la densidad electrónica y  $E_0[\rho_0]$  es la energía exacta en el estado basal que corresponde a la densidad electrónica exacta [18].

### 5.3.5 Ecuaciones de Kohn-Sham

El trabajo desarrollado por Kohn y Sham representa un procedimiento práctico para obtener la densidad del estado base. Para esto, escribimos la funcional exacta de la energía electrónica como:

$$E_e = T + V \tag{30}$$

donde  $T$  y  $V$  son las expresiones exactas de energías cinética y potencial

Las energías, no exactas, de Hartree y Hartree-Fock las definimos como:

$$E_H = T_0 + V_H \tag{31}$$

$$E_{HF} = T_0 + V \tag{32}$$

donde  $T_0$  es la funcional de energía cinética de un gas de electrones libres y  $V_H$  se refiere a la contribución de Hartree.

---

Los términos de energía cinética y energía potencial exactas se pueden escribir como:

$$T = T_0 + V_C \quad (33)$$

$$V = V_H + V_X \quad (34)$$

donde  $V_C$  y  $V_X$  representan los términos de correlación e intercambio respectivamente.

Entonces la funcional de Hohenberg-Kohn se puede escribir como:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V \\ F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ F_{HK} &= T_0 + V + (T - T_0) ; \quad T - T_0 = V_C \\ F_{HK} &= T_0 + V + V_C + V_H - V_H \\ F_{HK} &= T_0 + V_H + V_C + (V - V_H) ; \quad V - V_H = V_X \\ F_{HK} &= T_0 + V_H + V_{XC} \end{aligned} \quad (35)$$

donde  $V_{XC} \equiv V_C + V_X$  es la funcional de energía de correlación e intercambio.

Con esto, la funcional de la energía total se puede escribir como:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (36)$$

la cual se puede interpretar como la funcional de energía de un gas de electrones clásico sin interacción entre ellos, pero sujeto a dos potenciales externos, uno debido a

la presencia de los núcleos ( $V_{ext}$ ) y otro debido a efectos de correlación e intercambio ( $V_{XC}$ ).

Entonces el Hamiltoniano resultante del sistema de electrones, es decir, el Hamiltoniano de Kohn-Sham será:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \end{aligned} \quad (37)$$

donde el potencial de correlación-intercambio está dado por la derivada funcional:

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\delta V_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (38)$$

El valor exacto de la densidad electrónica del estado base del sistema será

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (39)$$

donde las funciones de onda de una sola partícula  $\phi_i(\vec{r})$  son las  $N$  funciones de menor energía del conjunto de ecuaciones de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (40)$$

Es importante mencionar que las funciones  $\phi_i$  y las energías  $\epsilon_i$  no corresponden a funciones de onda y energías de los electrones. Estas describen un conjunto matemático de cuasipartículas y no tienen una interpretación física directa dentro de

---

esta teoría, lo único que tiene sentido es la densidad de carga total. Sin embargo, la experiencia muestra que para sistemas periódicos los valores de  $\epsilon_i$  coinciden con los valores de las energías en un diagrama de bandas de energía [40].

Los operadores  $V_H$  y  $V_{XC}$  dependen de la densidad  $\rho(r)$ , que a su vez depende de las  $\varphi_i$ , cuyo cálculo es el objetivo final en la resolución del problema. Esto significa que tratamos con un problema auto-consistente: las soluciones  $\varphi_i$  determinan la ecuación original ( $V_H$  y  $V_{XC}$  en  $H_{KS}$ ) y la ecuación no puede ser resuelta (en realidad ni siquiera escrita) antes de conocer la solución.

El proceso iterativo a seguir es: se propone una densidad  $\rho_0$  y se construye un Hamiltoniano  $H_{KS1}$ . Se resuelve la ecuación de eigenvalores  $H_{KS}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i$  y el conjunto resultante  $\{\varphi_i\}$  se utiliza para calcular  $\rho_1$ . Si  $\rho_1 \neq \rho_0$ ,  $\rho_1$  se usa para construir otro Hamiltoniano  $H_{KS2}$ , el cual a su vez da lugar a otro valor de la densidad  $\rho_2$ , etc. Cuando se encuentre una  $\rho_f$  que difiera de  $\rho_{f-1}$  en una cantidad menor a cierto valor pre-establecido la densidad es entonces consistente con el Hamiltoniano [40].

El método de Kohn-Sham descrito es exacto, en el sentido de que sólo se usó la aproximación de Born-Oppenheimer. Sin embargo, la funcional de correlación-intercambio no se conoce con exactitud y en este punto es necesario hacer aproximaciones.

La aproximación más utilizada para calcular  $E_{xc}$  es la llamada “aproximación de densidad local” (LDA), donde se postula que la energía de correlación-intercambio debida a una densidad particular puede ser calculada si se divide el material en volúmenes infinitesimalmente pequeños con una densidad constante en cada volumen. Cada uno de estos volúmenes contribuye a la energía total de correlación e intercambio con una cantidad igual a la energía de un volumen idéntico y lleno con un gas homogéneo de electrones, que tiene la misma densidad global del material original. En general, se esperaría que este método funcionara bien para sistemas con una densidad que varíe lentamente pero, sorprendentemente, parece ser un método bastante bueno en casos donde esto no ocurre.

---

El siguiente paso lógico sería el de mejorar el modelo suponiendo que la densidad en cada volumen infinitesimal depende no sólo de la densidad local en ese volumen, sino también de la densidad en los volúmenes cercanos. En otras palabras, el gradiente de la densidad jugaría un papel importante. Cuando se hace esto, a la aproximación se le llama “Generalized Gradient Approximation” (GGA) [41].

### 5.3.6 Conjuntos Base

Un conjunto base es un grupo de funciones que se utiliza para describir la forma de los orbitales de un átomo. Para definir de manera exacta un orbital molecular es necesario utilizar un conjunto base con un número infinito de funciones, lo cual es imposible. Entonces, al realizar cálculos *ab initio* ó DFT es necesario especificar el conjunto base que se va a utilizar, esto, unido al tipo de cálculo que se lleva a cabo son los factores más importantes que determinan la precisión de los resultados [42].

Existen dos tipos de funciones básicas que describen la forma de los orbitales y que por lo general se utilizan en los cálculos de estructura electrónica, los orbitales de Slater (STO) y los orbitales tipo Gaussiano (GTO). No se presenta una diferencia marcada entre estos dos métodos al realizar cálculos de moléculas pequeñas, la diferencia se presenta en el cálculo de moléculas con 30 átomos o más. Los orbitales STO requieren de más cálculos lo que incrementa de manera considerable el tiempo de cálculo, sin embargo los resultados que arrojan son más precisos que los orbitales GTO. Por otro lado, los orbitales GTO, a pesar de ser menos precisos, son más rápidos que los STO [42].

Para mejorar la precisión de las funciones tipo GTO se optó por agregar varias funciones de este tipo, lo cual proporciona una precisión que asemeja a la de las funciones de los orbitales de Slater.

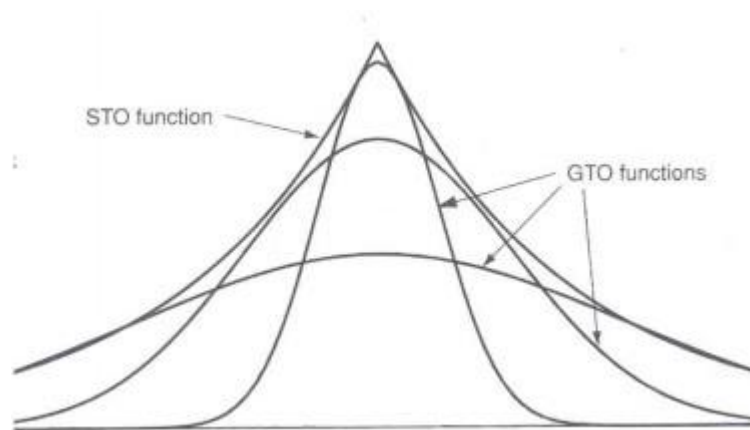


Figura 8. Aproximación a un orbital tipo Slater con varios orbitales tipo Gaussian [34].

### 5.3.7 Pseudopotenciales

La utilización de pseudopotenciales permite solucionar uno de los problemas de los métodos que utilizan bases de ondas planas: la imposibilidad de describir correctamente las rápidas oscilaciones de las funciones de los electrones de valencia en la región cercana al núcleo atómico. Cuando se utilizan pseudopotenciales se supone que el potencial de intercambio-correlación se puede separar en dos partes: una parte interna y otra de valencia. Esta aproximación nunca es exacta pero conduce a buenos resultados en muchos casos. Puede ser problemática para los metales de transición, pero en este caso se introducen correcciones a la parte interna. Esta parte interna, que incluye al núcleo atómico y a los electrones de capas internas se “congela” y la interacción de los electrones de valencia con el núcleo se describe mediante un pseudopotencial que reproduce los valores propios y las funciones de onda fuera de la zona de influencia del núcleo.

---

## 6. Materiales y Métodos

### 6.1 Molino SPEX

El molino SPEX es un molino vibratorio en donde la muestra se coloca en un contenedor con uno o más balines. La inercia del movimiento de vibración provoca que los balines se muevan independientemente, contra el material que se quiere moler y contra las paredes del contenedor.



Figura 9. Molino SPEX

Los viales pueden ser de acero, acero inoxidable, carburo de tungsteno, ágata entre otros. En cada brazo del molino, los viales, los cuales contienen la muestra y uno o más balines, es sacudido en un movimiento complejo que combina un balanceo hacia atrás y adelante además de pequeños movimientos laterales. Debido a la amplitud y velocidad del balanceo de los brazos del molino cada balón desarrolla fuerzas G bastante altas, lo suficiente para pulverizar los materiales más duros.

### 6.2 Espectrómetro PEELS

Para la caracterización electrónica se utilizó un espectrómetro para medir pérdidas de energías de electrones en paralelo (PEELS) que se encuentra acoplado al microscopio electrónico de transmisión TEM. El espectrómetro consta de un prisma magnético, él cual funciona igual que un prisma de vidrio que al incidir luz blanca se descompone en



colores y tiene una resolución suficiente para distinguir las pérdidas de energías por ionización o transición para casi todos los elementos de la tabla periódica.

El PEELS se compone del centellador YAG acoplado a través de fibra óptica a un arreglo de fotodiodos semiconductores en el plano de dispersión del espectrómetro, como se muestra en la figura 10. El arreglo consiste en 1024 diodos de silicio enfriados termo eléctricamente y aislados eléctricamente cada uno con un ancho de 25  $\mu\text{m}$ .

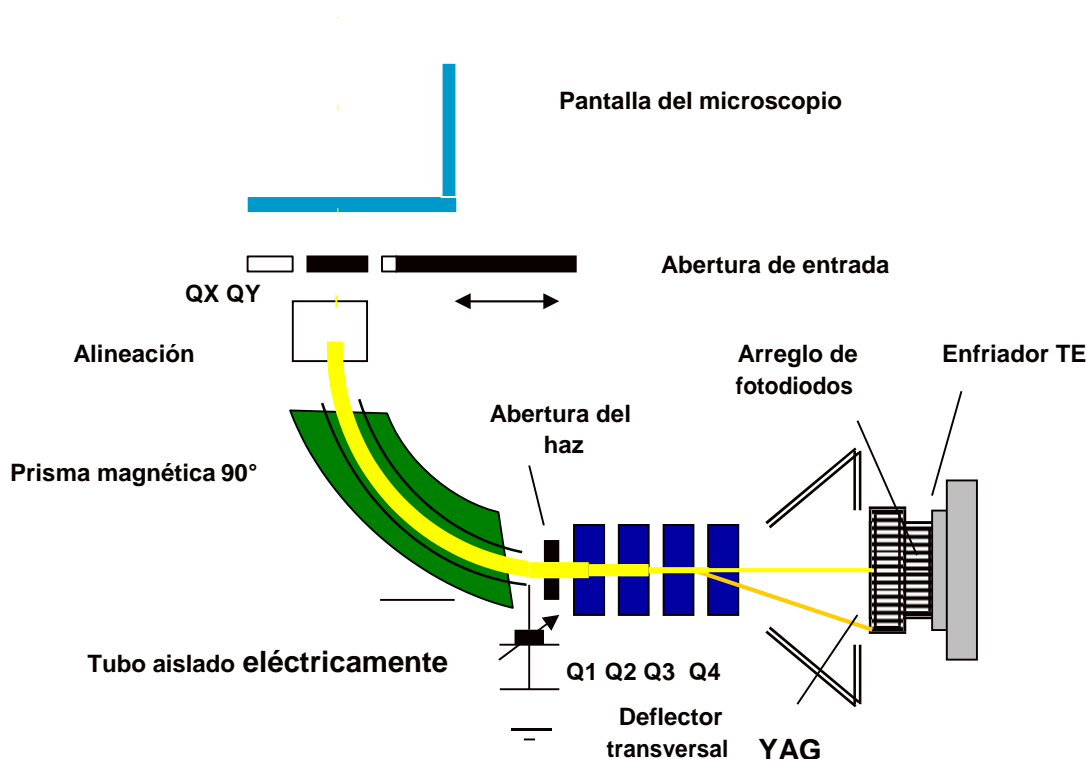


Figura 10. Esquema del espectrómetro DigiPEELS modelo 766 (Gatan 1996)

Se puede seleccionar la abertura de entrada a los electrones con los siguientes diámetros 1, 2, 3, 4 ó 5 mm. Los electrones viajan a través del tubo de conducción y son deflectados a ángulos mayores de  $90^\circ$  por el campo magnético circundante. Los electrones que han sufrido la misma pérdida de energía no viajan por el eje son enfocados por un campo compensatorio que los enfoca en el plano de dispersión del espectrómetro. El espectrómetro toma electrones que emanan desde un punto en el plano objeto y los envía a un punto en el plano imagen. Debido a que el espectrómetro

---

es una lente asimétrica, se debe fijar la misma distancia objeto y la distancia imagen si se quiere mantener el espectrómetro enfocado.

Si los bordes característicos de la muestra analizado corresponde al comparar con ATLAS de EELS, se dice que el espectrómetro esta calibrado. El espectrómetro es muy fácil de operar, ya que cuenta con un mecanismo digitalizado de operación.

Hay dos maneras de adquirir los espectros, esto puede hacer la adquisición de un canal a un tiempo que se conoce como adquisición en serie SEELS, o adquiriendo todos los canales simultáneamente en paralelo, al cual se le conoce como PEELS. En PEELS se obtiene el espectro completo simultáneamente y es más eficiente que SEELS.

### **6.3 Estaciones de Trabajo**

Se cuenta con una estación de trabajo Dell Precision PWS 490 con un disco duro de 250 Gb y cuatro procesadores Intel Xeon core duo de 3.2 GHz. El programa Accelrys Materials Studio versión 4.4 [18], dentro del cual se trabajó con el módulo DMol<sup>3</sup>.

Además del servidor Prometeo el cual tiene las siguientes características:

Nodos:	6
Nucleos:	120
Procesador:	Procesador de seis núcleos Intel® Xeon® serie 5756 2.6GHz 6.4Tb/s
Disco duro:	1 Tb
Memoria Ram:	12Gb
Sistema operativo:	GNU/Linux 64bits

---

## 6.4 Wien2k

Este paquete computacional se basa en teorías del estado sólido para hacer el análisis de distintas propiedades físicas y químicas de sólidos cristalinos. Aplica la teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Toma como funciones base el Método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas con Orbitales Locales (LAPW+Lo). El método LAPW es un procedimiento para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad del estado basal, la energía total, y eigenvalores de Kohn-Sham (bandas de energía) de un sistema de muchos electrones (en este caso un cristal) mediante la introducción de un conjunto base que está especialmente adaptado para el problema.

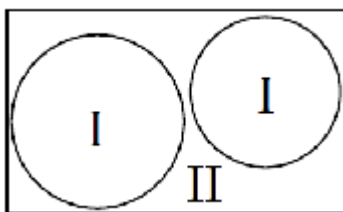


Figura 11. Particiones de la celda unitaria en esferas atómicas (I) y una región intersticial (II)

Esto se consigue dividiendo la celda unidad en (I) esferas atómicas que no se solapan (centrado en los sitios atómicos) y (II) una región intersticial. En los dos tipos de regiones se utilizan diferentes conjuntos base [43].

### 6.4.1 DMol<sup>3</sup>

El módulo DMol<sup>3</sup> nos permite modelar la estructura electrónica y la energía de las moléculas, sólidos y superficies utilizando la teoría de funcionales de la densidad.

Para la optimización de la geometría de los clusters se usó el módulo DMol<sup>3</sup>, la energía de correlación e intercambio se calculó bajo la aproximación GGA (Generalized Gradient Approximation), con el funcional PW91 (Perdew and Wang), el conjunto base DNP y el ciclo autoconsistente termina cuando se alcanza convergencia en  $1 \times 10^{-6}$  eV.

---

## 6.4.2 CASTEP

CASTEP es un programa basado en mecánica cuántica, emplea el método de pseudopotenciales y ondas planas lo cual permite realizar cálculos de primeros principios para explorar las propiedades de los cristales y superficies de materiales como semiconductores, cerámicos, metales, entre otros. Algunas aplicaciones incluyen estudios de química de superficie, propiedades estructurales, estructura de bandas, densidad de estados y propiedades ópticas.

Para el cálculo de la Densidad de Estados (DOS) y la Densidad de Estados Parcial (PDOS) se utilizó el código CASTEP la energía de correlación e intercambio se calculó bajo la aproximación GGA, con el funcional PW91 (Perdew and Wang) y el ciclo autoconsistente termina cuando se alcanza convergencia en  $1 \times 10^{-6}$  eV.

## 7. Resultados

### 7.1 Molienda Mecánica

El **aleado Mecánico (AM)** se ha posesionado en los últimos años como una técnica versátil en la fabricación de nuevos materiales. Algunas de sus ventajas son:

- ✓ Induce reacciones químicas a bajas temperaturas.
- ✓ Síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas
- ✓ Dispersión homogénea de partículas finas de segunda fase
- ✓ Aumento de límites de solubilidad
- ✓ Refinación de granos a tamaños nanométricos
- ✓ Obtención de fases amorfas, etc.

Nuestro interés se centra en la reducción del tamaño de partícula a dimensiones del orden de los nanómetros.

El proceso de molienda comienza con polvos de óxido de zinc de tamaño micrométrico. Los contenedores usados fueron de ágata de capacidad 25 ml y los medios de molienda

de acero inoxidable de 6.35 mm de diámetro. Se mantuvo una razón de carga en peso bolas/polvos constante de 5/1. Los polvos fueron sometidos a 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 y 15 horas de molienda.

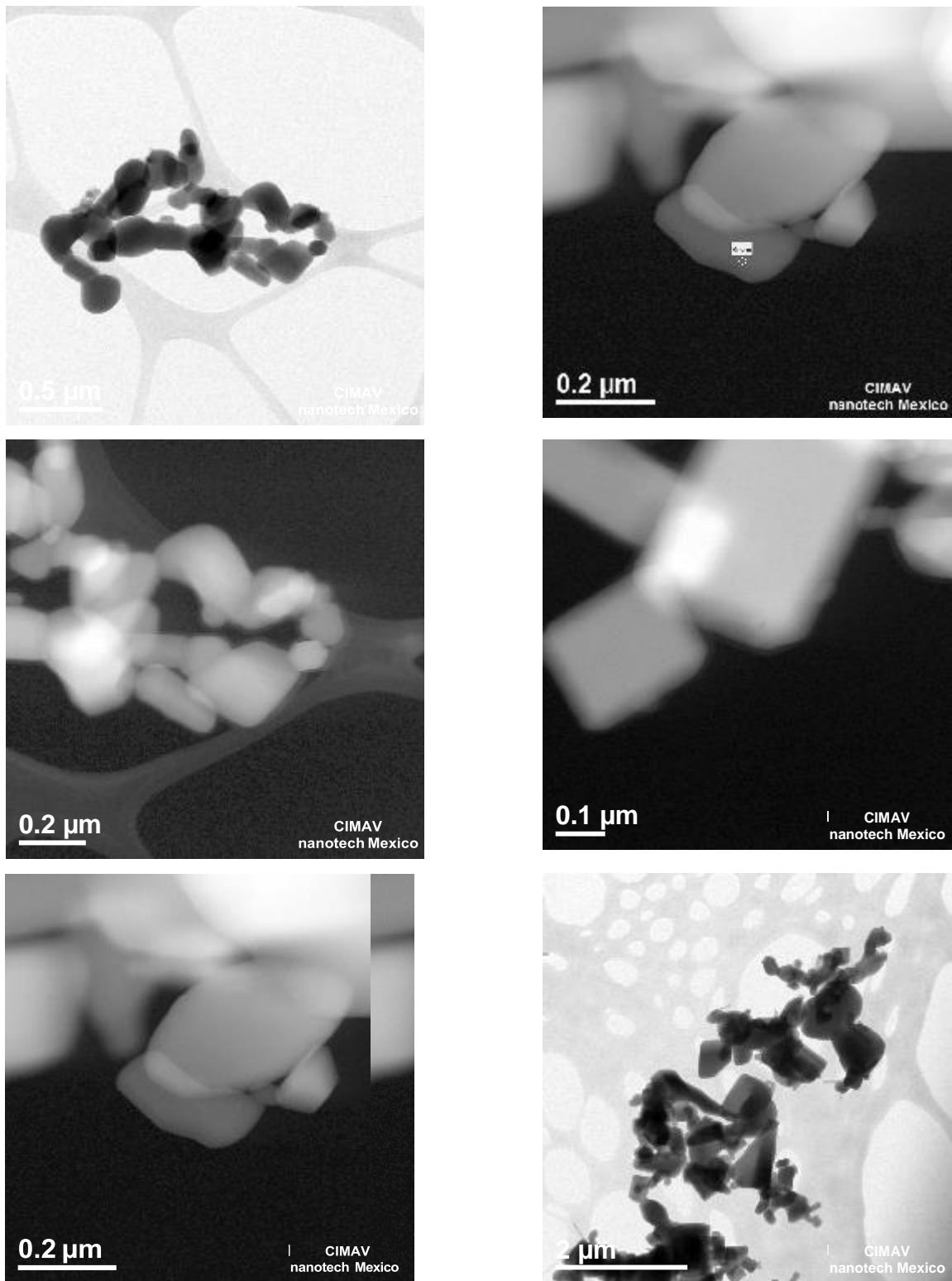
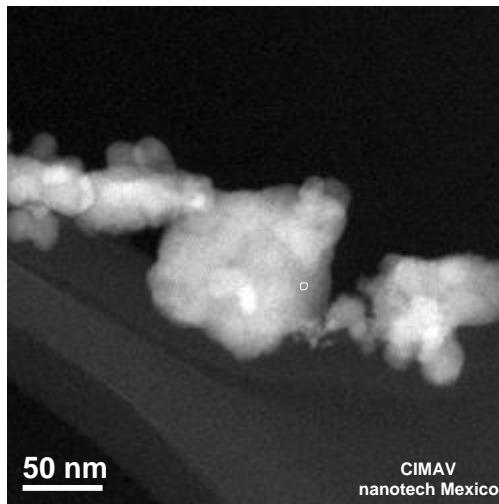
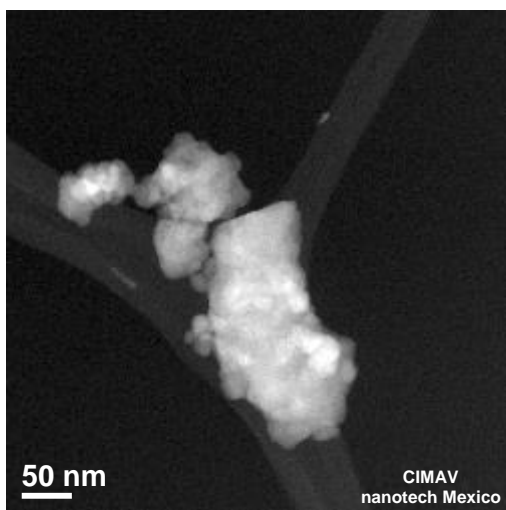
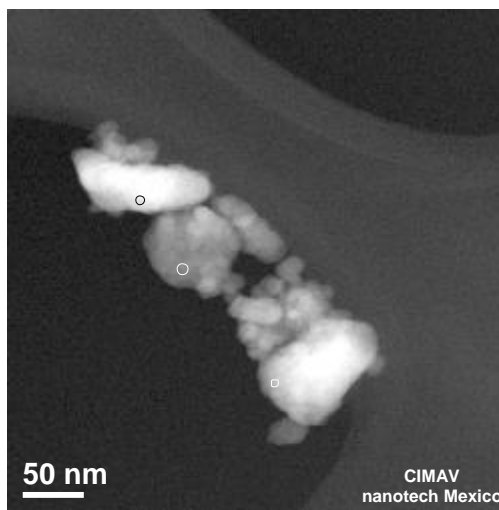
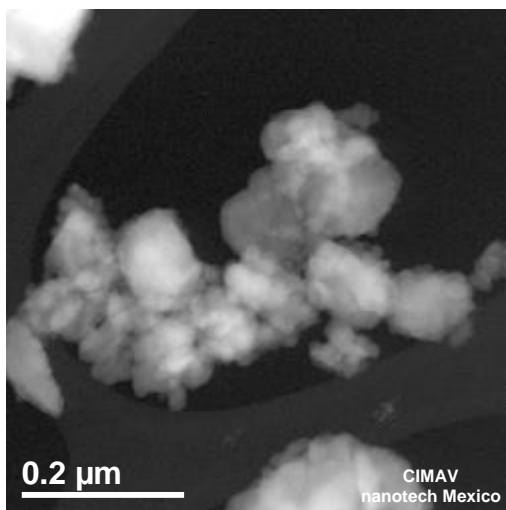


Figura 12. ZnO comercial, cero horas de molienda

---

En la figura 12 podemos observar que las partículas de ZnO comercial se encuentra en el orden de las micras, a partir de estos tamaños iniciaremos con el proceso de molienda mecánica.



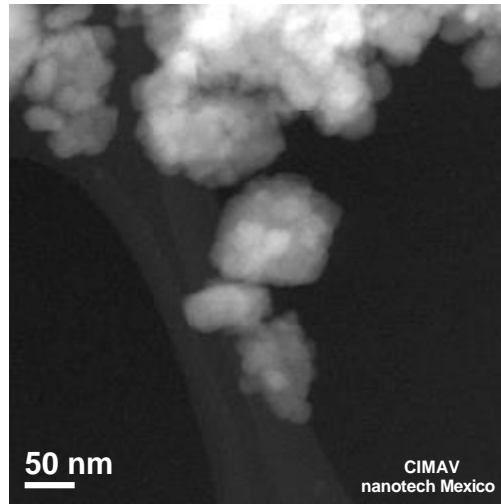
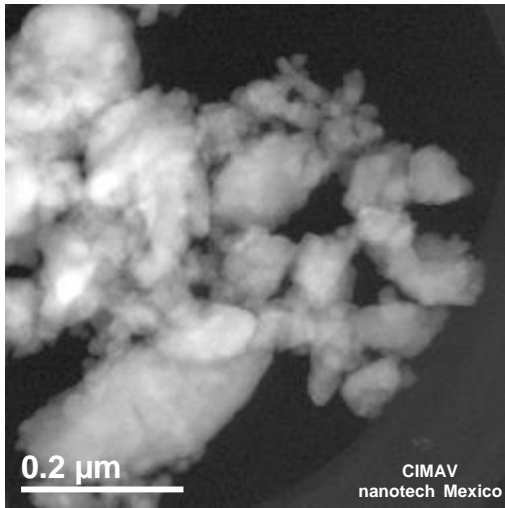
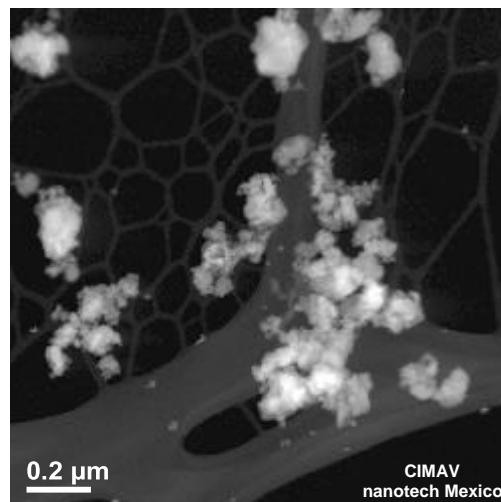
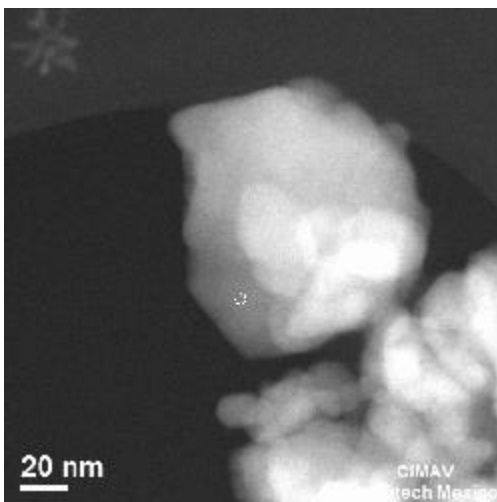


Figura 13. ZnO después de diez horas de molienda.

En la figura 13 se observa un conjunto de partículas agrupadas, es claro que el tamaño varía, sin embargo podemos observar hacia la esquina superior derecha una partícula de forma alargada con una dimensión aproximada de 50 nm.



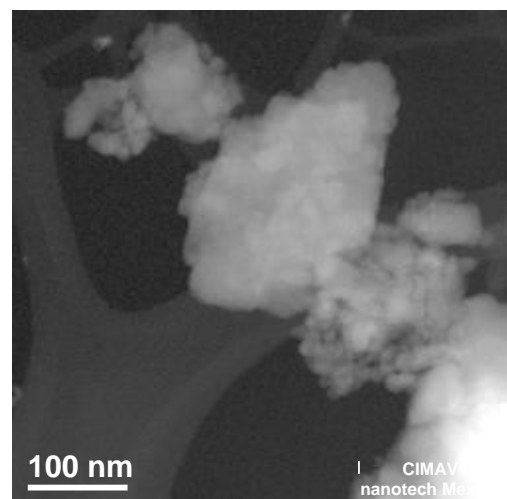
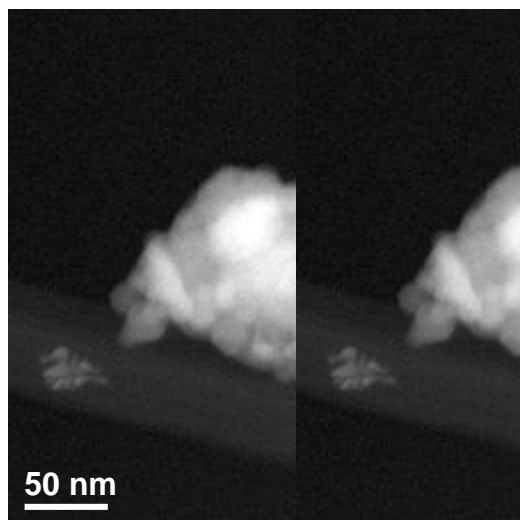
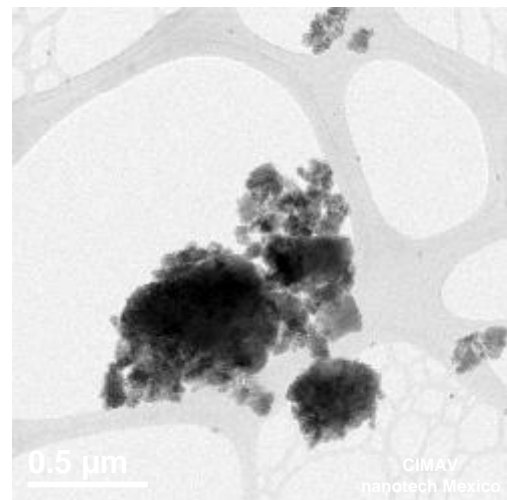
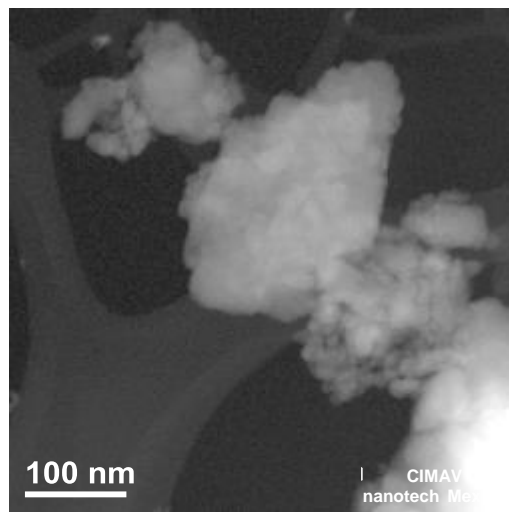


Figura 14. ZnO después de 15 horas de molienda

En la figura 14 podemos observar una clara disminución del tamaño de partícula, se encuentran aglomeradas, sin embargo se puede identificar aproximadamente su tamaño, el cual se encuentra en el orden de los nanómetros. Si prestamos atención podemos ver que aún la partícula de mayor tamaño se encuentra dentro del orden de los nanómetros, aproximadamente 100 nm, por otro lado hay partículas de alrededor de 20 nm.



---

---

Tiempo de molienda (hrs)	Tamaño de partícula (nm)
0	300
2.5	200
5	100
7.5	100
10	50
15	20

La tabla nos muestra los resultados en relación al tiempo de molienda y la disminución del tamaño de partícula. Para un tiempo de molienda de 2.5 horas el tamaño de partícula ya había disminuido del orden de las micras hasta aproximadamente 200 nm. Con 5 y 7.5 horas de molienda, el tamaño aproximado se sitúa alrededor de 100 nm, para las 10 horas de molienda el tamaño se encuentra en 50 nm y finalmente para las 15 horas de molienda el tamaño de partícula se encuentra alrededor de los 20 nm.

## 7.2 EELS

Los espectros de pérdida de energía fueron obtenidos con un espectrómetro Gatan Modelo 766 Digital PEELS, con sistema de detección en paralelo (Parallel Electron Energy Loss Spectrometer), montado en la parte inferior de la cámara del TEM. Los espectros fueron adquiridos en modo difracción con 0.1 eV/canal de dispersión, una abertura de 2 mm y semiángulo de colección de 2.7 mrad. La resolución se determinó al medir el ancho a la altura media (FWHM) del pico elástico.

Los espectros de EELS fueron deconvolucionados a través del programa FLOG (Fourier-Log) para obtener los espectros de dispersión simple (Egerton, 1996). Las partes real e imaginaria de la función dieléctrica se pueden obtener de la función de pérdida de energía  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  por medio del análisis de Kramers-Kronig. Teóricamente,

---

mediante la medición de la sección transversal absoluta y el espesor de la muestra, se puede obtener el valor de la función de pérdida de energía. Sin embargo, esta aproximación por lo general no es factible. Con el fin de obtener el valor absoluto de la función de pérdida de energía para los materiales semiconductores, se necesita el índice de refracción en la región visible para normalizar los espectros de pérdida de energía. Hemos utilizado el valor de 2,0, tomado de la literatura [44] (Craciun et al., 1994) y, a continuación el programa KRAKRO [26] para obtener la función dieléctrica.

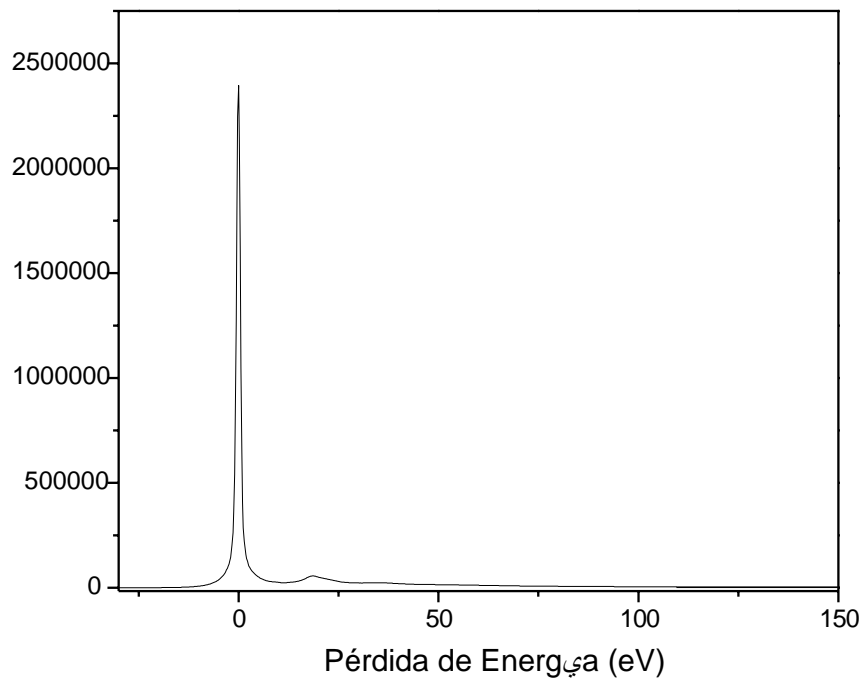


Figura 15. Espectro de pérdida de energía del óxido de zinc.

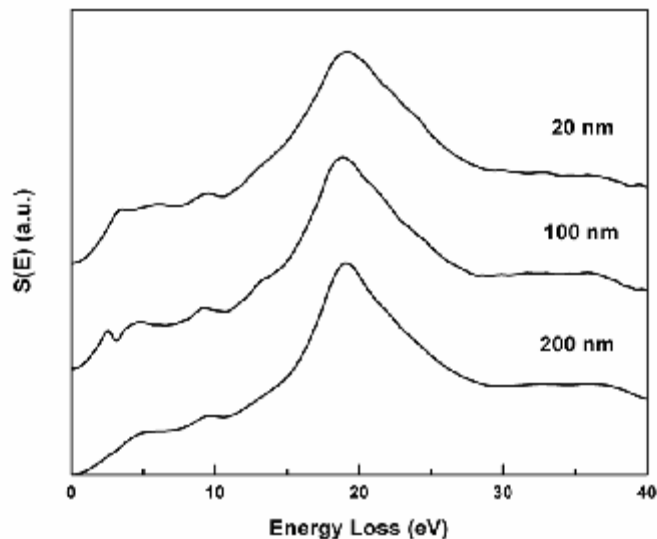


Figura 16. Dispersión simple  $S(E)$  para los tamaños de partícula de 20 nm, 100 nm, 200 nm.

Los tamaños de partícula mostrados en la figura 16 corresponden a los tiempos de molienda 0, 7.5 y 15 horas de molienda para tamaños de 200 nm, 100 nm y 20 nm respectivamente. Para obtener estos espectros, se optó por partículas con morfología casi rectangular, y el tamaño que se indica es el valor medio de los lados del rectángulo. El máximo bien definido que aparece alrededor de 19 eV se puede atribuir al plasmón y las otras señales menos intensas corresponden a transiciones interbanda.

Por otra parte los espectros en la región de bajas energías, de las muestras con 100 nm y 20 nm muestran un pico alrededor de 2 a 3 eV y, a pesar de que este pico podría ser potencialmente interesante, no lo consideramos en nuestro análisis, debido a que la resolución en energía (1 eV) restringe la región útil a valores por encima de 3 eV.

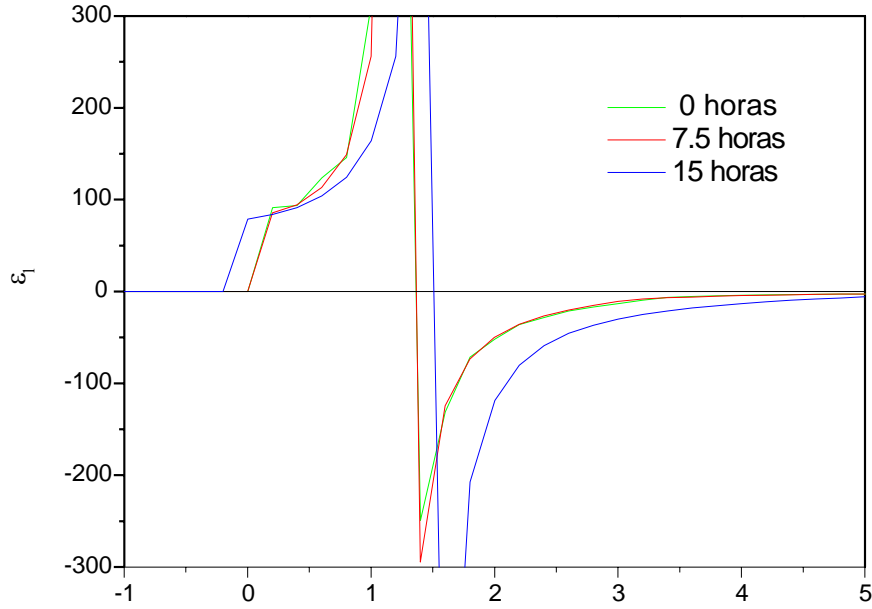


Figura 17. Comparación de la parte real de la función dieléctrica para diferentes tiempos de molienda del óxido de zinc, desde 0 horas hasta 10 horas de molienda efectiva.

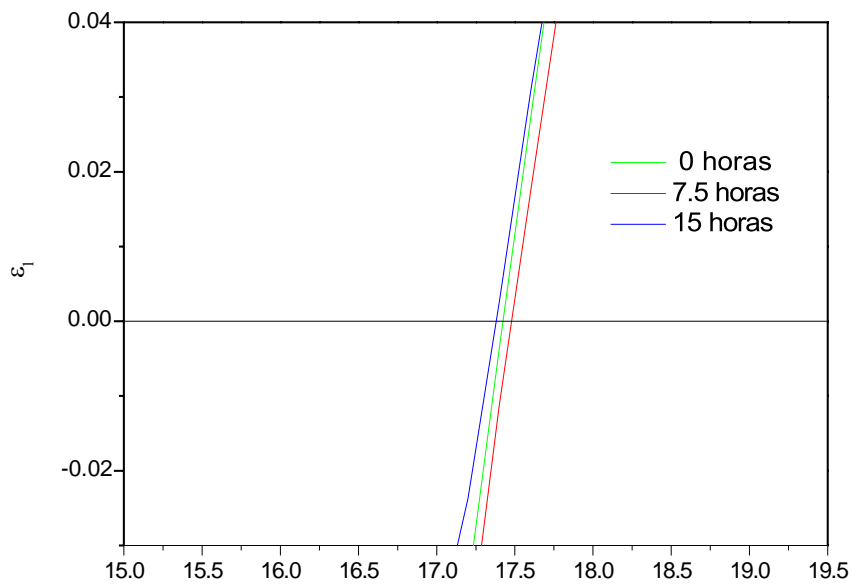


Figura 18.  $\epsilon_2$  para diferentes muestras de ZnO.

---

El cruce de  $\epsilon_1$  con el eje de las energías nos indica la energía en la que se localiza el plasmón, de esta manera podrá ser identificado con mayor claridad en la función de pérdida de energía.

Muestra	Plasmón
$\epsilon_1$ m0	17.42 eV
$\epsilon_1$ m7.5	17.46 eV
$\epsilon_1$ m15	17.38 eV

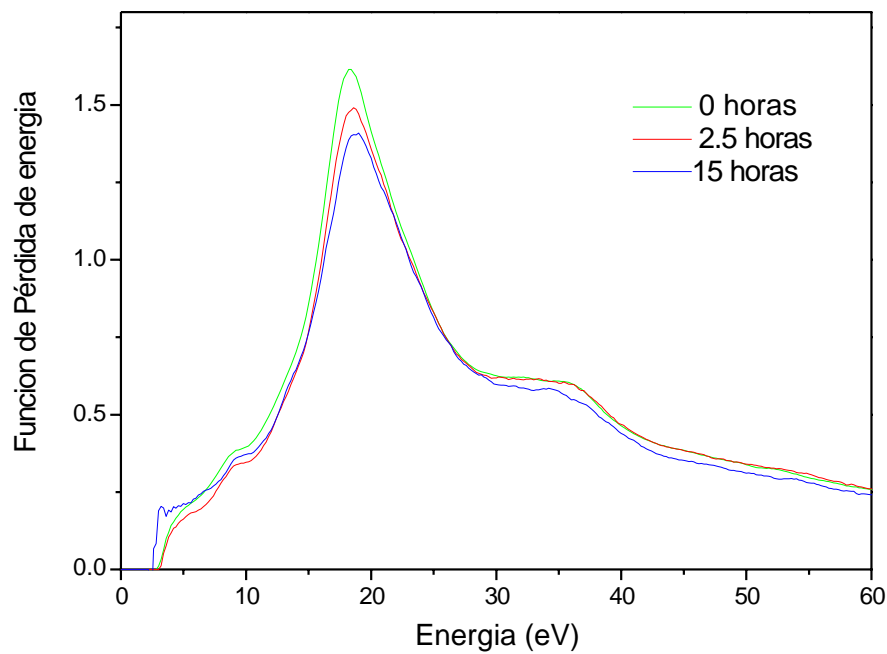


Figura 19. Función de pérdida de energía para las diferentes muestras de ZnO.

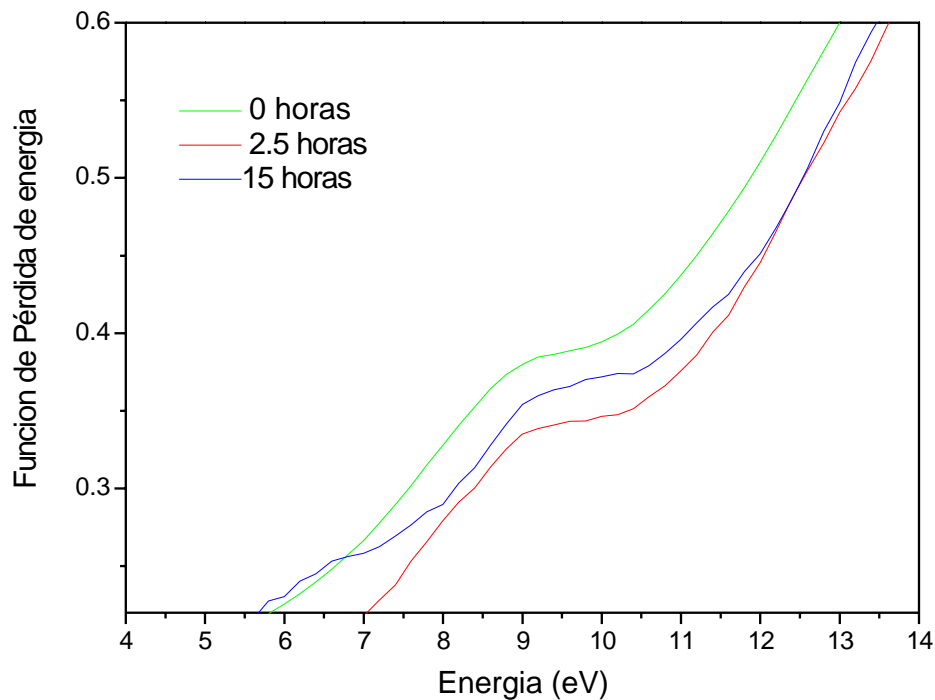


Figura 20. Función de pérdida de energía.

La señal más importante que observamos en la función de pérdida de energía corresponde a la energía del plasmón (figura 19), sin embargo la función de pérdida de energía también nos da información sobre la estructura electrónica, en concreto sobre transiciones interbanda.

En  $\epsilon_2$  se encuentra información sobre la estructura electrónica del material, los máximos relativos corresponden a transiciones interbanda. Para analizar con más detalle estas gráficas tendríamos que hacer un procedimiento matemático que nos permita observar con mayor detalle la estructura existente en  $\epsilon_2$  y posteriormente poder comparar con los resultados de los cálculos numéricos, específicamente, con la densidad de estados.

---

Después de realizar el análisis de Kramers-kroning obtenemos la parte imaginaria de la función dieléctrica,  $\epsilon_2$ , la cual se muestra en la figura 21. En la gráfica podemos observar cinco picos bien definidos, los cuales provienen de transiciones interbanda, identificados con las letras A, B, C, D y E.

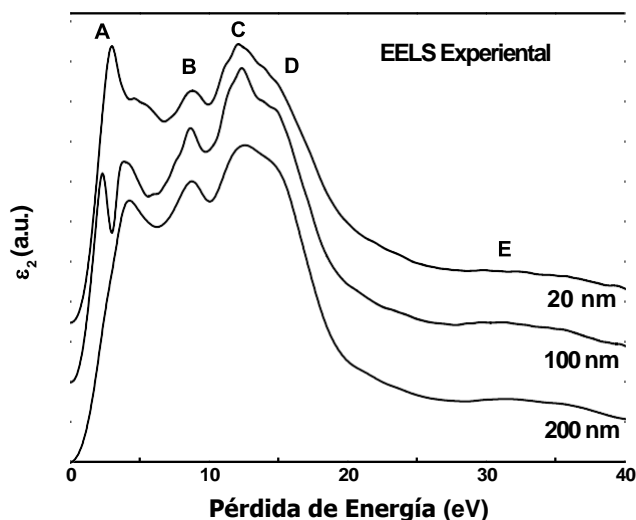


Figura 21. Parte imaginaria de la función dieléctrica,  $\epsilon_2$ .

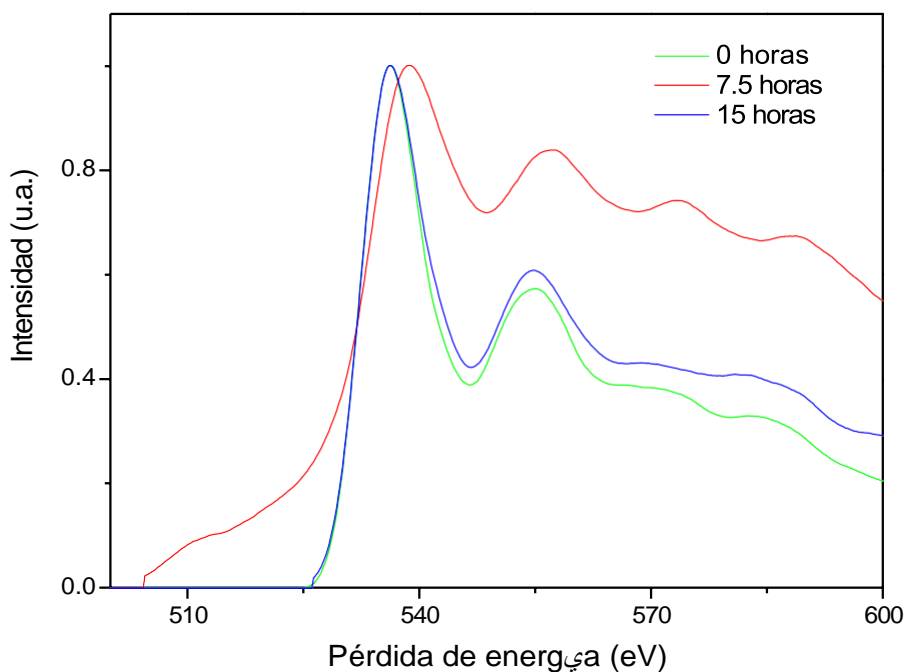
La posición del pico de energía A no se puede asignar con exactitud a una transición, debido a las incertidumbres introducidas por la remoción del pico elástico. El pico B se encuentra en 8,8 eV y no parece cambiar a medida que cambia de tamaño de partícula. El pico C se desplaza conforme el tamaño de las partículas disminuye, la energía tiende a ser menor de tal manera que las energías de 12,6, 12,4 y 12,1 eV corresponden a tamaños de partícula de 200, 100 y 20 nm, respectivamente.

El pico D aparece como un hombro cuya posición real de energía no se puede precisar sin ambigüedades. El pico E permanece constante a 31,3 eV cuando el tamaño de partícula se reduce de 200 nm a 100 nm, pero disminuye a 29,7 eV para un tamaño de partícula de 20 nm.

Tabla 1 Correspondencia de las posiciones de los picos de energía experimentales (eV) en la parte imaginaria de la función dieléctrica y el tamaño de partícula (nm).

Size	A	B	C	D	E
200	4.3	8.8	12.6	15.5	31.3
100	3.9	8.7	12.4	14.8	31.3
20	4.6	8.8	12.1	15.0	29.7

De entre todas las señales bien definidas, los picos C y E sufren cambios observables en sus posiciones de energía mientras el tamaño de partícula se reduce a la escala de nanómetros, lo que permite su uso en la búsqueda de los cambios en la estructura electrónica de las nanopartículas de ZnO. Debido a que los picos de la parte imaginaria de la función dieléctrica se originan por transiciones interbandas, podemos averiguar el origen de éstos cambios de energía por medio de cálculos *ab initio*.





---

Figura 22. Espectro de pérdida de energía para el ZnO en la región de alta energía. Se muestra la señal del oxígeno.

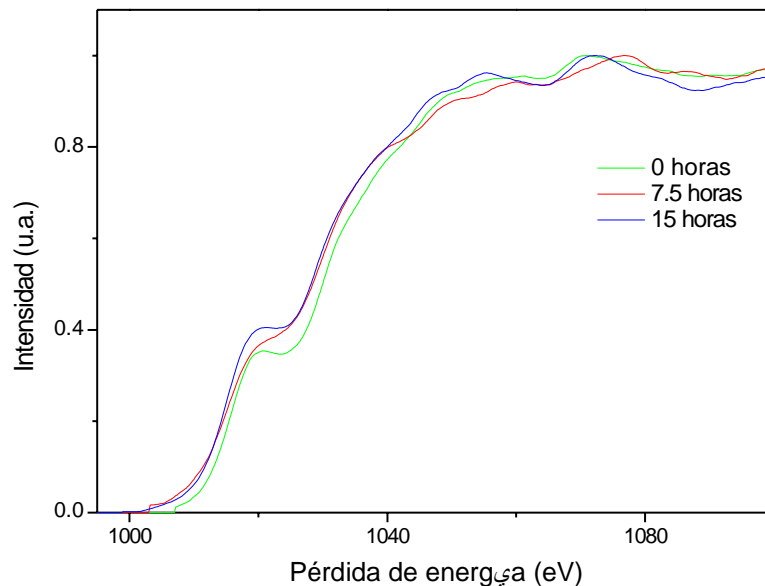


Figura 23. Espectro de pérdida de energía para el ZnO en la región de alta energía. Se muestra la señal del zinc.

La interacción con capas internas se refleja en pérdidas de energía mayores. Estas excitaciones aparecen en el espectro como bordes de absorción, más que como picos. La energía del borde corresponde al umbral de ionización. Puesto que las energías de enlace dependen del número atómico del átomo que dispersa, los bordes de ionización presentes en un espectro de pérdidas de energía indican qué elementos químicos están presentes en la muestra. Tanto los picos de baja pérdida como los bordes de ionización tienen una estructura fina que refleja la estructura cristalográfica y de bandas del material.

---

### 7.3 Wien2k: Detalles Computacionales

Los cálculos de la estructura de bandas se realizaron utilizando teoría de funcionales de la densidad (DFT) bajo el Método FP-LAPW (full-potential linearized augmented plane-wave) con el código Wien2K [45] (Blaha et al., 2001; Blaha et al., 1990). Los potenciales utilizados se basan en las aproximaciones GGA, GGA+U y los potenciales modificados de Becke-Johnson (mBJ) [46] (Tran and Blaha, 2009). En la región cercana a los núcleos los cálculos se realizaron mediante un tratamiento totalmente relativista. La aproximación muffin-tin se usó de manera que las ondas planas fueron expandidas hasta armónicas esféricas con un momento angular máximo  $l = 10$ . Además se usaron extensiones para los orbitales locales para evitar errores de linealización. Las contribuciones no esféricas a la densidad de carga y el potencial fueron consideradas hasta  $l_{max} = 4$ . El ciclo autoconsistente terminó cuando la variación de la energía entre una iteración y la siguiente no excedió  $10^{-5}$  Ry en una malla con 264 puntos  $k$  en la zona irreducible de Brillouin.

La función dieléctrica se obtiene del programa OPTIC del código Wien2k [47] (Ambrosch et al., 2006) permitiendo la comparación con el experimento.

$$\epsilon_{2ii}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2 V} \sum_{v,c,k} \left| \langle \psi_k^v | p_i | \psi_k^c \rangle \right|^2 \times \delta(E_k - E_{\psi_k^v} - \eta\omega)$$

Los elementos de la matriz son calculados de los estados electrónicos y después la integral sobre la zona irreducible de Brillouin se calcula para obtener la parte imaginaria de la función dieléctrica. Enseguida se lleva a cabo el análisis de Kramers-Kroning con el propósito de obtener la parte real de la función dieléctrica  $\epsilon_1$  y finalmente la función de pérdida de energía  $\text{Im}(-1/\epsilon)$ . En materiales anisotrópicos, las propiedades dieléctricas deben ser descritas por un tensor dieléctrico, en nuestro caso, por razones de simetría el tensor se reduce a dos componentes independientes  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$  and  $\epsilon_{zz}$ . Sin embargo, para la interpretación de espectros de EELS de una muestra policristalina, la dispersión inelástica diferencial de la sección transversal debe ser promediada para todos los ángulos.

---

Para muestras con anisotropia débil, es decir,  $\epsilon_{zz}/\epsilon_{xx} \approx 1$ , se ha demostrado que la función dieléctrica puede ser reemplazada por una “función dieléctrica efectiva” que se expresa como sigue:  $\epsilon_{\text{eff}} = 2/3\epsilon_{xx} + 1/3\epsilon_{zz}$ .

Las propiedades ópticas se calcularon con una malla de 2496 puntos k en la zona irreducible de Brillouin.

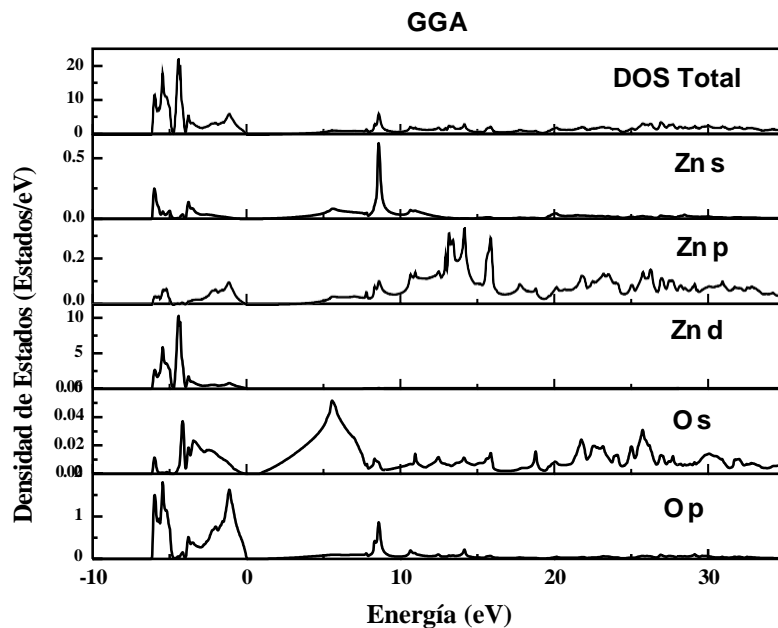


Figura 24. DOS total y parcial para un cristal periódico infinito calculada bajo la aproximación GGA

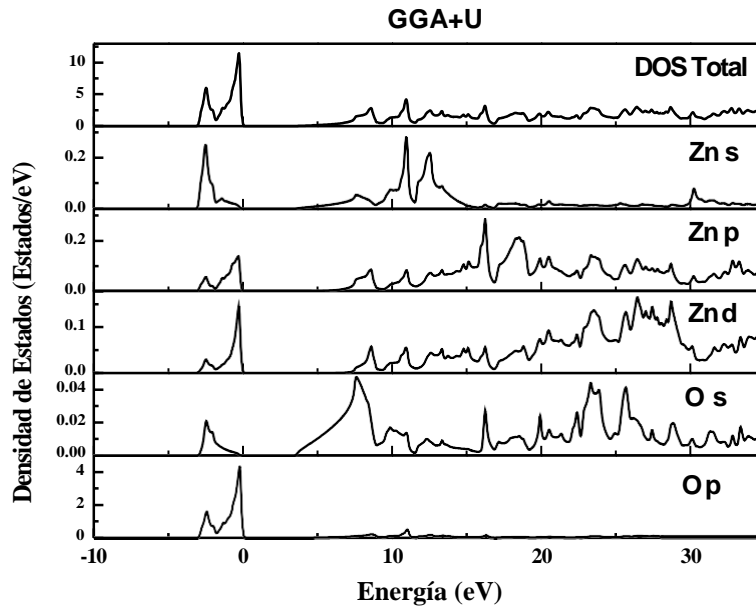


Figura 25. DOS total y parcial para un cristal periódico infinito calculada bajo la aproximación GGA +U

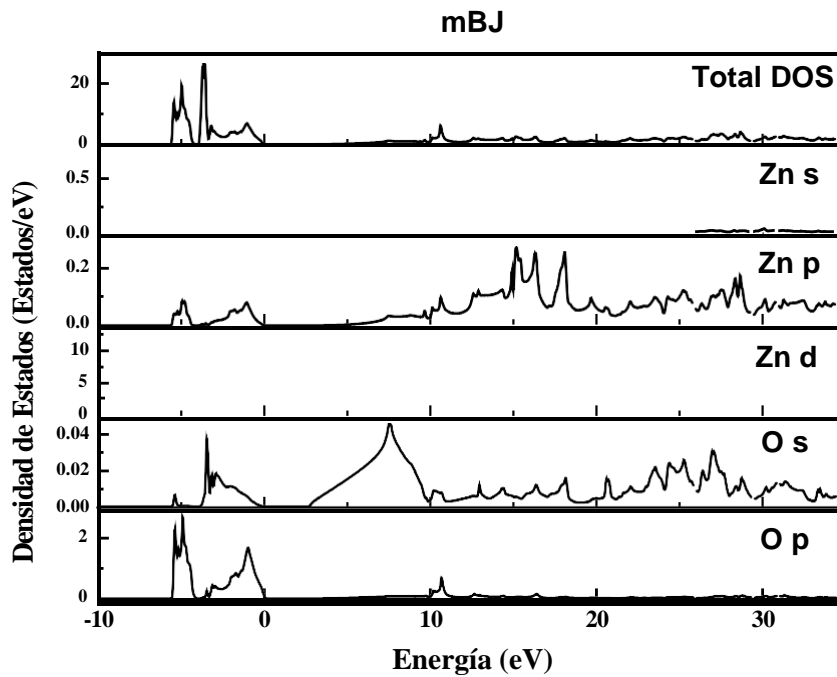


Figura 26. DOS total y parcial para un cristal periódico infinito calculada bajo la aproximación mBJ

Las figuras 24, 25 y 26 muestran la densidad de estados total y parcial para los cálculos utilizando las aproximaciones GGA, GGA+U y mBJ. La energía de Fermi ( $E_f$ ) se ha colocado en el origen del eje de energía. Los gaps de energía obtenidos de la densidad de estados total son 0.83, 3.54 y 2.67 eV para GGA, GGA+U and mBJ, respectivamente. El cálculo con GGA+U proporciona la mejor aproximación al valor experimental (3.3 eV), mientras que el método mBJ genera un valor aceptable. Los estados disponibles por encima del nivel de Fermi se desplazan hacia arriba con GGA+U y mBJ ampliando el gap de energía. Para valores por debajo del nivel de Fermi la DOS calculada con GGA y mBJ son muy similares, mientras que con GGA+U los estados de energía se comprimen hacia el nivel de Fermi. Los estados desocupados en GGA+U y mBJ se desplazan hacia arriba proporcionando mayor similitud con el gap experimental.

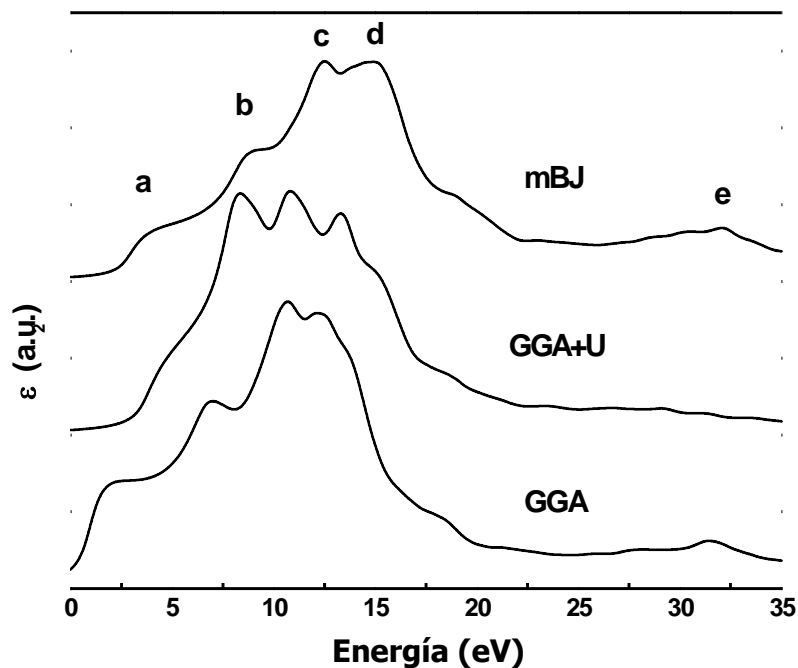


Figura 27.  $\epsilon_2$  calculada bajo las aproximaciones GGA, GGA+U y mBJ

La figura 27 muestra los cálculos *ab initio* de la parte imaginaria de la “función dieléctrica efectiva”,  $\epsilon_2$ . Los cálculos se llevaron a cabo utilizando las aproximaciones

GGA, GGA+U y mBJ, donde las curvas se suavizaron con una Lorentziana de 0.5 eV. De esta manera podemos identificar cinco picos bien definidos, los cuales se resumen en la tabla 2.

Potencial	a	B	C	D	E
GGA	2.2	7.0	10.7	12.1	31.4
GGA+U	-	8.4	10.8	13.3	-
mBJ	4.1	9.0	12.5	14.8	32.1

Si comparamos los resultados experimentales y teóricos de la tabla 1 y 2, podemos ver que los cálculos que se llevaron a cabo utilizando el potencial de Becke-Johnson modificado (mBJ) concuerdan con los resultados experimentales, hablando específicamente de las propiedades ópticas. A pesar de que la aproximación GGA+U da la mejor aproximación de la energía del gap, no reproduce los picos A y E, porque los estados ocupados son forzados a desplazarse hacia el nivel de Fermi.

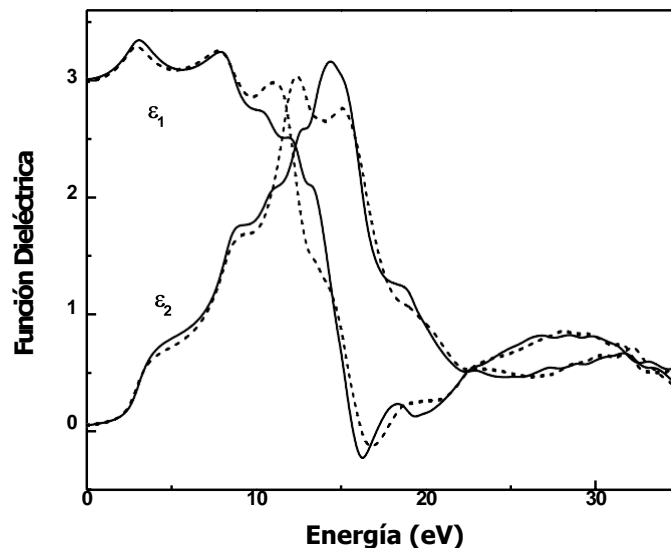


Figura 28. Parte real e imaginaria de la función dieléctrica para las direcciones [100] y [001]

---

La figura 28 muestra las partes real e imaginaria de la función dieléctrica  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  a lo largo de las direcciones de polarización [100] y [001], validando nuestra suposición referente a que se puede utilizar una función dieléctrica efectiva.

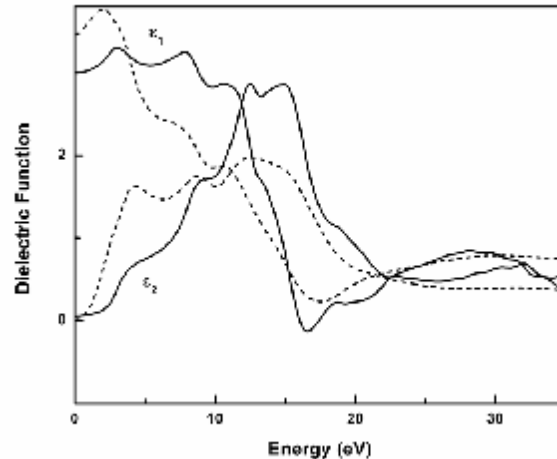


Figura 29. Comparación de la función dieléctrica experimental y calculada, la línea punteada corresponde al experimento y la sólida a los cálculos teóricos con mBJ

La figura 29 muestra los cálculos con el potencial mBJ y los resultados experimentales de EELS para partículas de 200 nm. Estos resultados concuerdan cualitativamente con los reportados por Zhang et al. (2006) para nanoalambres de ZnO

El origen del pico C, el cual disminuye conforme el tamaño de las partículas se hace más pequeño, puede ser identificado mediante el cálculo de la parte imaginaria parcial de la función dieléctrica, implementado en Wien2k. El cálculo consiste en utilizar un conjunto limitado de bandas de valencia y de conducción, entre las cuales ocurren las transiciones, formadas de todas las combinaciones posibles entre ellas, permitiendo obtener un valor parcial de  $\epsilon_2$  [48] (Launay et al., 2004; Gallegos-Orozco et al., 2008).

De esta manera podemos determinar la correspondencia entre la señal del pico c encontrada en los resultados ópticos y las bandas de energía, ésta señal proviene de las transiciones de la banda 21 a la banda 28, donde la banda 24 es la más alta ocupada. La banda 21 se localiza en un intervalo de energías de -3.0 a 0.35 eV,

---

mientras que la banda 28 se encuentra en la región de 10.11 a 14.86 eV. De la figura podemos identificar las dos regiones de energía que dan origen al pico c, esto bajo la aproximación mBJ. La banda 21 está compuesta principalmente por la hibridación de los estados ocupados de los estados 3d del Zn y los estados 2p del oxígeno, mientras que la banda 28 se forma a partir de la hibridación de los estados desocupados 4s del Zn, los 2p del O y en menor proporción de los estados 4p del Zn.

El pico e se origina de las transiciones de la banda 11 a la banda 43. La banda 11 se localiza en un rango de energía de -5.2 a -4.7 eV y está compuesta principalmente por la hibridación de los estados ocupados 2p del O y los estados 3d del Zn, mientras que la banda 43 se localiza en la región de 26.8 a 32.5 eV, la cual no se muestra en la figura, esta banda está conformada principalmente por los estados desocupados 4p del Zn.

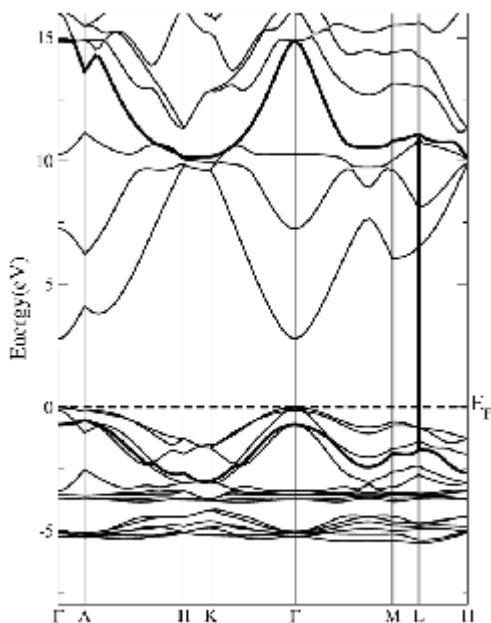


Figura 30. Estructura de bandas calculada con mBJ



---

La figura 30 muestra la estructura de bandas, calculada bajo la aproximación mBJ. En la gráfica observamos la transición de la banda 21 y 28 en el punto L la cual da origen a la señal del pico c.

Se ha reportado que la variación del gap de energía para nanopartículas de ZnO de hasta 10 nm de diámetro (Dong et al., 2004; Kuo-Feng et al., 2005) se incrementa a medida que el tamaño de partícula disminuye, lo cual indica que la banda de conducción se desplaza hacia energías mayores para partículas de menor tamaño. Por lo tanto, un corrimiento rígido de las bandas hacia energías menores conforme disminuye el tamaño de partícula no estaría de acuerdo con los resultados experimentales y que a su vez explique por qué los picos C y E en los resultados experimentales para e<sub>2</sub>, provenientes de las transiciones de las bandas de valencia a las bandas de conducción, se mueven hacia energías menores.

En lugar de lo anterior, proponemos un reacomodo de la banda de conducción el cual genera una fuerte hibridación de los estados desocupados a medida que el tamaño de partícula disminuye. El desplazamiento hacia energías menores de los picos C y E pueden ser atribuidos a una fuerte hibridación s-p.

#### **7.4 Clusters**

Los cálculos anteriores realizados con Wien2k, se llevaron a cabo para estructuras periódicas infinitas, mientras que los resultados experimentales se refieren a partículas de hasta 10 nm. Con este código, es imposible realizar cálculos ab initio de sistemas con varios miles de partículas. En su lugar, se calculó la estructura electrónica de sistemas de ZnO de tamaño muy pequeño, cuyo número de átomos no exceda de unos cientos.

Los cálculos numéricos se realizaron a partir de las siguientes estructuras:

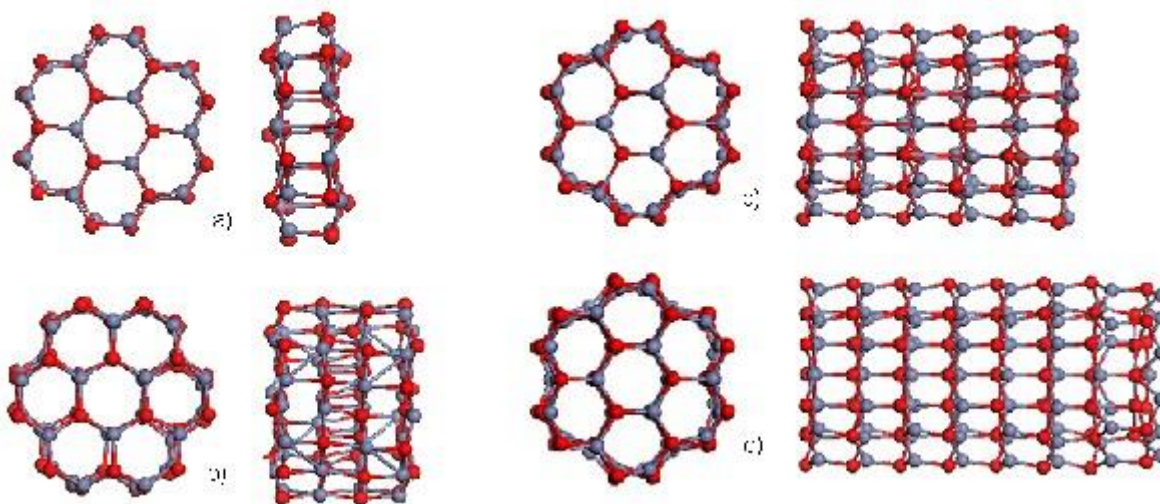


Figura 31. Nanocluster de 5Å de radio y 23Å a lo largo del eje “z”

#### 7.4.1 DOS

La figura 31 muestra la Densidad de Estados (DOS) para los clusters de 48 a 192 átomos en donde el nivel de Fermi se ubica en el cero de energía. Los niveles de energía por debajo de cero son estados ocupados y corresponden a la banda de valencia, mientras que los niveles de energía por encima del cero de energías son estados desocupados y corresponden a la banda de conducción.

Las principales contribuciones se localizan en la banda de valencia en el intervalo de -8 a -4 eV y como se observa lo mismo se presenta para los diferentes clusters.

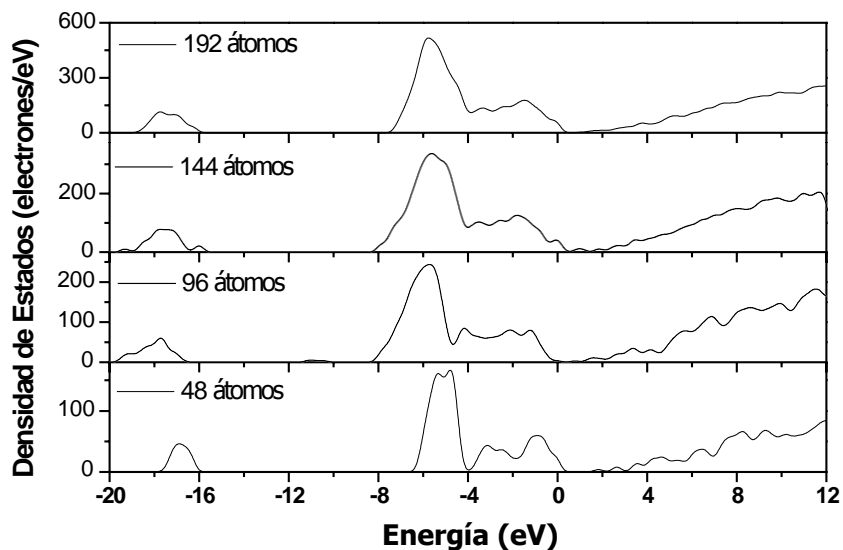


Figura 32. Cálculo de la Densidad de estados total para los diferentes nanoclusters.

La densidad de estados total (DOS) y la densidad de estados parcial (PDOS) del oxígeno y del zinc ubicados en la pared y en la parte interna del nanocluster para los clusters de diferentes tamaños se presentan en las figuras 12, 13 y 14.

Para el cluster de 48 átomos, la región de energía por debajo del nivel de Fermi, está formada principalmente por la contribución de los estados O-2s, O-2p y los estados Zn-3d de -17 a -15 eV y de -5 a 0 eV respectivamente. Por otro lado, la banda de conducción está dominada en su mayoría por los estados 5s y 4p del Zn, ubicados en el intervalo que va desde 5 hasta 15 eV, mientras que la contribución más importante del oxígeno está formada por los estados 2p, ésta se presenta de los 5 a los 7 eV como se puede observar en la figura 23.

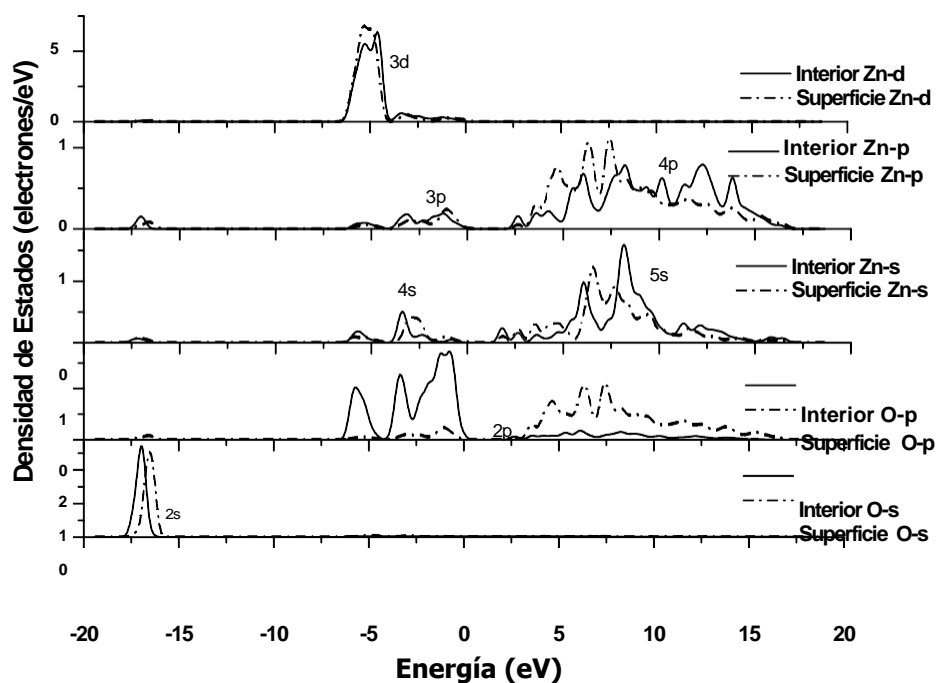


Figura 33 Densidad de estados total y parcial para el cluster de 48 átomos.

Para el cluster de 96 átomos las regiones por debajo del nivel de Fermi están formadas principalmente por los estados 2s y 2p del oxígeno, tanto internos como de la pared, ubicados a -17 eV y de -7 a 0 eV respectivamente. Además, se presenta una pequeña contribución de los estados 4s y 3p del Zn de -8 a -3 eV y una contribución importante de los estados 3d del Zn a -5 eV.

La banda de conducción está dominada por los estados 5s y 4p del Zn. La contribución de los estados O-2p de los átomos de pared ha sido forzada a la izquierda en el eje de energía, es decir, hacia la banda de valencia, esto puede deberse a la interacción atómica causada por el aumento del número de átomos en la estructura como puede observarse en la figura 33.

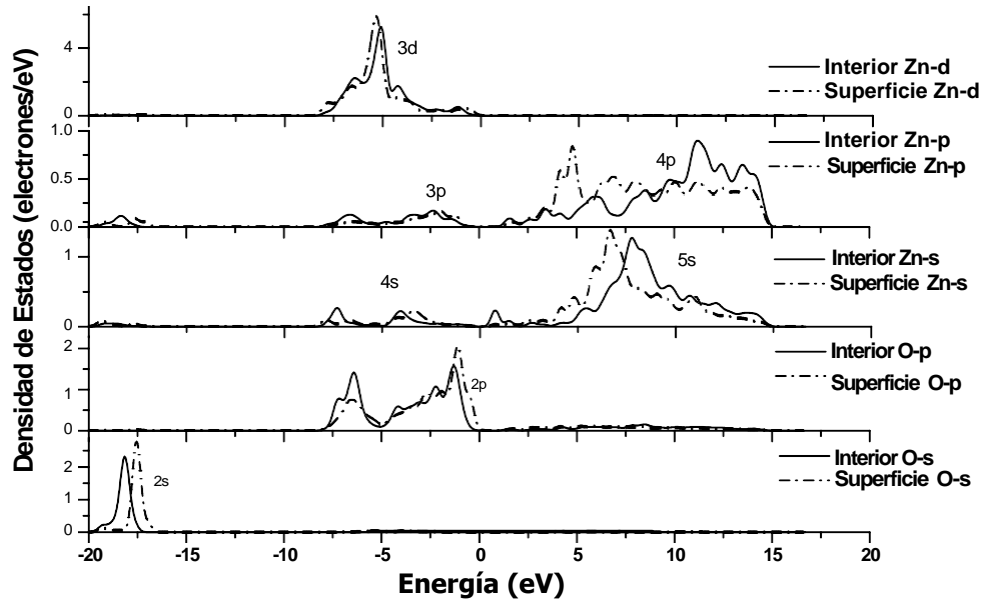


Figura 34. Densidad de estados total y parcial para el cluster de 96 átomos

La densidad de parcial de estados para el cluster de 192 átomos muestra un comportamiento similar al de la estructura de 96 átomos. Se presenta un ligero desplazamiento de los estados 2p del oxígeno hacia la banda de conducción, principalmente de los átomos de la pared de la nanoestructura, este fenómeno podría contribuir al carácter semimetálico de la estructura

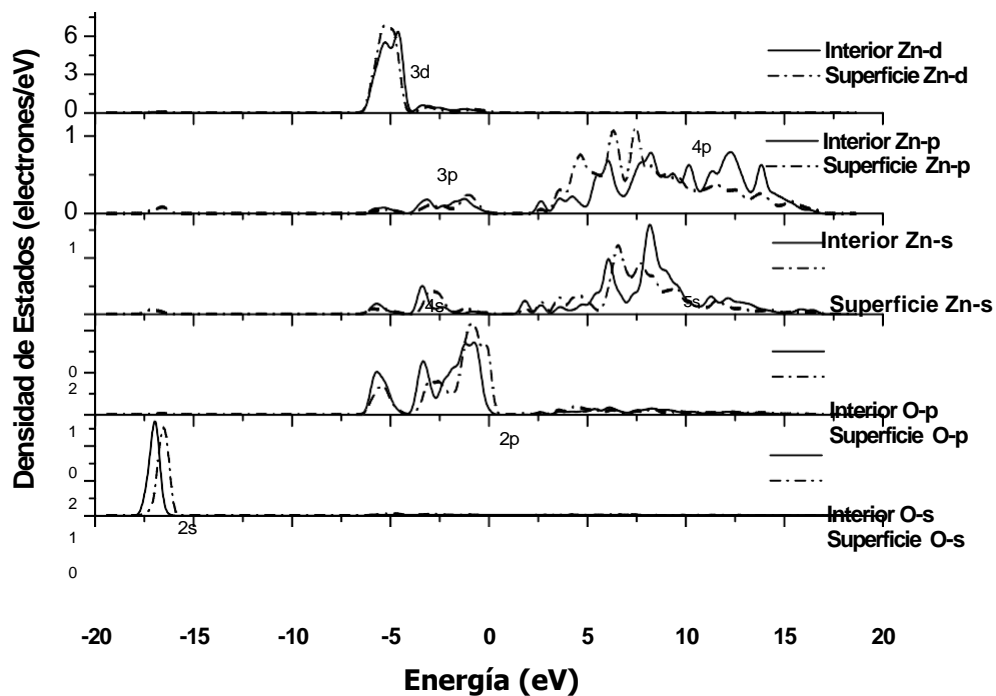


Figura 35. Densidad de estados total y parcial para el cluster de 192 átomos

Nombre	Tamaño (radio, longitud)	No. de átomos	Puntos k	Gap (eV)
Nanocelda 5Å	5 Å, 5 Å	48	50	0.545
Nanocelda 10Å	5 Å, 10 Å	96	25	0
Nanocelda 13Å	5 Å, 13 Å	120	20	0.185
Nanocelda 15Å	5 Å, 15 Å	144	16	0
Nanocelda 18Å	5 Å, 18 Å	168	14	0
Nanocelda 20 Å	5 Å, 20 Å	192	12	0
<b>Nanocelda 23 Å</b>	<b>5 Å, 23 Å</b>	<b>216</b>	<b>12</b>	<b>0</b>

En la tabla se muestra un resumen de los datos de las estructuras estudiadas. Como se puede observar, en cada uno de los clusters el radio de la estructura se mantuvo constante, el aumento de tamaño se llevó a cabo a lo largo del eje z, iniciando en 5 Å y concluyendo en 23 Å. En términos del número de átomos esto significa que la menor de las estructuras está formada por 48 átomos y la mayor consta de 216. Además se muestra el número de puntos k utilizados en cada caso para realizar el cálculo de la densidad de estados y su posterior resultado en términos del gap de cada estructura.

Para corroborar los resultados obtenidos de la densidad de estados aumentamos el número de puntos k, hasta un valor tal que el valor del gap ya no presentara ningún cambio durante los cálculos. Los resultados fueron los siguientes:

Nombre	Tamaño( radio, longitud)	No. de átomos	Puntos k	Gap (eV)
<b>Nanocelda 5Å</b>	<b>5 Å, 5 Å</b>	<b>48</b>	<b>196</b>	<b>0.190</b>
<b>Nanocelda 10Å</b>	5 Å, 10 Å	96	108	<b>0</b>
<b>Nanocelda 13Å</b>	<b>5 Å, 13 Å</b>	<b>120</b>	<b>108</b>	<b>0.185</b>
<b>Nanocelda 15Å</b>	5 Å, 15 Å	144	63	<b>0</b>
<b>Nanocelda 18Å</b>	5 Å, 18 Å	168	50	<b>0</b>
<b>Nanocelda 20 Å</b>	5 Å, 20 Å	192	40	<b>0</b>
<b>Nanocelda 23 Å</b>	<b>5 Å, 23 Å</b>	<b>216</b>	<b>30</b>	<b>0</b>

El comportamiento oscilatorio del gap con respecto al tamaño de partícula ha sido observado en diferentes sistemas, desde clusters de metales alcalinos hasta metales de transición. En general para clusters pequeños de apenas unos cuantos átomos el gap varía desde unas décimas de electronvolts hasta 1 ó 2 eV y a partir de cierto tamaño se da la transición no metal-metal. En el caso del ZnO la oscilación no es tan marcada y la transición semiconductor-conductor se presenta a partir del cluster de 144 átomos.

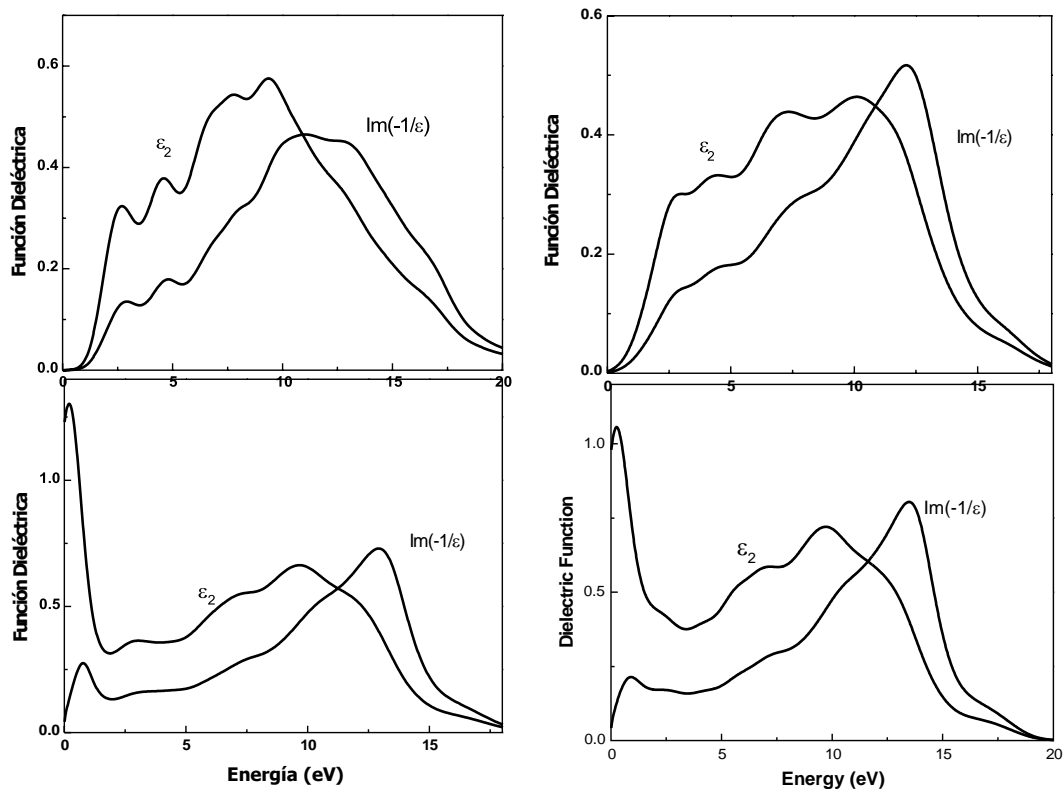


Figura 36. Función de pérdida de energía calculada para los diferentes clusters de ZnO

No. de átomos	$E_P$ (eV)
48	11.0
96	12.2
144	12.9
192	13.5
Bulk	19.6



---

## 8. Conclusiones

En este trabajo se determinaron los cambios en la estructura electrónica de ZnO, cuando su tamaño se reduce a la escala nanométrica. El estudio se llevó a cabo tanto experimental como teóricamente

De la comparación de los resultados teóricos y experimentales pudimos determinar transiciones interbanda importantes para el estudio de la estructura electrónica. Uno de ellos, el pico C, proviene de una transición de los estados desocupados 3d del Zn y los estados 2p del oxígeno a los estados ocupados desocupados 4s del Zn, los 2p del O y en menor proporción de los estados 4p del Zn. El siguiente es el pico e, el cual se origina de una transición de la hibridación de los estados ocupados 2p del O y los estados 3d del Zn a los estados desocupados 4p del Zn.

De la región de altas energías observamos cambios importantes sin embargo en este trabajo nos enfocamos en bajas energías por lo que estos resultados representan un área de oportunidad para trabajos futuros

De los cálculos teóricos para un cristal infinito GGA+U es la aproximación que mejor reproduce el gap experimental, sin embargo reproduce las propiedades ópticas medianamente bien.

mBJ reproduce el gap de energía de manera aceptable y es el que mejor describe las propiedades ópticas.

GGA subestima el gap de energía pero reproduce bien las propiedades ópticas.

La DOS de los clusters muestran diferencias para los átomos ubicados en la pared del cluster y aquellos dentro del mismo, además de mostrar cambios en el gap de energía, sin embargo sabemos que éste se subestima por lo que no podemos establecerlo con exactitud.

Al analizar la función de pérdida de energía calculada podemos observar que mientras el tamaño del cluster va aumentando también lo hace la energía del plasmón de manera tal que tiende al valor de una muestra micrométrica.

---

## 9. Referencias

---

- [1] Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique. Navendu Goswami, DharendraKumarSharma
- [2 ] Ab initio study on preferred growth of ZnO. Po-Liang Liu<sup>†</sup> and Yu-Jin Siao
- [3] Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G. L. J. Appl. Phys., 25, 676 (1954)
- [4] Raynolds, D.C., Leies, G., Antes L.L., Marburger, R. E., Phys. Rev., 96,333 (1954)
- [5 ] E. H. Kisi, M. M. Elcombe, Acta Cryst. C45 (1989) 1867.
- [6] G.S Kino, R.S. Wagner. J. Appl. Phys. 44 (1973) 1480.
- [7] C. R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback. H. Shen. J. Appl. Phys. 85 (1999) 2595.
- [8] K.L. Chopra, S. Mayor, D.K. Pandya. Thin Solid Films 102 (1983).
- [9] K. S. Weissenrieder, J. Muller, Thin Solid Films 300 (1997) 30.
- [10] J.B. Webb, D.F. Williams, M. Buchanan, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 640.
- [11] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori. N. Ogawa, Thin Solid Films 246 (1994) 86.
- [12] L.Stolt , J. Hedström, M. Ruc, J. Kessler, K.O. Velthaus, H. W. Shock, Appl. Phys. Lett. 62 (1993).
- [13] A.I. Oliva, O. Solís-Canto, R. Castro-Rodríguez, P. Quintana. (2001). "Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques". Thin Solid Films 391, 28-35.
- [14] W. Zhang, S.H. Brongersma, O. Richard, B. Btjjs, R. Palmans L. Froyen, K. Maex. (2004). "Microstructure and resistivity characterization of AuCu I superlattice formed in Cu/Au thin films". J. Vac. Sci. Technol. B, 22, 2715

---

[15] Fundamental Properties of Nanocrystalline Materials. Tetsuo Soga. Department of Environmental Technology and Urban Planning. Nagoya Institute of Technology Gokisocho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

[16] Charles P. Poole Jr. Frank J. Owens. Introduction to Nanotechnology. Wiley-Interscience. 2003

[17] J. P. McKelvey. Física del Estado Sólido y de Semiconductores. Edit. Limusa. Novena Edición.

[18] Hummel Rolf E.. Electronic Properties of Materials. Edit Springer. Tercera Edición. 2001. ISBN 0-387-95144-X

[19] Askeland, Donald R. Pradeep P. Phulé. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Edit Thomson. Cuarta Edición. 2004. ISBN 970-686-361-3

[20] Berguer, Lev I. Semiconductor Materials. CRC Press. 1997. ISBN 0-8493-8912-7

[21] Principles of Semiconductor Devices. Copyright to all material in the directory <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/> and all its subdirectories is owned by Bart Van Zeghbroeck.

[22] Leigh, B. W., Devices for optoelectronics. Marcel Dekker, Inc. 1996. ISBN 0-8247-9432-X

[23] Soga, T. Nanostructured materials for solar energy conversion. Elsevier. 2006. ISBN-13: 978-0-444-52844-5 ISBN-10: 0-444-52844-X. [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)

[24] Apuntes para el curso de Microscopia Electrónica Francisco Paraguay. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2006

---

[25] David B. Williams, C. Barry Carter Klumer. Transmission Electron Microscopy, Spectrometry IV Academic Publishers (Tomo IV).

[26] R. F. Egerton. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. Plenum Press New York and London.

[27] P.L Potapov, S.E Kulkova, D. Shryvers and J. Verbeeck. (2001). Structural and chemical effects on EELS L<sub>3,2</sub> ionization edges in Ni Based intermetallic compounds, Physical Review B, Volume 64, 184110

[28] Fernandez, J.C. Sanchez, A. Caballero, Characterization of nanophase Al-oxide – Al powder by electron energy loss spectroscopy. 1998 The Royal Microscopical Society Journal Microscopy

[29] Ritchie R. H. , Plasmon losses by fast electrons in thin films, Phys. Rev., 106, 874-881, 1957

[30] Kittel Charles, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and sons, 1976

[31] Raether Heins, Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1980

[32] Daniels J. ,Festenberg C.V., Raether H. and Zeppenfeld K., Optical Constants of Solids by Electron Spectroscopy, Springer Track in Modern Physics. Springer-Verlag New York. 1970

[33] J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. Christopher. Edit Wiley. 2002

[34] David Young. Wiley-Interscience Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems. 2001.

- 
- 
- [35] James B. Foresman, Aileen Frisch. Exploring chemistry with Electronic Structure Methods Gaussian, Inc. Pittsburg, PA. Second Edition. 1996
- [36] Apuntes para el curso de Teoría de Funcionales de la Densidad, Francisco Espinosa Magaña. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2007
- [37] Stephen Gasiorowicz, Quantum Physics, Wiley International, 1974
- [38] Errol Lewars. Kluwer. Computacional Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Academic Publishers. 2003.
- [39] Flores Holguín Norma Rosario, Simulación computacional de Antiparasitarios Basados en el Anillo Tiadiazólico, Tesis Doctoral. 2007
- [40] Richard M. Martin. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press. 2004
- [41] Frank Jensen. Introduction to Computacional Chemistry. John Wiley and Sons. 1999
- [42] <http://www.shodor.org/chemviz/basis/students/introduction.html>
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. User's Guide, WIEN2k 13.1 (Release 06/26/2013) Vienna University of Technology Inst. of Physical and Theoretical Chemistry
- [44] (Craciun et al., 1994)
- [45] Blaha et al., 2001; Blaha et al., 1990

---

---

[46]Tran and Blaha, 2009

[47]Ambrosch et al., 2006

[48]Launay et al., 2004; Gallegos-Orozco et al., 2008