

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

TESIS DOCTORAL

---

**INFLUENCIA DE LA DIMENSIONALIDAD EN LAS  
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ELECTRÓNICAS DE NANOMATERIALES  
SEMICONDUCTORES: PUNTOS CUÁNTICOS,  
NANOHILOS Y NANOTUBOS**

---

Lucas Vázquez Besteiro

Santiago de Compostela, mayo de 2014

**D. Luis Javier Gallego del Hoyo**, Catedrático del Departamento de Física de la Materia Condensada, y **D. Manuel María González Alemany**, Profesor Titular del mismo Departamento de la Universidad de Santiago de Compostela,

INFORMAN:

Que el trabajo titulado *Influencia de la dimensionalidad en las propiedades estructurales y electrónicas de nanomateriales semiconductores: puntos cuánticos, nanohilos y nanotubos* ha sido realizado bajo su dirección por **D. Lucas Vázquez Besteiro** en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Santiago de Compostela, y constituye la memoria para optar al grado de Doctor en Física.

Santiago de Compostela, mayo de 2014.

Manuel María González Alemany

Luis Javier Gallego del Hoyo

# *Agradecimientos*

Querría hacer constar mi agradecimiento a los profesores Manuel María González Alemany y Luis Javier Gallego del Hoyo, directores de esta tesis, por la orientación y ayuda prestadas durante estos años.

Hay aquí también un espacio, como lo habrá siempre en mi vida, para Jaime y Luis, magníficos compañeros.

Declaro finalmente una deuda impagable hacia mi familia, de la que siempre he recibido un apoyo inquebrantable.

*A mi familia*

# Índice general

Agradecimientos	III
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	XV
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Perspectiva general . . . . .	1
1.2. Confinamiento cuántico . . . . .	2
1.3. Aplicaciones . . . . .	7
1.4. Centros DX . . . . .	8
1.5. Contenido de la tesis . . . . .	11
<b>2. Método</b>	<b>13</b>
2.1. Consideraciones generales . . . . .	13
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	14
2.3. Teoría del funcional de densidad . . . . .	15
2.3.1. Formulación de Hohenberg-Kohn-Sham . . . . .	15
2.3.2. Aproximación de Densidad Local . . . . .	19
2.3.3. Pseudopotenciales . . . . .	20
2.4. Métodos en el espacio real . . . . .	24
2.5. Código PARSEC . . . . .	25
2.5.1. Discretización del problema . . . . .	27
2.5.2. Fuerzas cuánticas y relajación . . . . .	30
<b>3. Eficiencia del dopado negativo en nanocristales de semiconductores III-V con estructura de blenda de zinc</b>	<b>33</b>
3.1. Introducción . . . . .	33
3.1.1. Motivación . . . . .	33
3.1.2. Sistema . . . . .	35
3.2. Energía de formación . . . . .	35
3.3. Puntos cuánticos dopados con silicio . . . . .	37
3.3.1. Estructura . . . . .	38

3.3.2. Estructura electrónica . . . . .	40
3.4. Puntos cuánticos dopados con selenio . . . . .	41
3.4.1. Estructura . . . . .	42
3.4.2. Estructura electrónica . . . . .	42
<b>4. Eficiencia del dopado negativo en nanohilos de semiconductores III-V con estructura de blenda de zinc</b>	<b>43</b>
4.1. Introducción . . . . .	43
4.1.1. Motivación . . . . .	43
4.1.2. Sistema . . . . .	44
4.2. Energía de formación . . . . .	46
4.3. Centros DX . . . . .	48
4.3.1. Nanohilos dopados con silicio . . . . .	49
4.3.2. Nanohilos dopados con selenio . . . . .	53
4.4. Cálculos bajo la aproximación GW . . . . .	56
<b>5. Formación de centros DX en nanohilos de semiconductores III-V con estructura de wurtzita</b>	<b>59</b>
5.1. Introducción . . . . .	59
5.1.1. Motivación . . . . .	59
5.1.2. Sistema . . . . .	61
5.2. Bandas . . . . .	63
5.3. Centros DX . . . . .	63
5.3.1. Nanohilos dopados con silicio . . . . .	65
5.3.2. Nanohilos dopados con oxígeno . . . . .	71
<b>6. Propiedades estructurales y electrónicas de nanotubos de InP con estructura de blenda de zinc</b>	<b>77</b>
6.1. Introducción . . . . .	77
6.1.1. Motivación . . . . .	77
6.1.2. Sistema . . . . .	78
6.2. Estructura . . . . .	81
6.3. Estructura electrónica . . . . .	85
6.4. Orbitales electrónicos . . . . .	93
<b>7. Conclusiones</b>	<b>103</b>
7.1. QDs de InP con estructura de blenda de zinc . . . . .	103
7.2. NWs de InP con estructura de blenda de zinc . . . . .	104
7.3. NWs de GaN con estructura de wurtzita . . . . .	106
7.4. NTs de InP con estructura de blenda de zinc . . . . .	107

# Índice de figuras

1.1.	Representación de un QD esférico de InP con estructura de blenda de zinc de 2.4 nm de diámetro. La extensión de las funciones de onda de electrones, huecos y excitones queda limitada a la extensión material de la nanoestructura. . . . .	3
1.2.	Representación de un fragmento de NW de InP con estructura de blenda de zinc extendiéndose en la dirección cristalina $\langle 1, 1, 1 \rangle$ . El panel izquierdo muestra una visión lateral del fragmento de la estructura mientras que en el derecho se aprecia la sección de ésta. . .	3
1.3.	El <i>band gap</i> crece con el confinamiento cuántico debido a que se limita la extensión de la función de onda de los portadores de las nubes electrónicas del sólido. Un sistema extendido en las tres dimensiones (panel izquierdo) está bien descrito por el modelo de bandas, que crea un continuo de niveles de energía roto sólo por el <i>band gap</i> . En cambio, confinando una o dos dimensiones (panel medio), sólo se exhibe un comportamiento de banda en las dimensiones periódicas restantes, y convive con una discretización energética en las dimensiones confinadas, además de una progresiva separación entre niveles debido a la progresiva repulsión coulombiana al reducirse el tamaño de la estructura. Para un sistema confinado en las tres dimensiones (panel derecho) los niveles electrónicos están completamente discretizados. . . . .	6
1.4.	Entorno de una impureza sustituciones en InP:Si en su configuración tetragonal habitual (panel izquierdo) y habiendo sufrido una dislocación asociada con un defecto de tipo DX (panel derecho). . .	10
1.5.	Junto con una consecuencia general del confinamiento cuántico, que es el incremento de el <i>band gap</i> , sucede además que el estado electrónico asociado con la dislocación iónica se hunde más en la banda de energías prohibidas (panel izquierdo). La diferencia energética entre este estado electrónico y el asociado al donante en la configuración no dislocada tiene por consecuencia que esta última configuración adquiera un carácter metaestable. Si esta diferencia energética es suficientemente grande como para compensar el costo energético de la dislocación, que se expresa en términos de una coordenada generalizada $Q$ , esta configuración será estable (panel derecho). Este modelo da cuenta de la diferencia energética entre la excitación óptica y térmica de los centros DX. . . . .	11

- 2.1. Escalado de la eficiencia computacional del código PARSEC ante paralelización para un problema tipo. Al reducir la comunicación entre procesadores, aumentar su número permite acercarse a una división ideal del problema en partes iguales sin que esto conlleve un incremento importante de latencia debida a dependencias cruzadas. 30
- 3.1. Densidad de carga asociada al estado donante introducido en el nanocrystal de InP de diámetro 1.50 nm, dopado negativamente con  $\text{Si}_{\text{In}}$  (panel izquierdo) y con  $\text{Se}_{\text{P}}$  (panel derecho). Los símbolos rojos y negros representan átomos de In y P, respectivamente. La densidad de carga se representa al 30 % de su valor máximo. . . . . 36
- 3.2. Energías de formación relativas a las del cristal para las impurezas  $\text{Si}_{\text{In}}$  (círculos) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (cuadrados) introducidas en los QD de InP. . . 38
- 3.3. Diagramas de configuración de QDs de InP con impurezas  $\text{Si}_{\text{In}}$  (panel izquierdo) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (panel derecho) cargadas negativamente. . . . . 39
- 3.4. Centros DX correspondientes a nanocristales de InP de 1.50 nm de diámetro, dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$  (panel izquierdo) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (panel derecho). Se muestra también la densidad de carga asociada con el autoestado que ocupa el par electrónico de mayor energía en el estado fundamental. Los símbolos rojos y negros representan los átomos de In y P, respectivamente. La densidad de carga se representa al 30 % de su valor máximo. . . . . 39
- 3.5. Estructura electrónica de los nanocristales de InP con diámetro de 1.50 nm cargados negativamente, dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$  (panel izquierdo) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (panel derecho). Las flechas representan el estado de la impureza que está ocupado por el par electrónico de mayor energía y los números entre paréntesis sus caracteres orbitales proyectados ( $s/p$ ). Las líneas discontinuas se corresponden con los niveles de energía de los estados HOMO y LUMO del nanocrystal no dopado, que son usadas como referencia. . . . . 41
- 4.1. Densidad de carga asociada al estado donante introducido en el NW de InP con diámetro de 0.94 nm al dopar con  $\text{Si}_{\text{In}}$  (izquierda) y con  $\text{Se}_{\text{P}}$  (derecha). Los símbolos negros y rojos representan iones de In y P, respectivamente. La densidad de carga se muestra al 40 % de su valor máximo. . . . . 46

- 4.2. Los triángulos representan las energías de formación en los NWs de InP, relativas a las encontradas en el cristal, de las impurezas  $\text{Si}_{\text{In}}$  (azul) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (verde) introducidas, en relación al diámetro de las estructuras. Los círculos se corresponden con las energías de formación relativas de las impurezas  $\text{Si}_{\text{In}}$  (negro) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (rojo) al ser introducidas en nanocristales esféricos de InP, proveniente de los resultados presentados en el tercer capítulo de esta memoria. En todos los casos se observa un crecimiento monótono de la energía de formación relativa con el aumento del confinamiento cuántico. La menor dimensionalidad de los QDs con respecto a los NWs conlleva además que, para un diámetro dado, la energía de formación relativa de las impurezas sea mayor en los primeros, confinados en las tres dimensiones. . . . . 47
- 4.3. Diagramas de configuración para los NWs de InP dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$  y cargados negativamente, para deformación axial y radial. A efectos comparativos, se incluyen los resultados obtenidos en la deformación en un nanocristal con un diámetro semejante al del mayor NW considerado (triángulos rojos). . . . . 50
- 4.4. Configuración de centro DX para el NW de InP de 0.94 nm de diámetro dopado con  $\text{Si}_{\text{In}}$ , obtenido a partir de deformación axial y radial. Se muestra también la densidad de carga asociada al autoestado que hospeda al par electrónico de mayor energía. La densidad de carga se muestra al 40 % de su valor máximo. Los símbolos negros y rojos representan iones de In y P, respectivamente. . . . . 51
- 4.5. Estructura electrónica de los NWs de InP con diámetro de 0.94 nm, dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$  y cargados negativamente, bajo deformación axial y radial. Las flechas señalan la doble ocupación del estado de la impureza, y los números entre paréntesis muestran su carácter orbital proyectado ( $s/p$ ). Las líneas discontinuas, empleadas como referencia, se corresponden con los límites de las bandas de conducción y de valencia para el NW puro. . . . . 52
- 4.6. Diagramas de configuración para los NWs de InP dopados con  $\text{Se}_{\text{P}}$  y cargados negativamente, para deformación axial y radial. A efectos comparativos, se incluyen los resultados obtenidos en la deformación en un nanocristal con un diámetro semejante al del mayor NW considerado (triángulos rojos). La línea punteada indica que la curva de energía se obtuvo a través de un único proceso de minimización, en lugar de emplear valores fijos de  $Q$  (círculos) como en el resto de las curvas. Se procede así debido a la ausencia de un mínimo local correspondiente al centro DX. . . . . 54
- 4.7. Configuración de centro DX para el NW de InP de 0.94 nm de diámetro dopado con  $\text{Se}_{\text{P}}$ , obtenido a partir de deformación axial y radial. Se muestra también la densidad de carga asociada al autoestado que hospeda al par electrónico de mayor energía. La densidad de carga se muestra al 40 % de su valor máximo. Los símbolos negros y rojos representan átomos de In y P, respectivamente. . . . . 55

- 4.8. Estructura electrónica de los NWs de InP con diámetro de 0.94 nm, dopados con  $\text{Se}_P$  y cargados negativamente, bajo deformación axial y radial. Las flechas señalan la doble ocupación del estado de la impureza, y los números entre paréntesis muestran su carácter orbital proyectado ( $s/p$ ). Las líneas discontinuas, empleadas como referencia, se corresponden con los límites de las bandas de conducción y de valencia para el NW puro. . . . . 56
- 4.9. Niveles de energía de los estados electrónicos en torno al *band gap* para el NW con 0.94 nm de diámetro, dopado con  $\text{Si}_{\text{In}}$  y cargado negativamente. Se comparan los resultados obtenidos mediante la aproximación LDA con las que resultan del método GW. En cada uno de los casos se muestran las energías del VBM, CBM y estado dopante para las configuraciones no deformada ( $T_d$ ) y de centro DX formado por el desplazamiento de la impureza a lo largo de la dirección axial. Todos los datos están referidos al nivel de Fermi, que se toma como origen de energías. . . . . 58
- 5.1. NWs de GaN con estructura de wurtzita y diámetro de 0.74 nm. Se muestran los orbitales de los estados VBM (izquierda) y CBM (derecha). En ambos casos las isosuperficies se corresponden con el 20% del valor máximo de sus densidades de carga. . . . . 62
- 5.2. Comparación de un muestreo de las direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin para el cristal de GaN y para el NW de GaN con un diámetro de 0.74 nm. El confinamiento cuántico amplía el *band gap* y reduce la curvatura de las bandas, que además se acumulan para dar cabida a todos los estados electrónicos. En ambos paneles se emplea como origen de energías el autovalor del VBM. . . . . 64
- 5.3. Sobre la referencia de la energía total del sistema con  $\text{Si}_{\text{Ga}}^-$  no deformado, que marca el origen, se indican las energías totales para los distintos candidatos a centro DX estudiados. Se indican con un círculo sólido aquellas configuraciones que presentan un mínimo local y son, por tanto, al menos metaestables. La energía total para  $\gamma_{\text{Si}}\text{-BB}$  es la obtenida en la configuración representada en la Fig. 5.5(b), pero ésta evoluciona hasta la estructura de wurtzita ordinaria. 66
- 5.4. Niveles de energía para el VBM, el estado asociado a la impureza y el CBM en cada una de las configuraciones consideradas. Las líneas discontinuas indican los valores para la configuración  $\text{O}_{\text{N}}^-$  no deformada y sirven como referencia. Tengamos en cuenta que, en ésta, nuestros resultados sitúan al estado de la impureza por encima del CBM. Entre paréntesis se indica la proporción entre los caracteres orbitales  $s$  y  $p$  en los estados asociados a la impureza en cada configuración, incluyendo la de referencia. Se omite la proyección con carácter  $d$ . En general, la proporción entre carácter  $s$  y  $p$  marca la posición relativa en el *band gap*. . . . . 67

- 5.5. De izquierda a derecha y de arriba a abajo se muestran las configuraciones atómicas para el sistema dopado correspondientes a la estructura no deformada, al movimiento axial de la impureza cationica, al movimiento axial de un N primer vecino de la impureza y al desplazamiento radial de la impureza. En todo caso se incluyen los orbitales de los estado electrónicos que introduce la impureza dopante. Las isosuperficies de la densidad de carga electrónica representan el 20 % de sus valores máximos. Salvo la configuración  $\gamma_{\text{Si-BB}}$ , todas representan un mínimo local en la energía total del sistema. . . . . 69
- 5.6. Sobre la referencia de la energía total del sistema con  $\text{O}_{\text{N}}^-$  no deformado, que marca el origen, se indican las energías totales para los distintos candidatos a centro DX estudiados. Se indican con un círculo sólido aquellas configuraciones que presentan un mínimo local y son, por tanto, al menos metaestables. En este caso, sin embargo, constituyen configuraciones más estables que la de referencia. La energía total para  $\gamma_{\text{Ga-BB}}$  es la obtenida en la configuración representada en la Fig. 5.8(c), pero ésta evoluciona hasta la estructura ordinaria de wurtzita. . . . . 72
- 5.7. Niveles de energía para el VBM, el estado asociado a la impureza y el CBM en cada una de las configuraciones consideradas. Las líneas discontinuas indican los valores para la configuración  $\text{O}_{\text{N}}^-$  no deformada y sirven como referencia. Entre paréntesis se indica la proporción entre los caracteres orbitales  $s$  y  $p$  en los estados asociados a la impureza para cada configuración, incluyendo la de referencia. Se omite la proyección con carácter  $d$ . En general, la proporción entre carácter  $s$  y  $p$  marca la posición relativa en el *band gap*. . . . . 73
- 5.8. De izquierda a derecha y de arriba a abajo se muestran las configuraciones atómicas para el sistema dopado correspondientes a la estructura no deformada, al movimiento axial de la impureza en posición aniónica, al movimiento axial de un Ga primer vecino de la impureza y al desplazamiento radial de la impureza. En todo caso se incluyen los orbitales de los estado electrónicos que introduce la impureza dopante. Las isosuperficies de la densidad de carga electrónica representan el 20 % de sus valores máximos. Salvo la configuración  $\gamma_{\text{Ga-BB}}$ , todas representan un mínimo local en la energía total del sistema. . . . . 74
- 5.9. Configuración atómica para la estructura CCB de centro DX. Se incluye la distribución del estado de la impureza, concentrado aquí en torno a ella. Se muestra su isosuperficie de densidad de carga electrónica al 20 % de sus valor máximo. Esta configuración no es estable, evolucionando hasta estabilizarse en  $\alpha_{\text{O-BB}}$  (Fig. 5.8(d)). . . . . 75

- 6.1. Vista en sección de los NTs estudiados, indicando la nomenclatura abreviada empleada en el texto. Se incluye como referencia la estructura del NW con 2.35 nm de diámetro, tanto desde una perspectiva axial como perpendicular al eje. En todos los casos se muestran las posiciones iónicas previas al proceso de relajación, siguiendo la estructura regular de blenda de zinc. Los NWs y NTs se han construido con su dirección periódica a lo largo de la dirección cristalina  $\langle 111 \rangle$ . Se representan en rojo a los iones de P y en gris a los iones de In. . . . . 80
- 6.2. Diferencia entre la energía de cohesión por átomo de los NTs y la del NW con un mismo diámetro externo, en función de la proporción entre el número de átomos con coordinación tres y el número total de átomos del NT. Los datos obtenidos para todas las estructuras siguen una misma tendencia, marcadamente lineal, con lo que podemos concluir que en este rango de tamaños la reducción en la energía de cohesión puede modelarse adecuadamente a través de esta variable. . . . . 83
- 6.3. Vistas en sección del NT de 1.88 nm de diámetro, cuya estructura se diferencia del NW con ese diámetro tan sólo en dos átomos por supercelda. El código de colores es el usual, con In en gris y P en rojo, pero se han diferenciado los iones que han perdido un primer vecino con versiones más claras de estos colores. Las dos figuras muestran el mismo sistema desde perspectivas opuestas para presentar en primer plano a los In (izquierda) o los P (derecha) desplazados. Se puede observar cómo los In que han perdido un enlace se ven desplazados hacia la estructura, mientras que los P con un enlace lo hacen hacia la cavidad. . . . . 84
- 6.4. Desplazamientos de los átomos con coordinación tres en la superficie interior del NT relajado con respecto a las posiciones equivalentes en el NW. Se presentan los datos en función de la proporción de átomos con un vecino menos con respecto al total. Dado que los NTs poseen más de un átomo desplazado de cada elemento, los valores presentados son las medias por elemento. La tendencia es diferente para cada elemento, desplazándose en todo caso una mayor distancia los iones de In. Sin embargo, este desplazamiento es facilitado por el relativamente pequeño movimiento de los iones de P. Conjuntamente, estos comportamientos configuran un patrón rugoso en la superficie interior de los NTs (Fig. 6.5). . . . . 86
- 6.5. Estructura relajada del NT A3. Se aprecia cómo los átomos de P internos que han perdido un vecino se desplazan hacia la cavidad interna y hacia uno de los vértices del hexágono interno, permitiendo a los de In que han perdido un vecino internarse más en la estructura. La configuración que alcanzan ambos se acerca a la de una hibridación  $sp^2$ , con el tres iones de P enlazando con un ión de In, y con los cuatro cerca de estar en un mismo plano. Esto cambia la forma de la superficie interna del NT, introduciendo una cierta rugosidad al replicarse la deformación de la supercelda. . . . . 87

- 6.6. Muestreos de la celda de Brillouin unidimensional en torno a la banda de energías prohibidas. De izquierda a derecha, muestreo para el NW de 1.88 nm de diámetro y los NTs A1, A2 y A3, en orden creciente de tamaño de la cavidad interna. Las energías de los autoestados se muestran en eV y el cero de energías se sitúa en el autovalor del VBM. . . . . 88
- 6.7. Muestreos de la celda de Brillouin unidimensional en torno a la banda de energías prohibidas. De izquierda a derecha, muestreo para el NW de 2.35 nm de diámetro y los NTs B1, B2, B3 y B4, en orden creciente de tamaño de la cavidad interna. Las energías de los autoestados se muestran en eV y el cero de energías se sitúa en el autovalor del VBM. . . . . 89
- 6.8. Energías mínimas para la transición electrónica a la banda de conducción, expresada en función de la proporción de átomos con un vecino menos en el interior del NT con respecto al total. En las estructuras en las que se presentan dos valores, los símbolos huecos indican la diferencia estricta de energía entre HOMO y LUMO, mientras que los símbolos sólidos indican la diferencia de energía entre HOMO y el extremo de la primera banda desocupada y al mismo tiempo extendida en energías. Se establece esta diferenciación porque al realizar la transición de NW a NT se introducen estados no extendidos en la banda de energías prohibidas, que se encuentran alejados del resto de las bandas de valencia y conducción. Se observa una tendencia global decreciente del *band gap* con respecto al tamaño del hueco interior. . . . . 93
- 6.9. Orbitales asociados a los estados limítrofes con la banda de energías prohibidas para el NW de 2.35 nm de diámetro. Los últimos estados ocupados presentan un carácter orbital de tipo *p* y se orientan a lo largo del eje de crecimiento, mientras que los primeros desocupados se orientan de una forma más cercana a ser radial y presentan un carácter orbital dominante *s*. En ambos casos se encuentran centrados en el eje de la estructura y están extendidos espacialmente. . . . 95
- 6.10. Evolución con el tamaño de la cavidad interna del estado que en cada estructura se corresponde en propiedades con el VBM del NW. Al horadar la estructura, el estado cambia su orientación, pasando de ser axial a orientarse de forma radial y pronto se localiza en torno a un número menor de átomos y va reduciendo su la región espacial que ocupa. Además, ésta se restringe progresivamente a tres de los seis vértices del hexágono interno. Este comportamiento es representativo de otros estados ocupados, que se concentran en las mismas posiciones. . . . . 97

- 6.11. Evolución con el tamaño de la cavidad interna del estado que en cada estructura se corresponde en propiedades con el CBM del NW. Al horadar la estructura, el estado pronto se localiza en torno a un número menor de átomos y va reduciendo su la región espacial que ocupa. Además, ésta se restringe progresivamente a tres de los seis vértices del hexágono interno. Este comportamiento es representativo de otros estados desocupados, que se concentran en las mismas posiciones. . . . . 98
- 6.12. Extensión espacial del último estado ocupado (HOMO) en cada NT. Este estado está muy localizado espacialmente, con su función de onda concentrada alrededor de unos pocos átomos, lo que contrasta con el más extendido VBM del NW. La orientación y carácter específico del estado varía apreciablemente entre las estructuras. . . 99
- 6.13. Extensión espacial del primer estado desocupado (LUMO) en cada NT. En todo caso se encuentra muy localizado espacialmente, con su función de onda concentrada principalmente alrededor de tres átomos, lo que contrasta con el CBM del NW, que estaba extendido por toda la estructura. Con el incremento de la cavidad interna el estado mantiene su orientación radial, aunque su carácter orbital varíe ligeramente entre las estructuras. . . . . 100
- 6.14. Extensión espacial de los estados HOMO y LUMO de los NTs estructuras con diámetro externo de 2.35 nm desde una perspectiva lateral, que permite ver su localización a lo largo de la dirección axial. Se observa que cada uno de estos estados se localiza en una sólo capa del NT, que cambia en función de cuál sea la que ofrezca la mayoría de átomos desligados de In (HOMO) y de P (estado LUMO). La estructura B3 representa una excepción, tanto en la capa que ocupa como en cuanto a su orientación, siendo más axial que en resto de los NTs. . . . . 101

# Índice de tablas

6.1. Relación de valores para la proporción de átomos internos con un enlace menos con respecto al número total de átomos, $N_{int}/N$ , en los distintos NTs considerados. Se emplea la nomenclatura abreviada designada en la Fig. 6.1. . . . . .	81
---	----

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Perspectiva general

La voluntad de miniaturización de sistemas físicos ha sido una constante en el desarrollo científico y tecnológico durante décadas. A través de ella se han podido perseguir los beneficios que reportan las economías de escala tanto en costes de fabricación como en rendimientos energéticos de los dispositivos, pasando por los puntos cruciales de potencia y portabilidad. Un caso particularmente relevante dentro de la carrera por la miniaturización ha tenido lugar en el campo de la electrónica, en el que la posibilidad de compactar un número creciente de elementos lógicos en un dispositivo ha permitido la creación y desarrollo de una industria informática de rápido crecimiento, tanto en lo económico como en lo técnico. Ésta se ha convertido en uno de los pilares más fundamentales de la sociedad de la información en la que vivimos, y se encuentra inextricablemente ligada a una lógica de rendimiento creciente, que en términos científicos e industriales está relacionado con una progresiva miniaturización.

Evidentemente, en la persecución de este objetivo se está abocado a toparse con la naturaleza atómica de la materia, imponiendo un límite a la reducción de tamaño de nuestra tecnología. Pero antes de alcanzar este límite hemos de encontrarnos con un régimen de funcionamiento en el que los modelos físicos habituales, de la macroescala, hayan de cambiarse o matizarse con modelos que contemplen el comportamiento cuántico que la materia exhibe al estudiarla de cerca. Llegando a las meso y micro escala, una gama de efectos cuánticos entran en juego, ofreciendo

nuevas herramientas y posibilidades para el diseño de tecnologías novedosas, en lo que se ha venido a llamar en términos genéricos Nanotecnología.

Dentro de la amplitud de estudios que abarca este ámbito tecnológico, es importante su desarrollo alrededor de la industria electrónica, en la cual se concentran esfuerzos de muy distintos tipos para encontrar nuevos sistemas funcionales para el trabajo en la nanoescala. En este campo, es esencial la utilización de materiales semiconductores, los cuales cambian sus propiedades de formas interesantes cuando se presentan en estructuras de escala nanométrica. En lugar de sistemas cristalinos de extensión infinita, en términos atómicos, se plantean estructuras que limitan la periodicidad del cristal en una o más dimensiones espaciales. Como ejemplo dimensionalmente más restrictivo, tenemos al punto cuántico (QD, *quantum dot*, en sus siglas en inglés), con una extensión limitada en las tres dimensiones de la estructura cristalina del material, típicamente con un número de átomos entre los órdenes de la decena y el millar (Fig. 1.1). También conocidos como átomos artificiales por el comportamiento unitario, no extendido, que se puede encontrar en esta estructura, dependiente en gran medida de su tamaño. Si se contempla, en cambio, una estructura con una dimensión extendida se crearán nanohilos (NWs, *nanowires*) (Fig. 1.2) o nanotubos (NTs). Asimismo, es posible trabajar con superficies con espesores nanométricos, sistemas relativamente bien explorados. Por supuesto, estas diferencias en la dimensionalidad del confinamiento estructural, y por tanto electrónico, proporcionan distintas propiedades y grados de control sobre los materiales empleados. Una consecuencia evidente es que en estas estructuras los portadores experimentarán confinamiento cuántico a lo largo de la dimensión confinada mientras que su movimiento no estará restringido a lo largo de las demás.

## 1.2. Confinamiento cuántico

Gran parte de las propiedades que hacen interesante el trabajo en la nanoescala derivan del hecho de que no sólo perdemos la posibilidad de considerar la periodicidad del sistema, y por tanto rompiendo las condiciones que permiten considerar herramientas tales como el teorema de Bloch, sino que se limita el espacio en el que se pueden mover los portadores de carga hasta una escala en la que la descripción cuántica del sistema cobra relevancia. Esta tendencia hacia el régimen cuántico en el material se puede justificar a través del modelo de excitón.

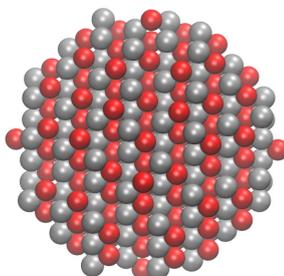


FIGURA 1.1: Representación de un QD esférico de InP con estructura de blenda de zinc de 2.4 nm de diámetro. La extensión de las funciones de onda de electrones, huecos y excitones queda limitada a la extensión material de la nanoestructura.

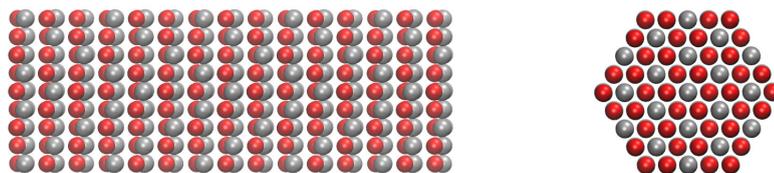


FIGURA 1.2: Representación de un fragmento de NW de InP con estructura de blenda de zinc extendiéndose en la dirección cristalina  $\langle 1, 1, 1 \rangle$ . El panel izquierdo muestra una visión lateral del fragmento de la estructura mientras que en el derecho se aprecia la sección de ésta.

Un excitón es una cuasipartícula existente en sistemas en fase condensada tales como aislantes y semiconductores, compuesta por un electrón y un hueco. Esta cuasipartícula se puede mover por el material, transportando energía sin un transporte neto de carga, y existe como posibilidad alternativa a la deriva de los portadores complementarios tras ser excitados. En el modelo del excitón, el electrón se ve atraído por el hueco en virtud de la atracción coulombiana entre sus cargas opuestas y orbita en torno a él, tal y como lo haría alrededor del núcleo atómico. Pero en lugar de hacerlo alrededor de un núcleo lo hace alrededor de un hueco, mucho más ligero; no lo hace tampoco en el vacío, sino que esto tiene lugar en un material con constante dieléctrica  $\epsilon$ . Esta magnitud incluye el efecto

del apantallamiento que el resto de núcleos y electrones del material ejercen sobre el potencial entre el par electrón-hueco.

Llamamos, entonces, tamaño del excitón a la distancia media entre electrón y hueco. La sencilla perspectiva descrita antes para esta cuasipartícula admite su descripción a través del modelo atómico de Bohr, en el que introduciremos las magnitudes apropiadas para el caso en cuestión. Para replantear las condiciones del sistema, y teniendo en cuenta que ahora las masas (reducidas, puesto que existen en el cristal) de las partículas implicadas son semejantes, deberemos plantear el sistema como un problema de dos cuerpos, con lo que se sustituye la masa del electrón por la masa reducida de las masas efectivas de hueco ( $m_h^*$ ) y electrón ( $m_e^*$ ), variables y en general dependientes de la dirección de propagación,

$$1/\mu^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*. \quad (1.1)$$

Asimismo, la permitividad relevante será la del medio en cuestión,  $\epsilon$ . De este modo, podemos escribir los niveles de energía del excitón a través del modelo del átomo de Bohr:

$$E(n) = \frac{\mu^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}; Ry^* = \frac{\mu^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon_r^2} Ry. \quad (1.2)$$

Podemos hacer lo mismo con el radio del estado fundamental del excitón  $a_B$  (Ec. 1.3), lo que nos ofrece una aproximación para su tamaño:

$$r(n) = \frac{\epsilon h^2 n^2}{\pi \mu^* e^2}; a_B^* = \frac{\epsilon h^2}{\pi \mu^* e^2} = a_H \epsilon_r \frac{m_e}{\mu^*}. \quad (1.3)$$

El radio de Bohr del excitón para semiconductores presenta valores típicos entre los 2 y los 60 nm, mostrando los materiales de estudio en esta tesis, el fosforo de indio (InP) y de nitruro de galio (GaN), tamaño en torno a los 15 nm [1] y 3 nm [2], respectivamente. Aunque está claro que el radio de Bohr del excitón es significativamente mayor que el radio del átomo de hidrógeno, lo habitual que el tamaño del excitón sea también apreciablemente mayor que su constante de red, y éste es el caso para nuestros materiales de trabajo, con lo que es posible crear una estructura mesoscópica de un tamaño comparable a éste, incluso menor, en una o más dimensiones. A través de esta limitación espacial se cambia

el comportamiento del excitón, que dejará de estar bien descrito por el modelo de Bohr, afectando a su vez a las propiedades del material. Se trata de un sistema en el que los portadores de carga experimentan confinamiento cuántico, y los estados de este sistema se describen más correctamente siguiendo el modelo mecanocuántico de una partícula en una caja. Con esta descripción, se sabe que sus estados de energía no sólo están cuantizados, sino que dependen del tamaño de la caja, puesto que si la extensión que la función de onda de la partícula puede ocupar se reduce, sus estados excitados estarán progresivamente más separados entre ellos. Esto es lo que se encuentra en materiales semiconductores con una dimensión confinada cerca del tamaño de su excitón.

La separación de niveles tiene por consecuencia que la anchura de su banda de energías prohibidas (*band gap*, en su expresión inglesa), una característica central en la descripción de un semiconductor, crece con el aumento del confinamiento cuántico, o con la reducción del tamaño de la estructura. Asimismo, puesto que las bandas electrónicas en un material son una propiedad que emerge de su carácter cristalino periódico, está claro que en un sistema completamente confinado tal propiedad no estará presente y los estados electrónicos mostrarán la discretización energética que es de esperar de un sistema cuántico confinado (Fig. 1.3). Y, puesto que el *band gap* es una propiedad central en la caracterización de un semiconductor, este fenómeno es un ejemplo paradigmático de los efectos del confinamiento cuántico sobre este tipo de materiales.

Por supuesto, ha de tenerse en cuenta que en ciertas estructuras no se confina el sistema en las tres dimensiones espaciales, *e.g.* NWs, con lo que en tales circunstancias conviven bandas continuas de energía con niveles discretos. En tales circunstancias se observa, además, que el confinamiento cuántico, como variable absoluta, es menor que en los sistemas confinados tridimensionalmente, lo que tiene por consecuencia, por ejemplo, que para una sección dada de un NW semiconductor, un QD del mismo material con el mismo diámetro exhibirá un mayor *band gap*.

Merece la pena comentar, sin embargo, que estos sistemas confinados, pero que están extendidos en al menos una dimensión, son interesantes precisamente por la mezcla de capacidades que exhiben: además de poder controlar sus propiedades a través del tamaño de su dimensión confinada presentan capacidades propias del cristal de las que se pueden aprovechar, por ejemplo, su capacidad de conducción a través de longitudes de orden superior a la nanoescala.

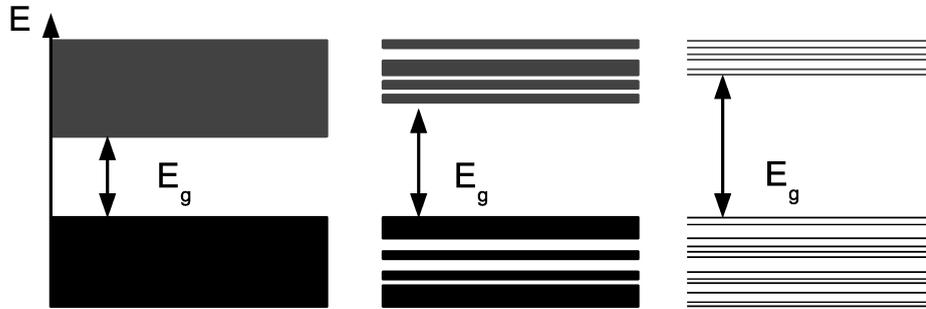


FIGURA 1.3: El *band gap* crece con el confinamiento cuántico debido a que se limita la extensión de la función de onda de los portadores de las nubes electrónicas del sólido. Un sistema extendido en las tres dimensiones (panel izquierdo) está bien descrito por el modelo de bandas, que crea un continuo de niveles de energía roto sólo por el *band gap*. En cambio, confinando una o dos dimensiones (panel medio), sólo se exhibe un comportamiento de banda en las dimensiones periódicas restantes, y convive con una discretización energética en las dimensiones confinadas, además de una progresiva separación entre niveles debido a la progresiva repulsión coulombiana al reducirse el tamaño de la estructura. Para un sistema confinado en las tres dimensiones (panel derecho) los niveles electrónicos están completamente discretizados.

Como ya se ha comentado, una vez el semiconductor presenta un tamaño conmensurable con el radio de Bohr de su excitón, el modelo de partículas en una caja es una mejor aproximación que el del átomo de Bohr. En el régimen de confinamiento cuántico fuerte ( $a \ll a_B^*$ , en la práctica varias veces menor) no es posible despreciar la interacción coulombiana entre electrón y hueco. Para este caso podemos expresar con mayor generalidad la energía fundamental del excitón fuertemente confinado, o el *band gap* del QD, con referencia a su valor en el cristal empleando una expansión en potencias de la forma

$$E_{g,QD} = E_{g,bulk} + \pi c_1 \left(\frac{a_B}{a}\right)^2 Ry^* - c_2 \left(\frac{a_B}{a}\right) Ry^* - c_3 Ry^*, \quad (1.4)$$

donde los coeficientes denotan las raíces de la función de Bessel para una partícula en un potencial esférico ( $n = 1, l = 0$ ) para  $c_1$ , el término coulombiano para  $c_2$  y una corrección a menor orden para  $c_3$  [3].

La marcada dependencia de esta propiedad central en los semiconductores con el confinamiento cuántico permite que construyendo QDs esféricos de distinto tamaño se tenga, en efecto, control sobre sus propiedades electrónicas, lo cual permite crear materiales artificiales con una relativa libertad. Así, en ocasiones se menciona a los QDs en régimen de confinamiento con el término de hiperátomos, haciendo referencia a que el espectro óptico discreto depende de su tamaño, del mismo modo que en un átomo depende del número de nucleones [3]. Esta analogía también refleja lo sensible que son las propiedades del QD ante la adición de un solo electrón, habida cuenta del número relativamente bajo de portadores que contiene y la amplia interacción que existe entre ellos debido al confinamiento que sufren.

### 1.3. Aplicaciones

Existen en la actualidad numerosos estudios realizados sobre NTs [4] y otras nanoestructuras de carbono, pero el protagonismo de este material no significa que escaseen las aplicaciones encontradas para estructuras en la nanoescala con otros materiales semiconductores, incluidos materiales compuestos. Se han creado LEDs utilizando QDs [5] y NWs [6] de InP que permiten obtener frecuencias inaccesibles de manera directa con el uso de cristales macroscópicos, empleando en su beneficio la dependencia con el tamaño de la estructura que exhiben la energía relativa de los niveles electrónicos y, por tanto, las excitaciones ópticas relacionadas. Entre las aplicaciones ópticas se incluyen también la construcción de dispositivos láser [7], fotosensibilización de materiales [8] y distintas estrategias para incrementar la eficiencia en la conversión de energía solar [9]. En este ámbito en particular, no se puede dejar de notar lo interesante que resulta trabajar con una banda de energías prohibidas directa, como es el caso de la mayoría de semiconductores de tipo III-V y II-VI.

Tengamos además en cuenta que el cristal macroscópico de InP tiene un *band gap* a 300 K de 1.35 eV, con lo que su transición fundamental está cerca del espectro visible (1.7 eV – 3.3 eV). A través de la nanoingeniería, que nos permite controlar su *band gap*, este material puede servir como fuente óptica en el infrarrojo cercano o en la región de bajas energías del espectro visible [5, 6] o ser empleado, a la inversa, para captar radiación en esa región del espectro.

En otras áreas, como por ejemplo en el campo de los nuevos materiales de eficiencia termoeléctrica [10] o en aplicaciones dentro de la biología [11] y las técnicas de imagen médica [12], se han encontrado propiedades de interés en el régimen de la nanoescala. Pero es evidente que la relevancia de sus potenciales usos en el futuro de la computación ha dirigido una buena parte del esfuerzo colectivo en esa dirección, dando lugar, por ejemplo, a la creación de puertas lógicas utilizando parejas de QDs [13] o NWs [14, 15], nuevos dispositivos de memoria [16], circuitos y dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [17]. Representan asimismo un terreno sobre el que basar implementaciones de computación cuántica [18].

Entre estos ejemplos abunda el uso de distintos materiales III-V puesto que, además de su interés en la investigación básica, son importantes para la industria. En general, muestran un tamaño de excitón relativamente grande en comparación con los II-VI, lo cual facilita la creación de dispositivos en régimen de confinamiento cuántico. Además, los semiconductores III-V conllevan una menor toxicidad, crucial en aplicaciones biológicas y médicas, aunque no irrelevante en el resto, debido a que con sus enlaces covalentes están más fuertemente ligados en relación a los enlaces iónicos de los II-VI, y esquivan el Cd presente en varios de los compuestos II-VI más extendidos [19].

## 1.4. Centros DX

Parece claro, pues, que la investigación de nanoestructuras no sólo presenta un régimen físico de amplio interés sino que puede reportar variados beneficios tecnológicos. Pero trabajar con estructuras que presentan un gran confinamiento cuántico, con las características específicas que esto conlleva, puede presentar también desventajas. Lo particular de las condiciones a las que es sometido el cristal puede favorecer la aparición de defectos, no tan comunes para otros tamaños, que cambien las características que se buscan alcanzar en los nanocristales.

En el contexto de las aplicaciones en la nanoescala de materiales semiconductores, los defectos puntuales conocidos como centros DX son particularmente representativos, puesto que aparecen como respuesta del cristal dopado al incrementar el confinamiento cuántico y se revelan así como un marcador claro de este fenómeno. Este motivo es central para haber escogido el estudio de este defecto a

lo largo de buena parte de esta memoria, complementando el interés que suscitan los centros DX como inhibidores del dopado de tipo  $n$  de semiconductores.

Como es sabido, buena parte de las implementaciones de los materiales semiconductores dentro de la electrónica y la optoelectrónica dependen de poder controlar las cantidades de portadores que existen en una cierta región del material [20], lo cual se consigue, para materiales de tipo  $n$ , dopando el semiconductor con impurezas sustitucionales con un electrón de valencia más que el átomo que reemplazan. Por supuesto, se puede realizar una descripción equivalente para el dopado de tipo  $p$ , y existe asimismo un defecto análogo asociado a él, denominado centro AX. Sin embargo, a fin de no sobreextender los objetivos de este trabajo, el estudio de éstos no se ha abordado en esta tesis.

El centro DX es llamado de este modo porque originalmente se especulaba que se trataba de la combinación de un átomo donante ( $D$ ) y un defecto no identificado ( $X$ ). Este defecto fue originalmente observado en aleaciones de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  con  $x \geq 0.22$  [21] y en GaAs sometido a presiones hidrostáticas superiores a los 20 kbar [22]. Entre las propiedades que lo caracterizan se encuentran una gran diferencia entre sus energías de ionización térmica y óptica, una sección eficaz de captura muy baja y fotoconductividad persistente a bajas temperaturas [23]. De manera efectiva, estos defectos confinan electrones libres en una pequeña región del espacio, con lo que afectan a las condiciones que se persiguen a través del dopado de tipo  $n$ , particularmente imponiendo un límite a la densidad de portadores que este procedimiento puede alcanzar [24]. Es, por tanto, importante entender las condiciones en las que estos defectos se manifiestan, a fin de predecir su impacto potencial en el diseño de nuevos dispositivos; una cuestión que hoy día es igualmente relevante, puesto que, a las causas antes mencionadas, ha de sumarse el confinamiento cuántico como factor determinante para su aparición [25].

El modelo vigente [26] describe los centros DX como defectos puntuales, en los que el átomo donante, o uno de sus primeros vecinos, se desplaza para ocupar una posición intersticial contigua (Fig. 1.4). Este movimiento está ligado a la aparición de un estado electrónico localizado, en contraposición a un estado extendido, del tipo que se describe empleando la masa reducida, característica que tiende a colocarlo en el medio de la banda de energías prohibidas (Fig. 1.5(a)). La energía de dicho estado es menor que el de la impureza, con lo que al ocuparlo se obtiene un decremento de la energía total del sistema relativa a la ocupación electrónica.

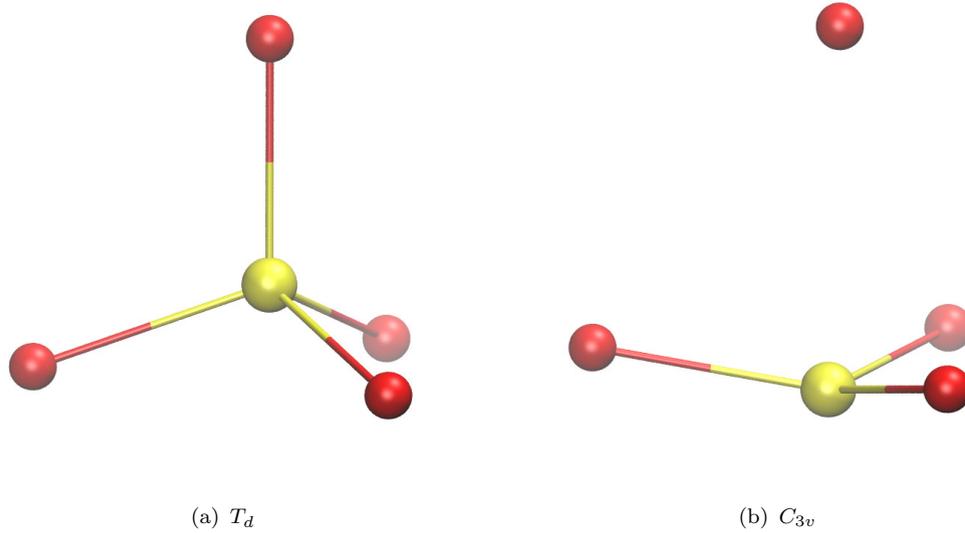


FIGURA 1.4: Entorno de una impureza sustituciones en InP:Si en su configuración tetragonal habitual (panel izquierdo) y habiendo sufrido una dislocación asociada con un defecto de tipo DX (panel derecho).

Así pues, el desplazamiento iónico, a priori inestable, puede resultar estable si el descenso en energía del estado electrónico es tal que mostrando ocupación plena se obtiene un beneficio energético neto mediante la reacción descrita a través de la expresión



De esto se sigue que, para encontrar esta configuración, será precisa la presencia de al menos un electrón extra en la estructura. Por supuesto, esta suposición no tiene nada de extraordinario si consideramos que a menudo el objeto de estas estructuras es emplearlas en algún sistema electrónico en el que existirá corriente, y por tanto un flujo de electrones libres con una probabilidad de facilitar esta conversión.

En términos generales, cuando se efectúa la deformación que hunde el nivel electrónico en el *band gap* se encuentra una configuración, cuando menos metaestable, alternativa a la configuración no deformada. Factores como la presión hidrostática o el confinamiento cuántico afectan a la energía relativa entre estas dos configuraciones, y la configuración del centro DX puede llegar a convertirse en

mínimo absoluto [Fig. 1.5(b)]. Esta reducción en la energía total se debe al hundimiento en la banda de energías prohibidas del estado del DX, cosa que es posible debido al ensanchamiento de esta banda debido al confinamiento cuántico. El estado donante D, en cambio, sigue la tendencia de la banda de conducción y crece en energía con respecto al máximo de la banda de valencia o, cuando la estructura carece de periodicidad, del último estado ocupado en el cristal sin dopar.

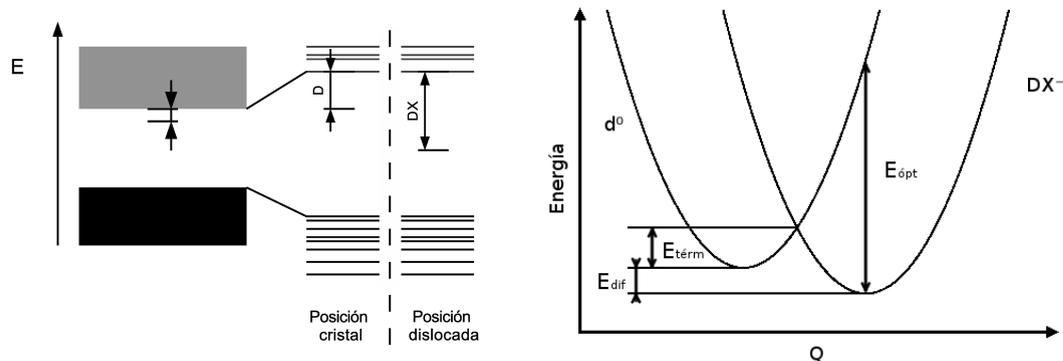


FIGURA 1.5: Junto con una consecuencia general del confinamiento cuántico, que es el incremento de el *band gap*, sucede además que el estado electrónico asociado con la dislocación iónica se hunde más en la banda de energías prohibidas (panel izquierdo). La diferencia energética entre este estado electrónico y el asociado al donante en la configuración no dislocada tiene por consecuencia que esta última configuración adquiera un carácter metaestable. Si esta diferencia energética es suficientemente grande como para compensar el costo energético de la dislocación, que se expresa en términos de una coordenada generalizada  $Q$ , esta configuración será estable (panel derecho). Este modelo da cuenta de la diferencia energética entre la excitación óptica y térmica de los centros DX.

## 1.5. Contenido de la tesis

Esta tesis tiene por objeto el análisis del comportamiento de materiales semiconductores mixtos III-V ante el incremento del confinamiento cuántico en estructuras en el rango del nanómetro y con distinta dimensionalidad. La inclusión de dos materiales nos ofrece la posibilidad de comparar los sistemas fuertemente confinados que creamos con InP, que muestra un tamaño de excitón de unos 15 nm, con otro sometido a una presión por confinamiento cuántico menor, puesto que el GaN posee un radio de Bohr de excitón en el cristal alrededor de los 3 nm. Emplearemos la gran dependencia de los centros DX con el confinamiento cuántico

como marcador sensible a este fenómeno, y lo estudiaremos en estructuras con confinamiento tridimensional (QDs de InP) y bidimensional (NWs de InP y GaN), en todo caso ensayando dopados negativos con dos especies atómicas distintas. Esto nos permite además estudiar la viabilidad del dopado negativo de nanoestructuras semiconductores III-V en el contexto de la estabilización de los centros DX, además de profundizar en los fundamentos físicos que rigen su aparición y comparar las diferencias específicas en las deformaciones entre las estructuras de blenda de zinc y wurtzita.

Como paso final extendaremos el estudio de las estructuras de InP unidimensionales, formando NTs con el ahuecado progresivo de los NWs de InP y observando así un continuo en la evolución de sus propiedades. Nos interesaremos, en particular, por los cambios en la estabilidad estructural de los NT ante la reducción de su soporte material interno, tomando como referencia NWs de tamaños equivalentes, y viendo cómo aumenta además el confinamiento sobre las funciones de onda electrónicas. Ello nos permitirá observar, asimismo, la relevancia que adquieren en estas estructuras los orbitales localizados en la oquedad interior.

Todo ello se lleva a cabo a través de técnicas computacionales, empleando métodos a primeros principios enmarcados dentro de la Teoría del Funcional Densidad (DFT, en sus siglas en inglés) y que emplean pseudopotenciales de norma conservada contruidos siguiendo la prescripción de Troulliers-Martins. Este procedimiento se discute en detalle en el segundo capítulo de esta memoria.

# Capítulo 2

## Método

### 2.1. Consideraciones generales

En este capítulo se describen los métodos computacionales empleados en el resto de la tesis, incluyendo las aproximaciones relevantes que permiten atacar el problema de muchos cuerpos que se plantea al estudiar las nanoestructuras.

Utilizamos métodos *ab initio* para obtener propiedades clave de las nanoestructuras semiconductoras propuestas. Los métodos *ab initio*, o a primeros principios, son interesantes porque potencialmente permiten estudiar estructuras sin mediar conocimiento experimental previo, con lo que se pueden anticipar alguna de sus propiedades y así evaluar su posible interés. Es, además, un método clave para el estudio de los fenómenos fundamentales que rigen el comportamiento de la materia, puesto que permite analizarla con un nivel de detalle difícil de alcanzar, si no imposible, por la realización experimental.

Sin embargo, dado que no es posible resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger para un número arbitrariamente alto de partículas, debemos buscar soluciones para las ecuaciones utilizando métodos numéricos. Afrontar el problema de este modo permite obtener una solución, pero a un coste computacional demasiado elevado. Por ello se han empleado una serie de aproximaciones, estándares en Física de la Materia Condensada, que permiten obtener resultados bastante precisos en un lapso de tiempo razonable.

## 2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) toma en consideración la gran diferencia de masa entre electrones y núcleos para simplificar en gran medida el problema de varios cuerpos. Debido a esta diferencia de masas, el tiempo que precisan los electrones para ajustar su posición ante el movimiento de los núcleos es muy bajo. Entonces, la aproximación de BO supone que las posiciones de los núcleos están fijas en la escala de tiempos en la que se mueven los electrones. Así, se separa la función de onda del sistema en una componente nuclear y otra electrónica:

$$\Psi_{total} = \psi_{nuclear}(\mathbf{R}_i) \psi_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j), \quad (2.1)$$

en donde  $\mathbf{r}_i$  son los vectores de posición espacial para las funciones de onda electrónicas y  $\mathbf{R}_i$  las posiciones de los iones. Bajo este formalismo desacoplamos el movimiento de los núcleos y el de los electrones en el hamiltoniano del sistema, tratando a los primeros como generadores de un paisaje electrostático fijo y a los segundos descritos bajo la perspectiva de la mecánica cuántica.

Así pues, para describir el comportamiento electrónico se plantea la ecuación de Schrödinger

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e, \quad (2.2)$$

donde  $H_e$  es el Hamiltoniano electrónico y  $E_e$  la energía electrónica total del sistema.

Así, consideramos los grados de libertad electrónicos separados de los atómicos, pero con la energía electrónica siendo función de las posiciones de los núcleos  $\mathbf{R}$ . El hamiltoniano electrónico del sistema con  $M$  núcleos y  $N$  electrones es de la forma

$$H_e = \sum_{i=1}^M -\frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,j=1}^{M,N} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.3)$$

con los términos de energía cinética de los electrones, las interacciones coulombianas electrón-electrón y las electrón-núcleo. Para cada pequeño cambio que se plantee en la posición de los núcleos del sistema se calculará de nuevo la energía

correspondiente a los grados de libertad electrónicos puesto que, en efecto, su entorno habrá cambiado. De este modo se podrá explorar el panorama energético del sistema en función de las posiciones de los iones.

El estado fundamental se corresponde con aquella distribución iónica que ofrezca un mínimo absoluto en la energía total. Esto implica la ausencia de agitación térmica en las posiciones nucleares y la ocupación electrónica de los niveles de menor energía disponibles para la configuración del sistema. Entonces, la energía total en el estado fundamental del sistema contendrá tan sólo la energía de los electrones más la energía coulombiana de las repulsiones núcleo-núcleo en la posición estática que se considera como hipótesis:

$$E_{total} = E_e + E_{nucleo}. \quad (2.4)$$

En resumen, la aproximación de Born-Oppenheimer separa los grados de libertad iónicos de los electrónicos, lo que permite convertir la resolución de un problema con  $3(N + M)$  grados de libertad en una multiplicidad de problemas independientes con  $3N$  grados de libertad. En cada uno de estos problemas independientes se evalúa la energía del sistema para una configuración determinada de las posiciones nucleares, y al comparar entre distintas configuraciones se buscará la que satisfaga la condición de mínimo, siendo la energía, bajo esta perspectiva, función de las posiciones nucleares.

## 2.3. Teoría del funcional de densidad

### 2.3.1. Formulación de Hohenberg-Kohn-Sham

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es un formalismo empleado ampliamente para simular sistemas materiales. Su fundamento básico permite abordar el cálculo para un sistema físico separando la ecuación de Schrödinger del sistema de  $N$  electrones en  $N$  ecuaciones de un solo electrón, empleando la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  como magnitud fundamental en lugar de la función de onda. Se sustenta sobre el trabajo de Hohenberg-Kohn [27], que establece que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para conocer el estado fundamental de un sistema de  $N$  electrones sometidos a la acción de un potencial

exterior local  $v_{ext}$ , que en este caso será debido a la interacción con los núcleos atómicos. Así, todos los observables del sistema pueden representarse como funcionales de la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ ,

$$O[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \mathcal{O} | \Psi[\rho_0] \rangle. \quad (2.5)$$

Esto también es cierto para la energía del estado fundamental  $E_0$ , obtenida a partir del operador hamiltoniano  $\hat{H}$  del sistema. Hohenberg-Kohn demostraron, asimismo, que ésta cumple el principio variacional con respecto a la densidad electrónica,

$$E[\rho_0] \leq E[\rho'], \quad (2.6)$$

con lo que, encontrando la densidad electrónica que minimice el observable energía total, se tendrá la configuración del sistema en el estado fundamental.

Para crear una implementación que permita obtener ese valor mínimo es preciso disponer de una expresión de la energía del sistema en función de la densidad electrónica,

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{nucleo}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

en donde  $v_{nucleo}$  es el potencial debido a los núcleos, cuyas posiciones están fijadas en virtud de la aproximación de BO, y por tanto el segundo término representa el valor esperado de la energía potencial. El funcional  $F[\rho]$  contiene la parte del funcional independiente del potencial externo y puede expresarse, según el formalismo de Kohn-Sham [28], con un término cinético, otro conteniendo la interacción electrostática entre electrones, o término de Hartree, y un tercero que contiene el comportamiento con respecto a intercambio y correlación:

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.8)$$

De éstos tan sólo  $E_H$  tiene una expresión conocida, siendo la interacción coulombiana de la densidad electrónica consigo misma a lo largo de todo el espacio:

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.9)$$

pero para los términos  $T[\rho]$  y  $E_{xc}[\rho]$  nos vemos obligados a recurrir a algún tipo de aproximación.

La implementación de KS de la DFT parte de la idea básica de considerar el funcional de la densidad para la energía cinética como una suma entre el funcional cinético para un sistema no interactuante  $T_S[\rho]$  y un funcional cinético que sí contemple la interacción  $T_C[\rho]$ ,

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho], \quad (2.10)$$

y de limitarse a trabajar con el primero de ellos, introduciendo al segundo dentro del término de intercambio-correlación  $E_{xc}$ . Esta decisión agrupa los términos de interacción, facilita el cálculo numérico y garantiza que, para  $|\Psi_0\rangle$ ,

$$T_S[\rho_0] \leq \langle \Psi_0 | \hat{T} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.11)$$

de modo que se puede interpretar como una aproximación al valor esperado del operador completo de la energía cinética,  $\hat{T}$ , bajo condición de partículas independientes.

Prosiguiendo con este argumento, podremos ver que también el término de Hartree  $E_H[\rho]$  no es un modelo satisfactorio para la interacción en el problema de muchos cuerpos. Los efectos de interacción involucrados en el problema completo quedan integrados dentro del término  $E_{xc}[\rho]$ , por lo que la aproximación que se emplee para modelarlo será clave en la realización de los cálculos. Enseguida se describirá en mayor profundidad esta elección, pero por ahora basta indicar que con este procedimiento se desliga la energía cinética de las relaciones debidas al sistema interactuante y éstas últimas se integran en otro término. Esto permite que se exprese el problema como un sistema no interactuante sometido a un potencial efectivo externo

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ion}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

en donde  $v_H(\mathbf{r})$  es el potencial de Hartree

$$v_H(\mathbf{r}) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.13)$$

y los términos de intercambio y correlación, incluyendo los cinéticos  $T_c[\rho]$ , se obtienen a través de la derivada funcional

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.14)$$

Así, empleando este potencial efectivo, funcional de la densidad electrónica, se pueden resolver las  $N$  ecuaciones de Schrödinger para los electrones no interactuantes afectados por un potencial externo. La ecuación para la función de onda del  $i$ -ésimo electrón  $\psi_i$  es

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

y el conjunto de ellas servirá a su vez para calcular la densidad electrónica del sistema:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.16)$$

con lo que se establece un ciclo autoconsistente a través del cual se puede encontrar la densidad electrónica del sistema en su estado fundamental. Este procedimiento iterativo se lleva a cabo del siguiente modo: se introduce un valor inicial para la densidad electrónica del sistema  $\rho(\mathbf{r})$ , generalmente la superposición de las densidades atómicas individuales, del cual se obtendrá un potencial efectivo (Ec. 2.12) con el que se plantearán las  $N$  ecuaciones de Schrödinger independientes (Ec. 2.15). El resultado de todas ellas dará lugar a una nueva densidad electrónica (Ec. 2.16), con la cual se iniciará un nuevo paso del ciclo. Paulatinamente, la diferencia entre los resultados obtenidos en dos iteraciones consecutivas se irán reduciendo, según los resultados van convergiendo hacia un valor que estabiliza el ciclo. En la práctica se impondrá un valor pequeño como umbral de tolerancia: cuando las diferencias

entre los resultados de dos iteraciones consecutivas sea menor que éste, se considerará que el cálculo ofrece un resultado suficientemente preciso y se dará el proceso por finalizado.

### 2.3.2. Aproximación de Densidad Local

Hemos visto que el formalismo de KS para la DFT permite obtener de forma exacta la densidad y la energía fundamental de un sistema de electrones. Sin embargo, para ello es preciso conocer el funcional la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}[\rho]$ , cuando en realidad su forma no es conocida. Es entonces crucial emplear alguna aproximación razonablemente precisa y al mismo tiempo suficientemente sencilla para computar este funcional.

La aproximación más sencilla y ampliamente utilizada es la Aproximación de Densidad Local (LDA son sus siglas en inglés). Ésta consiste en modelar la energía de intercambio-correlación empleando las propiedades de un gas homogéneo de electrones. En particular, se aproxima la energía de intercambio-correlación en el punto  $\mathbf{r}$  al valor que tendría en un gas homogéneo con densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ ,

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}^{hom}, \quad (2.17)$$

de lo que se sigue que bajo esta aproximación el comportamiento *local* del sistema electrónico es equivalente al del gas homogéneo de electrones. El funcional completo se construirá a partir de esta suposición, a través de

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.18)$$

La LDA ofrece, a pesar de su evidente sencillez, resultados razonablemente precisos, y es por esta combinación de propiedades que su uso está ampliamente extendido entre distintas implementaciones del método de KS de la DFT. Aunque esta aproximación no es necesariamente la más precisa para cualquier tipo de sistema, sí ofrece predicciones razonables en diversas áreas de la Física de la Materia Condensada, como ha sido comprobado en un amplio rango de materiales. Esto es así porque, aún cuando la LDA no ofrece resultados numéricamente precisos para niveles de energía por encima del nivel de Fermi, éstos no intervienen en el cálculo

de la energía total del estado fundamental del sistema, magnitud clave a la hora de describir sus propiedades físicas.

### 2.3.3. Pseudopotenciales

A través de la aproximación de BO hemos podido abstraernos de los grados de libertad iónicos, y la implementación de KS de la DFT permite calcular la ecuación de Schrödinger de cada electrón por separado. Pero aún cuando sólo se contemplen los grados de libertad electrónicos, el número de éstos puede ser, y en general será, demasiado elevado como para que su cálculo sea asequible.

Describir el potencial de manera precisa en las capas electrónicas internas presenta varios retos. No sólo el potencial es divergente en el centro del átomo, puesto que no tendremos en consideración la estructura nuclear, sino que a consecuencia de ello en las regiones cercanas al núcleo las funciones de onda de los electrones presentarán, para cumplir la condición de ortogonalidad, un gran número de ceros en una región espacial muy pequeña. De esta forma, para obtener numéricamente una función de onda en puntos cercanos al centro atómico se requeriría de una enorme potencia computacional, ya fuese al incrementar indefinidamente el número de onda bajo un modelo de ondas planas o la resolución espacial bajo una descripción en espacio real. Sin embargo, puesto que los electrones de valencia apenas penetran en la región interna del átomo, resulta innecesario llevar a cabo este tipo de cálculos.

Además, se sabe que las interacciones interatómicas, y por tanto las propiedades que manifiestan los materiales, están básicamente determinadas por los electrones de valencia, mientras que los internos, o de *core*, están fuertemente ligados al núcleo y no interactúan con las partículas circundantes, sino que se manifiestan principalmente apantallando el potencial nuclear. A la vista de estas circunstancias, parece innecesario contemplar la estructura interna del átomo a la hora de describir un sistema principalmente definido por sus interacciones interatómicas.

La teoría de pseudopotenciales unifica el potencial nuclear con el de los electrones de las capas internas del átomo en una potencial efectivo conjunto. Este potencial efectivo se construye con una forma suave en el centro, eliminando del cálculo los electrones interiores, con lo que se evitan las divergencias descritas,

mientras que se fija un comportamiento que emule al átomo real a partir de una determinada distancia al centro, en donde se encuentran los electrones de valencia. De este modo se limita, sin comprometer la calidad de la solución, el número de grados de libertad del problema a los electrones de valencia de las especies participantes, con los pseudopotenciales configurando el potencial de fondo. Esta aproximación puede representar un gran ahorro computacional, puesto que el número de electrones internos es en general bastante superior al de valencia, sobre todo al aumentar el número atómico de los elementos implicados.

Como ya se ha indicado, es necesario que el pseudopotencial describa el comportamiento del átomo, por lo que se requerirá que el pseudopotencial reproduzca, fuera de la región interna, tanto el potencial como la función de onda real. Para ello, normalmente se parte de cálculos del átomo aislado, con todos sus electrones, sobre los cuales se supone la aproximación de apantallamiento esférico, para así resolver de forma autoconsistente la ecuación de KS radial:

$$\left[ \frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho, r] \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.19)$$

siendo  $V[\rho, r]$  el potencial obtenido de manera autoconsistente a través del método de KS. Con este requisito fundamental en mente, se procede a la construcción del pseudopotencial por medio de la elección de unas pseudofunciones de onda que satisfagan la ecuación (2.19). Este procedimiento no es único, aunque las condiciones que definen un pseudopotencial de *norma conservada* son habituales [29]:

1. Se define una región interna para cada valor del momento angular  $l$ , limitada por un radio de corte  $r_{cl}$  en cuyo interior las pseudofunciones de onda para los electrones de valencia, generadas a partir del pseudopotencial, no presentarán nodos, sino que se atenuarán de forma suave.
2. Fuera de esta región interna, la componente radial para un momento angular  $l$  dado de las pseudofunciones asociadas al pseudopotencial (PP) será igual a la que se obtiene al realizar el cálculo con todos los electrones (*all electron*, AE) o convergerá suficientemente rápido a ese valor:

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_{cl}. \quad (2.20)$$

3. Se conserva la norma en la región interior o, dicho de otro modo, la pseudofunción de onda ha de poseer la misma cantidad de carga en la región interior que el sistema real:

$$\int_0^{r_{ci}} dr |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_c} dr |R_l^{AE}(r)|^2 r^2. \quad (2.21)$$

4. Los autovalores de energía de los electrones que quedan descritos por el pseudopotencial han de ser los mismos que para los electrones de valencia del átomo:

$$\epsilon_l^{AE} = \epsilon_l^{PP}. \quad (2.22)$$

A partir de las pseudofunciones de onda que satisfagan estas condiciones se puede invertir la ecuación (2.19),

$$V_{ap,n,l}^{PP}(r) = \epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_{nl}^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_{nl}^{PP}(r)], \quad (2.23)$$

obteniendo así el pseudopotencial apantallado. A partir de esta expresión se evidencian dos nuevas condiciones para la parte radial de las pseudofunciones de onda: para obtener un pseudopotencial continuo, la segunda derivada de la pseudofunción de onda ha de tener derivadas continuas al menos hasta orden dos; además, para evitar una divergencia en el pseudopotencial la pseudofunción de onda ha de comportarse como  $r^l$  en torno al origen.

Sin embargo, este pseudopotencial está apantallado por los de valencia, cuyo efecto depende fuertemente del entorno en el que estén situados. Se deberán eliminar los efectos de apantallamiento de los electrones de valencia y así generar un pseudopotencial iónico, el cual podremos emplear para realizar procedimientos auto-consistentes que nos faciliten encontrar el apantallamiento específico de los electrones en distintos sistemas. Para encontrar el pseudopotencial iónico se restan los potenciales de Hartree,  $V_H^{PP}(r)$ , y de intercambio-correlación,  $V_{xc}^{PP}(r)$  (calculados a partir de las pseudofunciones de onda de valencia), del potencial apantallado:

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{ap,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}(r) - V_{xc}^{PP}(r). \quad (2.24)$$

Una consecuencia importante del procedimiento anterior es que cada componente angular de la función de ondas se verá afectada por un potencial distinto. Entonces, el pseudopotencial tendrá una parte *semilocal*, i.e., no local para las coordenadas angulares pero local para la coordenada radial:

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(r) = V_{ion,local}^{PP}(r) + \sum_l V_{slocal,l}(r) \hat{P}_l, \quad (2.25)$$

donde  $V_{ion,local}^{PP}(r)$  es la componente puramente radial, y por tanto local, del pseudopotencial iónico y el operador  $\hat{P}_l$  proyecta la componente angular  $l$ -ésima de la función de onda. De aquí se deduce que la componente semilocal  $l$ -ésima es

$$V_{slocal,l}(r) = V_{ion,l}^{PP}(r) - V_{ion,local}^{PP}(r). \quad (2.26)$$

El potencial local puede, en principio, escogerse de forma arbitraria, pero dado que el sumatorio en la ecuación (2.25) ha de truncarse para algún valor de  $l$ , es interesante que el término local sea suficientemente representativo de los momentos angulares superiores para que sea transferible a otros entornos químicos más allá de un átomo aislado. Por lo general, esto significa que se escogerá el término local igual al de mayor momento angular que sea relevante para los electrones de valencia de la especie química en cuestión.

Emplear el pseudopotencial en esta forma es computacionalmente costoso, debido a tener acopladas una variable local y variables no locales en un mismo término del pseudopotencial. Esto conlleva resolver, para la proyección angular sobre el pseudopotencial, un número de integrales que, en un método de ondas planas, escala con el cuadrado del número de ondas empleadas ( $N_{pw}^2$ ). Kleinman y Bylander propusieron un método para que este número escale tan sólo con  $N_{pw}$ , que consiste en transformar el pseudopotencial a una forma totalmente *no local* [30]. En esta formulación se incluye la parte radial en los operadores proyección, separando de este modo la integral para cada uno de ellos.

Para hacer esto se deben obtener las pseudofunciones de onda atómicas para el pseudopotencial  $\phi_l$ . Éstas se emplean para construir un nuevo pseudopotencial compuesto por una parte local  $V_L$ , que es una función que replica el comportamiento de largo alcance del potencial real, y una componente no local  $V_{NL}$ , que es

lo que resta del pseudopotencial. Si se resta la parte local, lo que queda del nuevo pseudopotencial estará confinado en la región interna o de *core*, obteniéndose a partir de los operadores semilocales previos  $\hat{V}_l = V_{slocal,l}(r)\hat{P}_l$ ,

$$\hat{V}_{NL} = \sum_l \hat{V}_l^{NL} = \sum_{lm} \frac{|\hat{V}_l \phi_{lm}\rangle \langle \phi_{lm} \hat{V}_l|}{\langle \phi_{lm} | \hat{V}_l | \phi_{lm} \rangle}, \quad (2.27)$$

y se comporta de igual modo que el potencial semilocal cuando se proyecta sobre las pseudofunciones de onda obtenidas con la forma semilocal

$$\hat{V}_l^{NL} |\phi_{lm}\rangle = \hat{V}_l |\phi_{lm}\rangle. \quad (2.28)$$

## 2.4. Métodos en el espacio real

Los métodos que se enmarcan dentro de la DFT pueden ponerse en práctica describiendo el sistema físico mediante bases en el espacio recíproco. En general, éste ha sido el procedimiento más ampliamente empleado. La atenuación suave de las pseudofunciones de onda en el interior del pseudopotencial permite describirlas satisfactoriamente a través de ondas planas. Este método ofrece distintas propiedades interesantes:

- La elección de la base de ondas planas no depende de las posiciones iónicas.
- Con una base determinada, la convergencia tan sólo depende de un parámetro, el límite superior en el número de onda  $k$  en la expansión de Fourier.
- Las operaciones sobre las funciones de onda se pueden valer de algoritmos de transformaciones rápidas de Fourier (FTT en inglés), que escala eficientemente con el número de átomos en la computación, reduciéndolo de  $N^3$  a  $N^2 \ln N$ .

Sin embargo, los métodos basados en ondas planas presentan ciertas dificultades, especialmente con sistemas con una extensión finita. Trabajar en el espacio recíproco implica imponer condiciones de frontera que repliquen el sistema infinitamente, lo que significa que para nanoestructuras con alguna dimensión confinada se ha de extender el tamaño del sistema más allá de lo que su representación física precisa. En estos casos se replica el sistema dejando suficiente espacio vacío como para asegurar que no existe interacción entre réplicas. Además, el uso de *FFT* implica la no localidad de los cálculos, con lo que este método no puede aprovechar

las ventajas a nivel de escalado que ofrecen los sistemas computacionales altamente paralelos, puesto que persistentemente requiere comunicaciones globales entre procesadores.

Para evitar estos inconvenientes, Chelikowsky *et al.* [31] desarrollaron métodos que realizan los cálculos en el espacio real. Éstos permiten la posibilidad de no emplear condiciones periódicas de contorno, o hacerlo sólo en las dimensiones necesarias, con lo que se adecúan a las necesidades del cálculo de estructuras confinadas espacialmente. Y, puesto que la descripción en el espacio real es local, estos métodos se pueden implementar con eficiencia en entornos paralelos, mostrando un buen escalado con el número de átomos. La inherente localidad del formalismo conlleva también que la matriz del Hamiltoniano no sea densa, con lo que se pueden emplear algoritmos muy eficientes al trabajar con ella.

Es importante señalar que, además de sortear estos problemas, los métodos en el espacio real comparten y mejoran los beneficios de los métodos basados en ondas planas [32]. Estos métodos presentan un único parámetro para regular la convergencia de los resultados, la distancia entre los puntos de la malla tridimensional, en los que se solucionan las ecuaciones de KS, y no presentan ambigüedad en la selección de la base, puesto que el formalismo no la precisa.

Las propiedades de estos métodos los hacen especialmente interesantes para estudiar sistemas confinados en una o más dimensiones, como los que se describen en esta memoria. Los resultados que se presentan en ella han sido obtenidos a través de computación con el código PARSEC [33], que emplea métodos en el espacio real. En el apartado siguiente describiremos detalles generales de su tratamiento de la DFT.

## 2.5. Código PARSEC

El código PARSEC, como otras implementaciones de métodos en espacio real, representa las funciones de onda, la densidad electrónica y los potenciales sobre una malla tridimensional, ortogonal y uniforme en el espacio real [34]. Sus puntos quedan definidos, para un tamaño  $L$  dado de la supercelda, a través de un único parámetro,  $h$ , que es el interespaciado entre puntos adyacentes. Este parámetro será el que controle la precisión numérica global de los cálculos. Así, la red de

puntos en una instancia de la supercelda cumple

$$\mathbf{r}(i, j, k) \equiv (x_i, y_j, z_k) = (ih, jh, kh), \quad (2.29)$$

con índices enteros  $i, j, k \in [1, L/h]$ .

Si bajo esta descripción se desea modelar un sistema con alguna dirección extendida, basta con imponer condiciones de contorno periódicas en los extremos relevantes de la celda. De este modo se pueden tratar sistemas periódicos tridimensionales, como es habitual en los métodos de ondas planas, pero ofreciendo además la posibilidad de tratar de forma efectiva sistemas confinados, y sistemas periódicos en sólo una o dos dimensiones.

Recordemos que la DFT nos permite escribir la energía del estado fundamental de un sistema de electrones e iones (con posiciones  $\mathbf{R}_a$ ) como un funcional unívoco de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  del sistema:

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{\text{e-ion}}(\{\vec{R}_a\}, [\rho]) + E_{\text{ion-ion}}(\{\vec{R}_a\}) + E_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2.30)$$

donde los diferentes términos son la energía cinética electrónica, la energía de interacción electrón-ion, la energía de interacción ion-ion, la energía de Hartree y la energía de intercambio-correlación. Una vez se encuentre la densidad electrónica que minimice este funcional se habrá resuelto de forma autoconsistente el conjunto de las ecuaciones de KS.

En cada una de las iteraciones de este proceso, el potencial que determina las ecuaciones de KS (Ec. 2.15) se obtendrá a partir de las contribuciones de los pseudopotenciales y del último valor obtenido para la densidad electrónica (Ec. 2.12). El nuevo valor de la densidad electrónica se obtendrá de las soluciones individuales para las funciones de onda electrónicas (Ec. 2.16). En esta implementación, el criterio de convergencia sobre el cálculo se impondrá sobre la diferencia entre los potenciales generados con las dos últimas densidades electrónicas. Una vez que la diferencia entre dos pasos consecutivos sea lo suficientemente pequeña, se considerará concluido el cálculo autoconsistente de las ecuaciones de KS y, de ser necesario, se reevaluarán las posiciones iónicas del sistema, empleando como criterio la magnitud de las fuerzas sobre los iones.

### 2.5.1. Discretización del problema

Puesto que el objetivo es resolver las ecuaciones de KS (Ec. 2.15), deberemos disponer de un modo de expresar las distintas magnitudes relevantes sobre la malla de puntos. El término cinético en un punto dado, expresado a través del Laplaciano de la función de onda, se trata mediante una aproximación por expansión en diferencias finitas con  $M$  puntos vecinos al considerado. Este procedimiento conlleva que la matriz del Hamiltoniano no sea estrictamente diagonal. Sin embargo, los  $M$  componentes por fila que introduce son típicamente varios órdenes de magnitud menores que las dimensiones del problema, con lo que en todo caso la mayor parte de la matriz la componen ceros.

Los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación se obtienen directamente para los puntos de la malla a partir de la última densidad electrónica disponible y, puesto que ambos son locales, sus representaciones matriciales son diagonales.

Se construye  $v_H$  resolviendo la ecuación de Poisson,  $\nabla^2 v_H(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$ , empleando el método del gradiente conjugado. Como paso previo, se establece una carga total nula en la supercelda para evitar su divergencia en los casos en que ésta se replique.

Para obtener  $v_{xc}$  se emplea la aproximación LDA, bajo la cual su valor en cada punto se obtiene encontrando el potencial de intercambio-correlación de un gas uniforme de electrones con la misma densidad electrónica que ese punto. PARSEC emplea para ello el funcional de Ceperley-Alder [35] en la parametrización de Perdew-Zunger [36].

El término iónico en la ecuación (2.12) se describe a través de pseudopotenciales iónicos de norma conservada y con términos no locales, separados a través del método de Kleinman-Bylander. Las partes local y no local se combinan para obtener la contribución de un ion dado del sistema al potencial,  $V_{ion}^a$  [30, 31]. El término no local se corresponde con una proyección angular dependiente del momento, y su aplicación a la función de onda (Ec. 2.15) se expresa como

$$V_{ion}^a(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) = V_{loc}(r_a)\psi_n(\mathbf{r}) + \sum_{lm} G_{n,lm}^a u_{lm}(\mathbf{r}_a)\Delta V_l(r_a), \quad (2.31)$$

donde  $\mathbf{r}_a = \mathbf{r} - \mathbf{R}_a$ ,  $u_{lm}$  es la pseudofunción de onda atómica correspondiente al momento angular con números cuánticos  $l$  y  $m$ ,  $\Delta V_l = V_l - V_{loc}$  relaciona la componente  $l$ -ésima del pseudopotencial iónico  $V_l$  y el potencial local  $V_{loc}$ , y  $G_{n,lm}^a$  son los coeficientes de proyección, que vienen dados por

$$G_{n,lm}^a = \frac{1}{\langle \Delta V_{lm}^a \rangle} \int d\mathbf{r} u_{lm}(\mathbf{r}_a) \Delta V_l(r_a) \psi_n(\mathbf{r}_a), \quad (2.32)$$

donde  $\langle \Delta V_{lm}^a \rangle$  es un factor de normalización:

$$\langle \Delta V_{lm}^a \rangle = \int d\mathbf{r} u_{lm}(\mathbf{r}_a) \Delta V_l(r_a) u_{lm}(\mathbf{r}_a). \quad (2.33)$$

La evaluación de la expresión (2.31) requiere, en principio, contabilizar las partes locales y no locales para todos los átomos del sistema, incluyendo las réplicas de los presentes en la supercelda. Sin embargo, no es necesario extender la suma de los términos no locales más allá de un número finito de átomos, puesto que fuera de su núcleo el pseudopotencial  $V_l$  vale  $-Z/r$  para todo  $l$ , con  $Z$  el número de electrones de valencia del pseudopotencial. Esto conlleva que  $\Delta V_l$  sea de corto alcance y limita su extensión en el espacio. Así, las integrales (2.32) y (2.33) se calculan sumando sobre los puntos de la malla que rodean a cada átomo.

Con respecto a la contribución local del potencial iónico, hay que tener en cuenta que presenta una suma divergente en el origen debido al potencial de Coulomb  $-Z/r$ . Esto puede ser evitado teniendo en cuenta que los pseudopotenciales son de corto alcance en el espacio recíproco. Si se calcula el término local del potencial iónico,  $V_{ion,loc}$ , en el espacio recíproco, luego puede ser trasladado al espacio real empleando una FFT. El procedimiento para calcular este término incluye un número de onda máximo  $\pi^2/2h^2$ , valor para el cual las FFT de las funciones de onda y los potenciales requieren una malla que contenga  $(L/h)^3$  puntos [37]. Se emplea el factor de estructura  $S_{ion}(\mathbf{q})$ , para un vector de onda  $\mathbf{q} = (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ , donde los  $n$  son enteros, y se computa con la suma

$$S_{ion}(\mathbf{q}) = \sum_a e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a}, \quad (2.34)$$

que se efectúa sobre las posiciones de los átomos en la supercelda. De ella se obtiene la componente local del potencial iónico como

$$V_{\text{ion,loc}}(\mathbf{q}) = S_{\text{ion}}(\mathbf{q})V_{\text{loc}}(q), \quad (2.35)$$

para luego ser transformado sobre el espacio real con una FFT. Hay que subrayar que, por el impacto de este algoritmo sobre la comunicación entre procesadores, que este proceso sólo se realiza una vez para cada conjunto de posiciones iónicas. Antes de comenzar el bucle para encontrar una solución autoconsistente para las ecuaciones de KS se calcula el potencial iónico local, que al depender tan sólo de las posiciones iónicas no variará hasta que se muevan éstas.

Tras los pasos descritos para llevar la ecuación de KS (Ec. 2.15) a la malla discreta extendida en el espacio real, se llega a la expresión

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \left[ \sum_{n_1=-N}^N C_{n_1} \psi_n(x_i + n_1 h, y_j, z_k) \right] + \\ & + \sum_{n_2=-N}^N C_{n_2} \psi_n(x_i, y_j + n_2 h, z_k) + \\ & + \sum_{n_3=-N}^N C_{n_3} \psi_n(x_i, y_j, z_k + n_3 h) \Big] + \\ & + [V_{\text{ion}}(x_i, y_j, z_k) + V_H(x_i, y_j, z_k) + \\ & + V_{\text{xc}}(x_i, y_j, z_k)] \psi_n(x_i, y_j, z_k) = \epsilon_n \psi_n(x_i, y_j, z_k). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Como se ha comentado, la expresión matricial del problema está cerca de ser diagonal, con la expansión en diferencias finitas de los términos cinéticos y las partes no locales de los potenciales iónicos como los responsables de introducir las entradas no diagonales. De todos modos, la densidad de la matriz es muy baja, y el código emplea algoritmos dirigidos a explotar esta característica para aumentar la eficiencia de cálculo.

En este tipo de cálculos resulta clave la capacidad de paralelización del código para aprovechar las ventajas que ofrece operar en nodos computacionales con un gran número de procesadores. El código PARSEC emplea el estándar MPI (*Message Passing Interface*) para coordinar el cálculo en paralelo. El procedimiento seguido consiste en subdividir el espacio en tantas regiones como procesadores se dispongan para la computación y, gracias a lo poco poblado de la matriz del

Hamiltoniano, o a lo poco deslocalizado del cálculo, la comunicación entre procesadores es muy reducida. Esta independencia permite un mejor aprovechamiento de los recursos computacionales, esquivando los cuellos de botella que impondría la espera debida a las comunicaciones entre núcleos. Así pues, el código PARSEC muestra un buen escalado de su eficiencia con respecto al incremento del número de procesadores, como se ilustra en la Fig. 2.1.

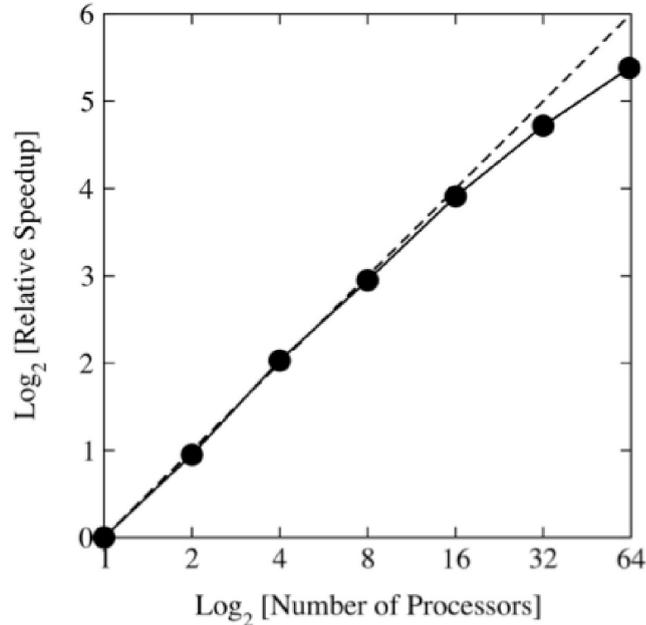


FIGURA 2.1: Escalado de la eficiencia computacional del código PARSEC ante paralelización para un problema tipo. Al reducir la comunicación entre procesadores, aumentar su número permite acercarse a una división ideal del problema en partes iguales sin que esto conlleve un incremento importante de latencia debida a dependencias cruzadas.

### 2.5.2. Fuerzas cuánticas y relajación

El ciclo de autoconsistencia se realiza bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, o con las posiciones iónicas fijas, pero cuando éste se haya completado se ha de constatar que las posiciones iónicas tomadas como paisaje de carga describen un sistema estable. Para ello se calculan las fuerzas entre iones a través de la siguiente expresión:

$$F_a^j = -\frac{\delta E_0}{\delta R_a^j}, \quad (2.37)$$

con  $E_0$  la energía alcanzada a través del ciclo de autoconsistencia y  $R_a^j$  la  $j$ -ésima coordenada de la posición del ion  $a$ .

Conociendo las fuerzas entre iones se puede determinar hacia dónde habrán de moverse los iones para buscar una configuración mas cercana al estado fundamental, situación que se considerará alcanzada cuando la fuerza neta media sobre el conjunto de los iones sea inferior a un valor umbral determinado.

Para obtener una expresión de las fuerzas a partir de la expresión (2.37), se emplea el teorema de Hellmann-Feynman [38], que nos permite encontrar una expresión para las fuerzas tomando la derivada del Hamiltoniano. En la formulación empleada esto se corresponde a emplear el funcional energía, que presenta los siguientes términos:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{tot}}[\rho] = & T[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ion,loc}}(\mathbf{r}) + \sum_{a,n,lm} \langle \Delta V_{lm}^a \rangle [G_{n,lm}^a]^2 + \\
 & + E_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + E_{\text{ion-ion}}(\{\mathbf{R}_a\}) + \alpha ,
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

donde la suma en  $n$  se hace sobre los estados ocupados y  $\alpha$  es la contribución de la parte no coulombiana del pseudopotencial en  $\mathbf{q} = 0$ .

A partir de la ecuación (2.37), encontramos que la fuerza sobre el ion  $a$  es

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_a = & \mathbf{F}_{\text{loc}}^a + \mathbf{F}_{\text{nonloc}}^a + \mathbf{F}_{\text{ion-ion}}^a \\
 = & - \int d\mathbf{r} \rho(r) \frac{\partial V_{\text{loc}}(r_a)}{\partial \mathbf{R}_a} - 2 \sum_{n,lm} \langle \Delta V_{lm}^a \rangle G_{n,lm}^a \frac{\partial G_{n,lm}^a}{\partial \mathbf{R}_a} - \frac{\partial E_{\text{ion-ion}}}{\partial \mathbf{R}_a},
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

en donde de nuevo nos encontramos con que el término local es divergente para  $r = 0$ , con lo que se recurre otra vez a plantear el cálculo en el espacio recíproco:

$$\mathbf{F}_{a,\text{loc}} = -iL^3 \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_a} V_{\text{loc}}(q) \rho(\mathbf{q}). \tag{2.40}$$

Para este cálculo se obtiene la densidad de carga en el espacio recíproco,  $\rho(\mathbf{q})$ , a través de una FFT, partiendo de la solución autoconsistente de las ecuaciones de KS en el espacio real.

El término  $\mathbf{F}_{noloc}^a$  en (Ec. 2.39) es de corto alcance y, por tanto, se calcula en el espacio real. Para evaluar el último término en esa ecuación, la fuerza entre iones  $\mathbf{F}_{ion-ion}^a$ , en los sistemas periódicos se realizan dos sumas, una sobre los vectores de la red y otra sobre los vectores de la red recíproca, usando el método de Ewald [39].

Con la suma de estos tres términos se encuentra la fuerza total sobre cada ion,  $\mathbf{F}_a$ , que servirá para determinar la dirección y magnitud de su movimiento en caso de que el conjunto de las fuerzas sobre todos los iones no satisfagan el criterio de estabilidad escogido para el cálculo.

# Capítulo 3

## Eficiencia del dopado negativo en nanocristales de semiconductores III-V con estructura de blenda de zinc

### 3.1. Introducción

#### 3.1.1. Motivación

La búsqueda de nuevos materiales que puedan servir como base para dispositivos altamente integrados, en el régimen del nanómetro, es de gran interés dentro de la industria de los semiconductores. Entre estos materiales, son especialmente importantes los nanocristales semiconductores, tales como los puntos cuánticos (QDs) [40]. Además de la ventaja que representa su reducido tamaño, los QDs ofrecen la posibilidad de controlar las propiedades de sus contrapartidas macroscópicas (tales como el *band gap*) al modificar su tamaño. En este capítulo mostramos que es posible realizar un análisis basado en el confinamiento cuántico para determinar cómo dopar nanoestructuras eficientemente; más concretamente, demostramos que el dopado de tipo  $n$  en nanoestructuras en blenda de zinc es más eficiente cuando los dopantes sustituyen a átomos del sistema huésped en las posiciones aniónicas.

Tanto en dispositivos electrónicos como optoelectrónicos es preciso que los semiconductores se adapten a sus necesidades específicas a través de dopado de tipo  $p$  y de tipo  $n$ . Entre los factores más relevantes que limitan la eficiencia del dopado en los semiconductores están la baja solubilidad de los átomos de impurezas y la formación de defectos que puedan inhibir las propiedades deseadas para los estados electrónicos que introduce la impureza. La solubilidad del donante puede ser evaluada a partir su energía de formación, la cual es una medida del coste energético que implica la introducción de la impureza donante dentro del material huésped. En el caso concreto del dopado de tipo  $n$ , que es el que consideraremos en este estudio, en los semiconductores de tipo II-VI y III-V es posible que se formen defectos conocidos como centros DX [41]. Éstos son de particular relevancia, puesto que su formación conlleva que un estado electrónico donante, inicialmente poco profundo, reduzca su energía hasta internarse en el medio del *band gap* del material huésped. Para que este proceso se estabilice, se requiere la ocupación completa de este estado electrónico, con lo que este defecto reduce netamente la población de portadores de carga negativos en el material, cuando precisamente se intenta incrementarla a través de su dopado.

La capacidad de dopado de los puntos cuánticos de semiconductores se reduce en comparación con la del material macroscópico debido a una solubilidad restringida, manifestada a través de unas energías de formación desfavorables. Específicamente, se ha visto que la energía de formación de dopantes sustitucionales de tipo  $p$  y  $n$  en QDs de Si aumenta, i.e., se desfavorece su inserción, al disminuir el tamaño del QD [42]. Se encuentra, además, que la situación es menos favorable en QDs de GaAs dopados negativamente en posición catiónica, dado que se encontró que el incremento en la energía de formación del donante venía además acompañada de la estabilización de defectos puntuales de tipo DX [25]. Sin embargo, los QDs de semiconductores III-V pueden ser dopados sustituyendo las posiciones tanto de cationes como de aniones. Por tanto, la cuestión que queremos explorar es si tales tendencias de dopado desfavorables ocurrirán en ambas posiciones; i.e., ¿se harán menos favorables para el dopado las energías de formación y se estabilizarán los defectos ante una reducción del tamaño físico del sistema para ambas posiciones de dopado, aniónica y catiónica?

Para analizar esta cuestión llevamos a cabo un estudio detallado de la energía de formación y la posible estabilización de los centros DX en QDs de InP con dopado de tipo  $n$ , mostrando que los QDs de semiconductores III-V con estructura

de blenda de zinc no deben doparse por sustitución catiónica sino aniónica. Nos encontramos con que las energías de formación crecen al disminuir el tamaño del nanocrystal para dopantes en ambas posiciones, catiónica y aniónica. Sin embargo, la formación de centros DX se ve favorecida, con respecto a su respuesta en la posición aniónica, cuando el donante toma la posición del catión.

### 3.1.2. Sistema

Hemos construido QDs esféricos de InP, con diámetros de 1.50, 1.82 y 2.36 nm, a partir de la estructura de blenda de zinc del cristal (estos sistemas contienen 87, 147 y 293 átomos de núcleo cristalino, respectivamente). Los enlaces no saturados de los In y P en la superficie fueron pasivados usando átomos hidrogenoides ficticios con carga fraccionaria [43]. Los nanocristales han sido centrados en el átomo de In o de P que será reemplazado en cada caso por la impureza externa. Como dopantes, hemos utilizado un átomo de Si para sustituir al catión ( $\text{Si}_{\text{In}}$ ), y un átomo de Se para sustituir al anión ( $\text{Se}_{\text{P}}$ ). Las posiciones de todos los iones que componen los QDs, a excepción de aquellos que están en la superficie, han sido relajadas. Introducimos esta ligadura en la superficie para imitar el efecto de una capa cobradora, que se manifiesta en la forma de pasivación química en los nanomateriales semiconductores, tales como NWs o QDs, construidos en ciertas condiciones experimentales [1, 44].

## 3.2. Energía de formación

Al reemplazar un átomo de In (P) por un átomo de Si (Se) se introduce en el nanocrystal huésped un estado no degenerado con simetría  $a_1$  y carácter orbital dominante  $s$ . El estado donante está localizado sobre la impureza, tal y como muestra la Fig. 3.1; se puede ver también que la simetría  $T_d$  del cristal se preserva en la vecindad de la impureza. Hemos calculado la energía de enlace de los estados donantes en los QDs como la diferencia entre la energía de ionización y la afinidad electrónica de los nanocristales dopados y no dopados, respectivamente. Hemos extrapolado nuestros cálculos hasta el límite del cristal a través de un ajuste a una función exponencial, teniendo en cuenta que la energía de enlace viene determinada por una interacción coulombiana electrón-hueco prácticamente no apantallada, tal y como se ha hecho con QDs de Si con dopado de tipo  $n$  [42]. Dado que el cristal

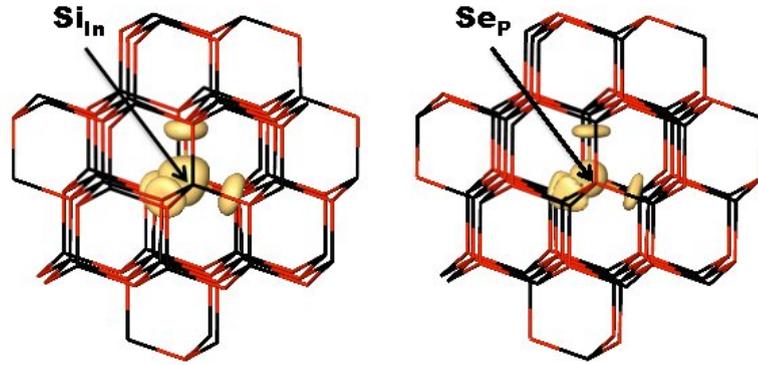


FIGURA 3.1: Densidad de carga asociada al estado donante introducido en el nanocrystal de InP de diámetro 1.50 nm, dopado negativamente con  $\text{Si}_{\text{In}}$  (panel izquierdo) y con  $\text{Se}_{\text{P}}$  (panel derecho). Los símbolos rojos y negros representan átomos de In y P, respectivamente. La densidad de carga se representa al 30 % de su valor máximo.

de InP posee un excitón con un gran radio de Bohr, hemos incluido en nuestros cálculos nanocristales que contienen miles de átomos en su núcleo cristalino, tal como se hizo al extrapolar la energía de enlace en los InP-QDs de tipo  $p$  [45]. Nuestro cálculo de la energía de enlace extrapolada al límite cristalino se reduce a un valor de 0.1 eV, lo cual está en buen acuerdo con el carácter poco profundo de los estados donantes en el cristal, según se determina experimentalmente [46].

El cálculo de las energías de formación para las impurezas requiere el uso de los potenciales químicos de los elementos que son intercambiados en el nanocrystal [25]. Estos potenciales se refieren a la energía de la fuente de partículas del cual los átomos son tomados, y dependen del entorno de trabajo. Dado que estamos interesados en los efectos que el confinamiento cuántico introduce sobre ciertas propiedades del sistema, podemos evitar la dependencia de los potenciales químicos si calculamos las energías de formación relativas al cristal, utilizando la expresión

$$\Delta E_f = [E_{T,QD}(X_Y) - E_{T,QD}(\text{puro})] - [E_{T,cristal}(X_Y) - E_{T,cristal}(\text{puro})], \quad (3.1)$$

donde  $E_{T,QD}$  y  $E_{T,bulk}$  representan las energías totales del nanocrystal y cristal, respectivamente, y  $X_Y = \{\text{Si}_{\text{In}}, \text{Se}_{\text{P}}\}$ . Como se puede ver en la Fig. 3.2, las energías de formación aumentan monótonamente con el decrecimiento del diámetro de los nanocristales, como consecuencia del creciente confinamiento cuántico. La similitud entre el comportamiento de las energías de formación para ambos sistemas se puede explicar con argumentos simples basados en la estructura electrónica. Dado que tanto los estados de  $\text{Si}_{\text{In}}$  como los de  $\text{Se}_{\text{P}}$  tienen un marcado carácter orbital  $s$ , de manera semejante al primer orbital molecular desocupado (LUMO) (ver Fig. 3.1), aquéllos reaccionarán al confinamiento de forma semejante a este último estado, i.e., la energía de los estados electrónicos se incrementará para menores diámetros del nanocrystal o, equivalentemente, con el incremento de confinamiento cuántico. Y, en tanto que los estados asociados con las impurezas están ocupados por un electrón, en ambos casos éstos contribuirán a la energía total de los QDs, incrementando así la energía de formación de los dopantes a través de un incremento en el valor del primer término de la parte derecha de la Ec. (3.1). Nuestro resultado predice una menor concentración de impurezas en QDs de InP con dopado de tipo  $n$  en comparación con el cristal debido a argumentos energéticos, siendo esto independiente de si los dopantes están situados en posición catiónica o aniónica. Se ha encontrado, además, un incremento en las energías de formación de impurezas en distintos nanocristales [25, 42, 47], indicando con ello que esto podría ser una propiedad intrínseca de estos nanomateriales, tal como han afirmado otros autores [47].

### 3.3. Puntos cuánticos dopados con silicio

En contraste con el comportamiento de la energía de formación, hemos encontrado importantes diferencias entre los nanocristales dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$  y  $\text{Se}_{\text{P}}$  en lo que respecta a la formación de centros DX. Estos centros se corresponden con defectos negativamente cargados en los cuales, o bien las impurezas dopantes o uno de sus primeros vecinos sufre un desplazamiento a lo largo de una dirección principal del cristal que induce la ruptura de un enlace [41]. Para tener una referencia a partir de la cual entender la evolución de las diferentes energías asociadas a esto proceso de formación, definimos como coordenada de configuración  $Q$  el desplazamiento del átomo dislocado con respecto a su posición ideal.

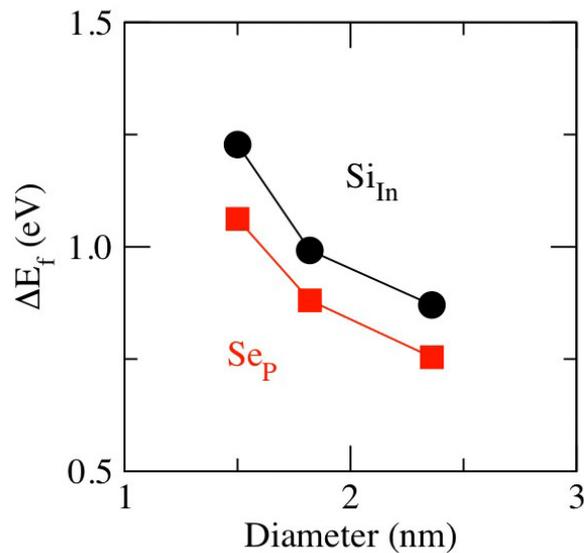


FIGURA 3.2: Energías de formación relativas a las del cristal para las impurezas  $Si_{In}$  (círculos) y  $Se_P$  (cuadrados) introducidas en los QD de InP.

### 3.3.1. Estructura

En el panel izquierdo de la Fig. 3.3 representamos los diagramas de configuración obtenidos para los QDs de InP dopados con  $Si_{In}$ . En ellos encontramos dos configuraciones que presentan un mínimo local en las energías totales de los QDs cargados negativamente. En uno de estos mínimos ( $Q = 0$ ), el electrón extra ocupa el estado de la impureza donante (panel izquierdo de la Fig. 3.1) y se preserva la simetría  $T_d$  del cristal. En el otro mínimo local ( $Q \simeq 2.4$  a.u.), el átomo de Si rompe uno de sus enlaces y sufre un desplazamiento a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$ , adoptando una posición intersticial, lo que se corresponde a la formación del centro DX (panel izquierdo de la Fig. 3.4). En esta última configuración la simetría del cristal se ve reducida, pasando de  $T_d$  a  $C_{3v}$ . Esta transformación desde la configuración  $Si_{In}^-$  hasta la de centro DX puede ser entendida en términos de interacción electrostática. En la configuración con simetría  $T_d$ , el átomo de Si negativamente cargado está enlazado a cuatro átomos de P, con carácter aniónico, de modo que la impureza experimenta una repulsión coulombiana con respecto a sus primeros vecinos. Esta fuerza electrostática desestabiliza la posición con coordinación cuatro de la impureza, al ser “empujada” hacia una de las regiones intersticiales vecinas, que alcanzará si pasa a través de la barrera energética que representa romper uno de los enlaces Si-P. Puesto que la interacción coulombiana es mayor para QDs más

pequeños (las funciones de onda electrónicas están más localizadas en el espacio), la barrera energética que impide este desplazamiento crecerá con el tamaño del nanocrystal. Encontramos que las barreras energéticas para los QDs de diámetro 1.50 nm, 1.82 nm y 2.36 nm son de 0.18 eV, 0.37 eV y 0.47 eV, respectivamente.

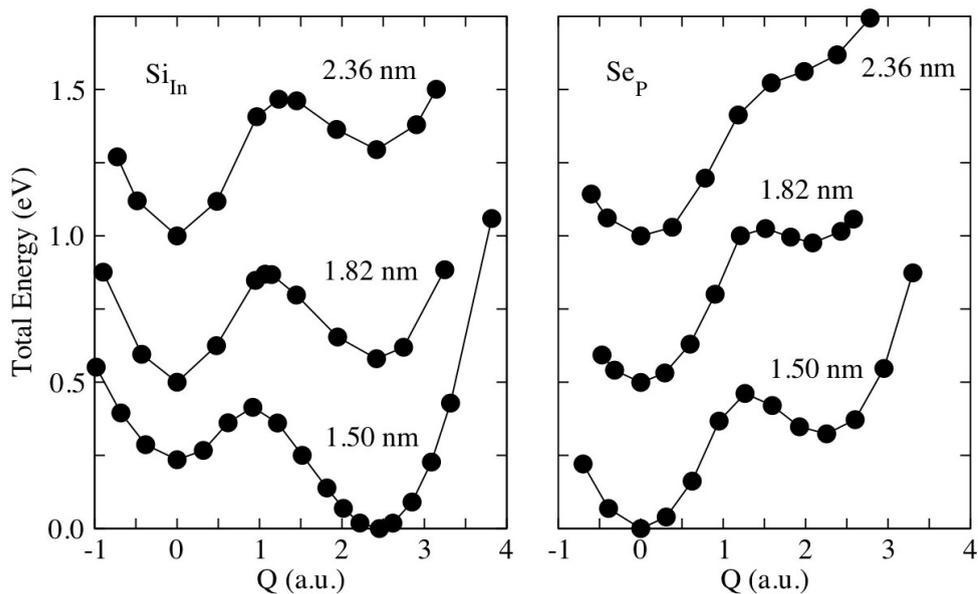


FIGURA 3.3: Diagramas de configuración de QDs de InP con impurezas  $\text{Si}_{\text{In}}$  (panel izquierdo) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (panel derecho) cargadas negativamente.

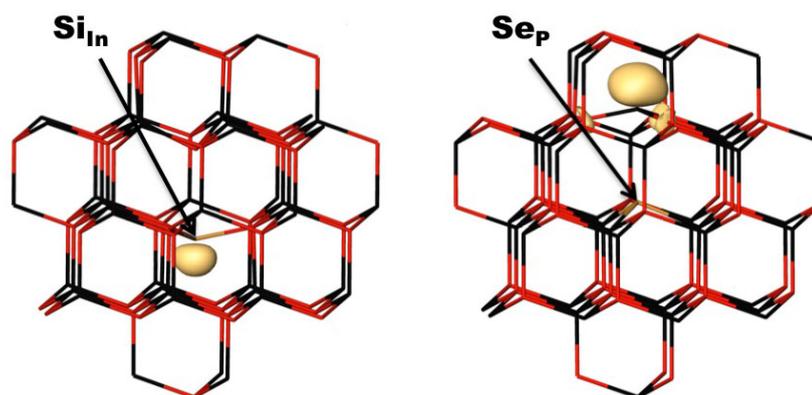


FIGURA 3.4: Centros DX correspondientes a nanocristales de InP de 1.50 nm de diámetro, dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$  (panel izquierdo) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (panel derecho). Se muestra también la densidad de carga asociada con el autoestado que ocupa el par electrónico de mayor energía en el estado fundamental. Los símbolos rojos y negros representan los átomos de In y P, respectivamente. La densidad de carga se representa al 30% de su valor máximo.

### 3.3.2. Estructura electrónica

La transformación desde la configuración  $\text{Si}_{\text{In}}^-$  a la de centro DX introduce cambios importantes en la estructura electrónica de los QDs dopados y, en particular, en la energía del estado de la impureza donante (ver panel izquierdo de la Fig. 3.5). La reducción en la simetría iónica del nanocrystal se ve acompañada de la separación de tres estados degenerados con simetría  $t_2$  en un estado con degeneración simple (simetría  $a_1$ ) y dos doblemente degenerados (simetría  $e$ ). Uno de estos estados con degeneración triple ( $t_{2c}$ ; ver la Fig. 3.5) genera un estado no degenerado [ $a_1(t_{2c})$ ] que se acopla fuertemente con el estado donante durante la deformación del nanocrystal. Como resultado de esta interacción, el estado de la impureza evoluciona hasta mostrar un carácter orbital dominante  $p$  y su posición desciende significativamente dentro de la banda de energías prohibidas. A la diferencia de energía electrónica derivada de esta interacción se la ha considerado la causante de la estabilización de los centros DX [25, 48]. Tal ganancia energética decrece cuando el tamaño del nanocrystal aumenta. Puesto que el estado de la impureza en la configuración DX posee un carácter orbital dominante diferente al del LUMO, su energía no aumenta al mismo ritmo a causa del confinamiento cuántico como lo hace en la posición  $T_d$  (la diferencia entre las energías de ambos estados es de 1.22 eV, 0.97 eV y 0.84 eV para los QDs de 1.50 nm, 1.82 nm y 2.36 nm de diámetro, respectivamente). Aún así, este fenómeno no es el único que contribuye a la diferencia energética neta al formarse el defecto, dado que nuestros resultados muestran también cierta deformación en los estados ocupados con carácter semejante al de banda de valencia, comparado en este caso con el carácter del último orbital molecular ocupado (HOMO).

Globalmente, los argumentos coulombiano y de estructura electrónica presentados explican los diagramas de configuración que se muestran en el panel izquierdo de la Fig. 3.3. En el nanocrystal más pequeño, la configuración con el átomo de Si cargado negativamente y con coordinación cuatro, que presenta simetría  $T_d$ , es inestable, y la configuración que representa el mínimo global para el nanocrystal es aquella en la que el átomo impureza tiene coordinación tres, dando lugar a una simetría  $C_{3v}$  (i.e., la configuración de centro DX). Según aumenta el tamaño del nanocrystal, la diferencia entre los dos mínimos en las energías totales se ve reducida y pasa a invertirse. En el límite del cristal, la única configuración que presenta un mínimo se corresponde con el cristal no deformado, con simetría  $T_d$ .

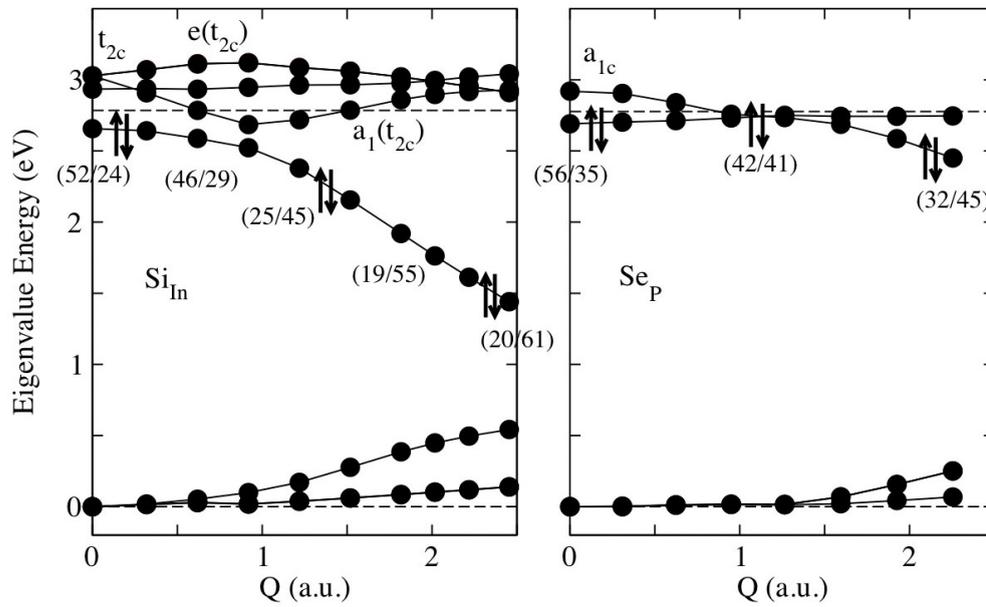


FIGURA 3.5: Estructura electrónica de los nanocristales de InP con diámetro de 1.50 nm cargados negativamente, dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$  (panel izquierdo) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (panel derecho). Las flechas representan el estado de la impureza que está ocupado por el par electrónico de mayor energía y los números entre paréntesis sus caracteres orbitales proyectados ( $s/p$ ). Las líneas discontinuas se corresponden con los niveles de energía de los estados HOMO y LUMO del nanocrystal no dopado, que son usadas como referencia.

### 3.4. Puntos cuánticos dopados con selenio

En términos de formación de centros DX, la situación que nos encontramos al estudiar nanocristales dopados en el anión difiere significativamente de aquellos dopados en el catión (ver panel derecho de la Fig. 3.3). Los diagramas de energías totales con respecto a la coordenada de configuración muestran un prominente mínimo global para los nanocristales no deformados y con simetría  $T_d$  ( $Q = 0$ ). En esta configuración, el electrón extra ocupa el estado de la impureza (panel derecho de la Fig. 3.1), al igual que sucede con los QDs de  $\text{Si}_{\text{In}}^-$  no deformados. Encontramos un segundo mínimo metaestable que se corresponde con la formación de un centro DX solamente para los dos nanocristales más pequeños. En esta última configuración, un átomo de In con carácter iónico que ha sido inicialmente enlazado al átomo de Se rompe este enlace, sufre un desplazamiento a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$  y adopta una posición intersticial (panel derecho de la Fig. 3.4). La deformación iónica que tiene lugar en este proceso es la equivalente a la deformación que ocurre en la formación de los centros DX para los QDs de InP

dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$ . Sin embargo, en este caso el átomo desplazado de su posición ideal es un primer vecino de la impureza, en lugar de ella misma.

### 3.4.1. Estructura

El mecanismo subyacente a esta transformación puede ser también descrito a través de una interacción coulombiana. La impureza  $\text{Se}_{\text{P}}$  con coordinación cuatro, situada en la posición con simetría tetraédrica, es estable (la impureza negativamente cargada está ahora rodeada por cationes en lugar de aniones, así que experimenta una atracción coulombiana hacia sus primeros vecinos, y no la repulsión que sufre el  $\text{Si}_{\text{In}}^-$ ). De todos modos, la acumulación de carga electrónica extra alrededor de la impureza produce cierta inestabilidad en uno de los átomos de In que enlazan con ella, el cual está rodeado por la impureza ionizada y tres átomos de P con carácter aniónico. En estas circunstancias, la formación de un centro DX a partir de un nanocristal no deformado siempre implica atravesar altas barreras energéticas (las encontradas para QDs con diámetro de 1.50 nm y 1.82 nm son de 0.46 eV y 0.52 eV, respectivamente).

### 3.4.2. Estructura electrónica

La diferencia en el átomo que causa la deformación iónica (un átomo catiónico al lado de la impureza y no ella misma) también introduce profundos cambios en la estructura electrónica de los QDs deformados. Cuando los nanocristales son dopados en la posición catiónica, hay un estado antienlazante  $t_{2c}$  localizado en la impureza. Este estado acompaña a la impureza durante la deformación del cristal e interactúa fuertemente con el estado donante. Cuando el nanocristal es dopado por sustitución del anión (ver panel derecho de la Fig. 3.5) no hay tal estado, y el mayor efecto de la deformación iónica es el descenso en energía de un estado vacío ( $a_{1c}$ ) con la misma simetría y carácter orbital que el estado de la impureza. Este estado cruza el nivel energético de la impureza y captura el par de electrones que ocupaban el estado donante. Como resultado de este proceso existe una ganancia de energía, pero ésta es despreciable si se compara con la obtenida por el nanocristal dopado por sustitución del catión. La energía del estado de la impureza disminuye 0.24 eV y 0.13 eV en los nanocristales con diámetro de 1.50 nm y 1.82 nm, respectivamente.

# Capítulo 4

## Eficiencia del dopado negativo en nanohilos de semiconductores III-V con estructura de blanda de zinc

### 4.1. Introducción

#### 4.1.1. Motivación

Los nanohilos (NWs) semiconductores son de gran interés tanto desde un punto de vista fundamental como tecnológico [49]. Sus reducidas dimensiones ofrecen la posibilidad de ajustar sus características electrónicas y ópticas con respecto a sus contrapartidas macroscópicas al explotar los efectos del confinamiento cuántico. Además, pueden transportar eficientemente portadores de carga eléctrica y han sido utilizados como bloques básicos en la construcción de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos funcionales dentro del régimen del nanómetro. Con tales propiedades, se considera que los NWs semiconductores son materiales que desempeñarán en el futuro un papel prominente en la industria de los semiconductores.

Sin embargo, el reducido tamaño de las nanoestructuras puede también traer consigo características no deseadas para el funcionamiento de dispositivos que utilicen dopado de tipo  $p$  o de tipo  $n$ . Por ejemplo, se ha mostrado que en los puntos

cuánticos (QDs) semiconductores la solubilidad de los átomos de impurezas puede reducirse en comparación con la observada en el cristal [25, 42, 47]. Se ha encontrado también que el confinamiento cuántico puede causar la aparición de defectos que inhiben las características que se esperan para los estados electrónicos de las impurezas [25, 50]. En este capítulo mostramos que estas circunstancias pueden darse también en NWs semiconductores III-V que cristalizan en una estructura de blenda de zinc. En particular, mostramos que la solubilidad del dopante en NWs de tipo  $n$ , evaluada a través de su energía de formación, decrece monótonamente al disminuir el diámetro del nanomaterial. Mostramos, además, que existen posiciones para el dopante que favorecen la estabilización de centros DX en los NWs. La formación de estos defectos inhibe la contribución de los dopantes a la población de portadores de carga libres, limitando así la utilidad tecnológica de los NWs. En este proceso los niveles de energía de los estados aportados por la impureza pueden disminuir hasta 1 eV dentro del gap fundamental.

En este capítulo mostramos los resultados obtenidos con cálculos *ab initio* en NWs de InP. El propósito de estudiar estos NWs es doble. En primer lugar, los NWs de InP dopados negativamente están entre las estructuras con las que se han hecho avances prometedores en el ámbito experimental, incluyendo la implementación de diodos y transistores de efecto campo al unirlos con NWs de InP con dopado de tipo  $p$  [15, 51]. Con este estudio intentamos ampliar la información disponible que sea de utilidad a la hora de diseñar dispositivos y aplicaciones basados en NWs de InP de tipo  $n$ . En segundo lugar, y con una perspectiva más fundamental, estos resultados nos permiten establecer una comparación con los que hemos obtenido para QDs de InP de tipo  $n$  y que se muestran en el tercer capítulo de esta tesis. Con esta comparación pretendemos observar la influencia de la distinta dimensionalidad del material en las propiedades de las nanoestructuras semiconductoras dopadas negativamente.

### 4.1.2. Sistema

Construimos modelos cilíndricos de NWs de InP con diámetros de 0.94 nm, 1.41 nm y 1.88 nm. Estos NWs están orientados a lo largo de la dirección  $\hat{z} \equiv \langle 111 \rangle$  de la estructura de blenda de zinc y han sido pasivados utilizando átomos hidrogenoides ficticios con carga fraccionaria [43]. Dopamos negativamente los NWs en su

eje, introduciendo las impurezas tanto en posición catiónica como aniónica. Concretamente, utilizamos un átomo de Si para sustituir al catión ( $\text{Si}_{\text{In}}$ ) y un átomo de Se para sustituir al anión ( $\text{Se}_{\text{P}}$ ).

Consideramos seis capas de InP extendiéndose ortogonalmente a  $\hat{z}$ , que son replicadas sólo en esta dirección empleando condiciones de contorno periódicas. Así, trabajamos con una supercelda unidimensional con dos veces el tamaño de la celda primitiva, la cual tiene tres capas de InP a lo largo de  $\hat{z}$ . Hacemos esto para eliminar las interacciones entre impurezas, dejando a los dopantes separados  $2\sqrt{3}a$  en  $\hat{z}$ , siendo  $a$  la constante de red del cristal. En nuestros cálculos sólo consideramos el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin. Para las direcciones no periódicas  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  definimos un dominio cilíndrico con un radio suficientemente grande como para permitir que las funciones de onda de Kohn-Sham se anulen antes de llegar a la frontera. A todos los átomos en los NWs se les ha permitido relajar sus posiciones, excepto para aquéllos que se encuentran en su superficie. Esta limitación se introduce para imitar las condiciones experimentales en las que NWs de InP están cubiertos con capas amorfas cobertoras [15, 52]. Su principal efecto es hacer electrónicamente inertes los estados superficiales de los NWs, pero también reduce la importancia de la relajación en la capa más externa de los NWs.

En este capítulo nos interesaremos por la eficiencia del dopado de tipo  $n$  en los NWs, estudiando la energía de formación de las impurezas y la posible estabilización de defectos de tipo centro DX. El primer factor afecta a la dopabilidad del sistema a través de consideraciones energéticas, dado que es una medida del coste de energía ligado a la introducción del dopante en el material huésped. Los centros DX están entre los defectos más relevantes que pueden presentarse en los materiales semiconductores II-VI y III-V con dopado negativo [41], puesto que pueden impedir un dopado eficiente de los NWs al introducir en los estados donantes un descenso en energías hacia el centro del *band gap*. En nuestros cálculos empleamos dopantes introducidos en los NWs mediante sustitución atómica tanto en posición catiónica como aniónica, con objeto de plantear una comparación que muestre la opción más eficiente a la hora de escoger la posición de dopado.

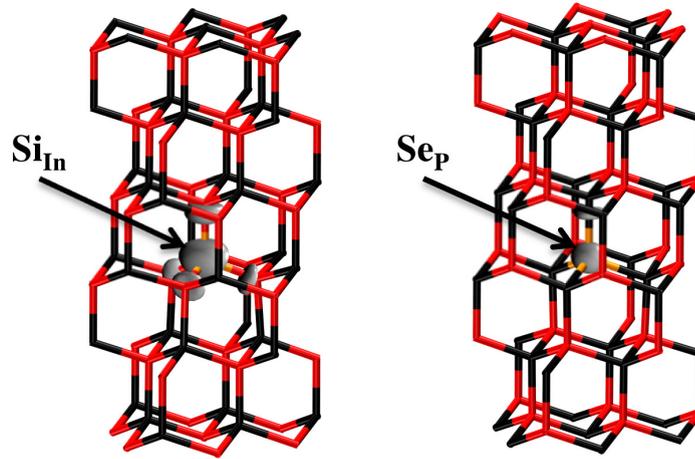


FIGURA 4.1: Densidad de carga asociada al estado donante introducido en el NW de InP con diámetro de 0.94 nm al dopar con  $\text{Si}_{\text{In}}$  (izquierda) y con  $\text{Se}_{\text{P}}$  (derecha). Los símbolos negros y rojos representan iones de In y P, respectivamente. La densidad de carga se muestra al 40 % de su valor máximo.

## 4.2. Energía de formación

Al dopar negativamente los NWs de InP se introduce en el nanomaterial huésped un estado electrónico no degenerado debido a la impureza, con simetría  $a_1$  y carácter orbital dominante  $s$ , tal y como se muestra en la Fig. 4.1. La energía de formación del dopante,  $E_f$ , se puede obtener a partir de la expresión

$$E_f(X_Y) = E_{T,NW}(X_Y) - E_{T,NW}(\text{puro}) + \mu(Y) - \mu(X), \quad (4.1)$$

en donde  $E_{T,NW}$  representa la energía total del nanomaterial,  $\mu(X)$  y  $\mu(Y)$  son los potenciales químicos de los elementos intercambiados en los NWs, y  $X_Y = \{\text{Si}_{\text{In}}, \text{Se}_{\text{P}}\}$ . Los potenciales químicos están referidos a la energía de las fuentes de partículas de los que son obtenidos los átomos y dependen del entorno de trabajo. Su aparición en las ecuaciones se puede evitar si nos centramos en los efectos que el confinamiento cuántico tiene en la energía de formación; es decir, al computar la energía de formación con respecto a la que se obtiene en el cristal:

$$\Delta E_f = [E_{T,NW}(X_Y) - E_{T,NW}(\text{puro})] - [E_{T,\text{cristal}}(X_Y) - E_{T,\text{cristal}}(\text{puro})], \quad (4.2)$$

en donde  $E_{T,\text{cristal}}$  representa la energía total para el sistema macroscópico.

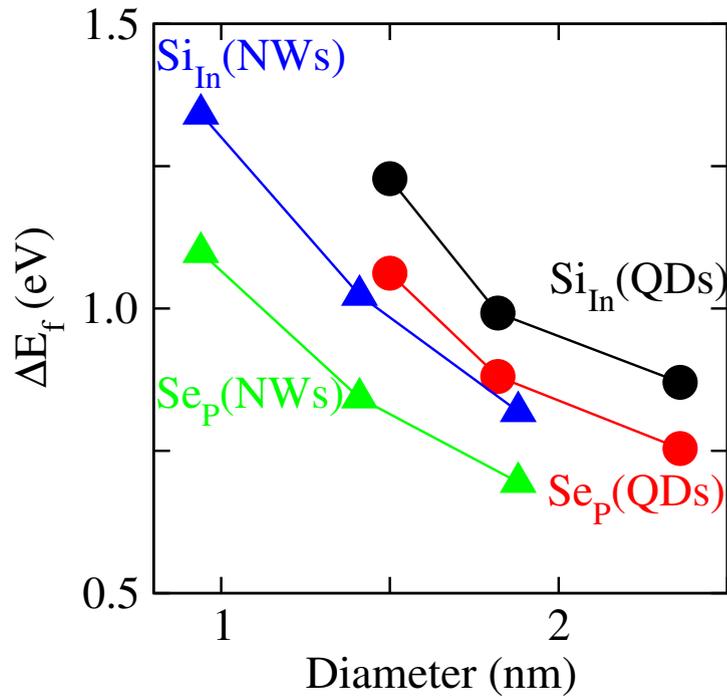


FIGURA 4.2: Los triángulos representan las energías de formación en los NWs de InP, relativas a las encontradas en el cristal, de las impurezas  $\text{Si}_{\text{In}}$  (azul) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (verde) introducidas, en relación al diámetro de las estructuras. Los círculos se corresponden con las energías de formación relativas de las impurezas  $\text{Si}_{\text{In}}$  (negro) y  $\text{Se}_{\text{P}}$  (rojo) al ser introducidas en nanocristales esféricos de InP, proveniente de los resultados presentados en el tercer capítulo de esta memoria. En todos los casos se observa un crecimiento monótono de la energía de formación relativa con el aumento del confinamiento cuántico. La menor dimensionalidad de los QDs con respecto a los NWs conlleva además que, para un diámetro dado, la energía de formación relativa de las impurezas sea mayor en los primeros, confinados en las tres dimensiones.

Como podemos ver en la Fig. 4.2, la energía de formación para ambas impurezas,  $\text{Si}_{\text{In}}$  y  $\text{Se}_{\text{P}}$ , crece monótonamente al decrecer el diámetro de los NWs. La similitud en el comportamiento de las energías de formación para ambas impurezas puede explicarse como resultado del confinamiento. En materiales semiconductores, el confinamiento cuántico amplía la banda fundamental de energías prohibidas del cristal macroscópico al incrementar la energía del mínimo de banda de conducción (CBM) y reducir la del máximo de la banda de valencia (VBM). Los estados asociados a las impurezas, representados en la Fig. 4.1, poseen carácter orbital dominante  $s$ , característico del CBM, y por tanto reaccionan al confinamiento de forma semejante a como lo hace este estado. Así pues, los estados electrónicos de los dopantes crecen en energía con la disminución del diámetro de los NWs o, equivalentemente, con el aumento del confinamiento cuántico. Tal incremento

en la energía del estado electrónico con ocupación unidad se refleja en la energía total del nanomaterial dopado, lo que conlleva un incremento de la energía de formación de las impurezas, siguiendo la relación que se establece en la Ec. (4.2). Nuestro estudio predice una menor concentración de impurezas en NWs de InP dopados negativamente en comparación con el cristal igualmente dopado debido a argumentos energéticos. Esta limitación en la capacidad de dopado es más relevante para los NWs más pequeños, y es independiente de que los dopantes sean colocados en posición aniónica o catiónica. Entre estas dos formas de dopado tan sólo encontramos diferencias cuantitativas, que van en favor del primero.

En la Fig. 4.2 representamos también las energías de formación relativas de las impurezas de  $\text{Si}_{\text{In}}$  y  $\text{Se}_{\text{P}}$  en QDs de InP, obtenidas en nuestro estudio previo de estos sistemas [50]. Estos datos corroboran el aumento de la energía de formación como consecuencia del confinamiento cuántico como propiedad intrínseca de los nanomateriales. En los nanocristales aplicamos los mismos argumentos electrónicos para explicar la tendencia. Los estados electrónicos están confinados en un dominio físico tridimensional, lo cual se refleja a través de mayores energías de formación relativas para un diámetro dado que en los NWs, en los que el confinamiento sólo se manifiesta en la dirección radial. Nuestros cálculos predicen un incremento en las energías de formación de los dopantes con el progresivo decrecimiento de la dimensionalidad de los nanomateriales o, en otras palabras, con el aumento del número de dimensiones confinadas.

### 4.3. Centros DX

Al contrario de lo que sucede con la energía de formación, la posición en la que sustituye la impureza es determinante en lo relativo a la formación de defectos del tipo centro DX. Estos centros son defectos cargados negativamente en los cuales o bien el mismo donante, o bien uno de sus vecinos, sufre un desplazamiento acompañado de la ruptura de un enlace que introduce un nivel en medio de la banda de energías prohibidas, lo que en conjunto impide la actividad eléctrica de otros donantes [41]. En sistemas macroscópicos, los defectos de tipo DX pueden aparecer al mezclar el material con otros elementos o al incrementar la presión hidrostática ejercida sobre el material. Trabajos recientes en QDs semiconductores han mostrado que estos defectos pueden también aparecer como consecuencia del confinamiento cuántico en tres dimensiones [25, 50]. Su formación en NWs

semiconductores todavía no está estudiada, y éste es precisamente es el objetivo de este capítulo.

La naturaleza altamente anisotrópica de los NWs obliga a diferenciar entre las dislocaciones iónicas que ocurren a lo largo de la dirección axial de los NWs y aquellas que ocurren con un componente en la dimensión radial. Las primeras se corresponden con desplazamientos, acompañados de la ruptura de un enlace a lo largo de  $\hat{z} \equiv \langle 111 \rangle$ , mientras que en las segundas los enlaces rotos son los de las direcciones equivalentes en el cristal de blenda de zinc,  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$  y  $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$ , siendo las tres indistinguibles en la simetría de la nanoestructura. Definiendo la coordenada generalizada  $Q$  como el desplazamiento del átomo dislocado con respecto a su posición ideal podremos dar cuenta de las variaciones energéticas relevantes para la formación de centros DX en los NWs. La energía de formación de los centros DX se determina a través de una comparación directa entre la energía total del sistema cargado negativamente en la configuración de centro DX y la energía total del sistema cargado negativamente que respeta localmente la simetría tetragonal en torno a la impureza.

### 4.3.1. Nanohilos dopados con silicio

En la Fig. 4.3 se muestra el diagrama de configuración obtenido para el NW de InP dopado con  $\text{Si}_{\text{In}}$ , tanto para la dislocación axial como para la radial. Encontramos que los NWs cargados negativamente presentan dos configuraciones con un mínimo local de energía en todos los diámetros estudiados. Uno de esos mínimos ( $Q = 0$ ) se corresponde con el estado  $\text{Si}_{\text{In}}^-$ , en donde el electrón extra presente en la supercelda ocupa el estado de la impureza donante, representado en la Fig. 4.1. El otro mínimo de energía ( $Q \sim 2.5 a.u.$ ) se corresponde con la formación del centro DX, que resulta del desplazamiento del átomo de Si a lo largo de una de las cuatro direcciones tetrahédricas (la axial y las tres radiales), adoptando finalmente una posición intersticial (Fig. 4.4). La transformación desde la configuración  $\text{Si}_{\text{In}}^-$  hasta la de centro DX puede justificarse a través de una fuerza coulombiana. Cuando  $Q = 0$ , el átomo de Si cargado negativamente está enlazado a cuatro átomos de P, de carácter aniónico, con lo que experimenta una fuerza coulombiana repulsiva que ayuda a sobrepasar la barrera de potencial que se deriva de la rotura de uno de los enlaces Si-P. En la configuración de centro DX, el átomo de Si cargado negativamente está enlazado a tres átomos de P, teniendo como

segundos vecinos tres átomos catiónicos de In. Es de esperar que las interacciones electrostáticas en el NW decrezcan al incrementar el diámetro de éstos, dado que las funciones de onda electrónicas estarán menos localizadas en el espacio. En efecto, las barreras energéticas crecen monótonamente con el diámetro, como se observa en las deformaciones axiales, a partir de las cuales se calculan barreras de 0.30 eV, 0.46 eV y 0.70 eV para los NWs con diámetros de 0.94 nm, 1.41 nm y 1.88 nm, respectivamente. Los movimientos radiales muestran la misma tendencia, aunque con variaciones que pueden atribuirse a efectos de superficie; es decir, a la proximidad del átomo desplazado a la superficie del material.

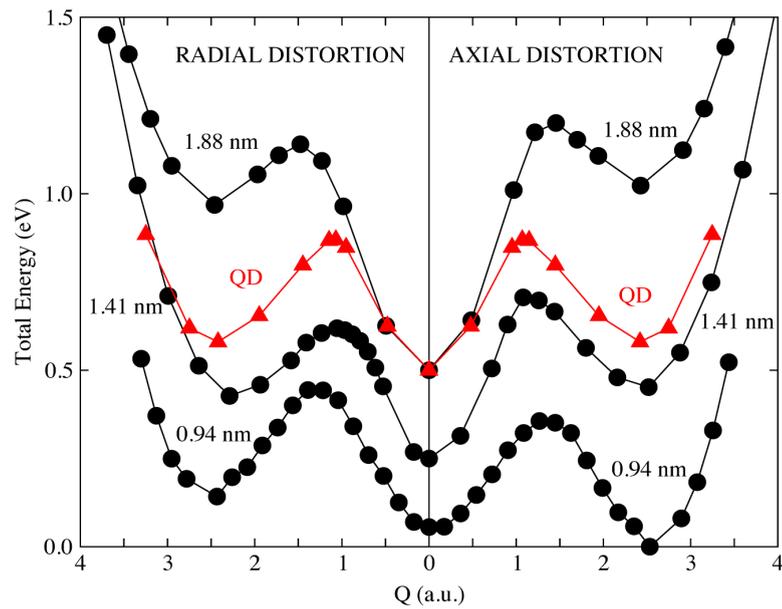


FIGURA 4.3: Diagramas de configuración para los NWs de InP dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$  y cargados negativamente, para deformación axial y radial. A efectos comparativos, se incluyen los resultados obtenidos en la deformación en un nanocristal con un diámetro semejante al del mayor NW considerado (triángulos rojos).

El átomo de Si que se introduce como impureza se desplaza para crear centros DX en los NWs, y esto conlleva una reducción significativa de la energía del estado electrónico de la impureza dentro de la banda de energías prohibidas, como se muestra en la Fig. 4.5. Esto sucede porque durante la deformación (i.e., según  $Q$  aumenta) el estado de la impureza se acopla con un estado vacío, adquiriendo un carácter orbital dominante  $p$ , distinto del que muestra el CBM. En el caso de desplazamientos a lo largo de la dirección axial, tal estado es un estado vacío con simetría  $a_1$  ( $a_{1c}$ ). Para los desplazamientos radiales, el estado relevante es aquel que resulta de la separación de un estado doblemente degenerado en la

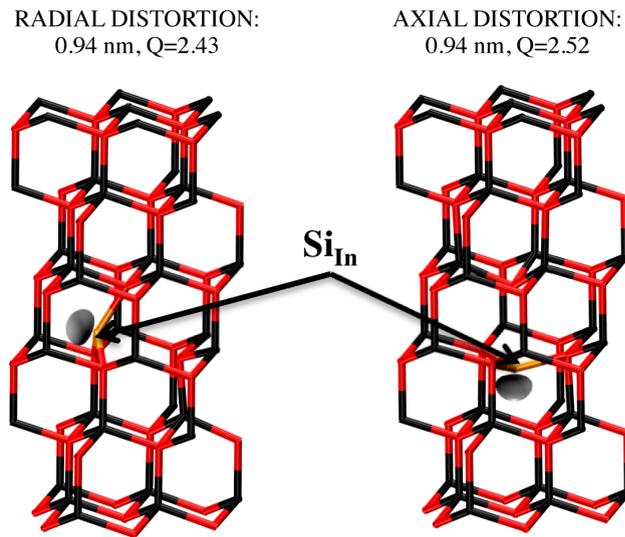


FIGURA 4.4: Configuración de centro DX para el NW de InP de 0.94 nm de diámetro dopado con  $\text{Si}_{\text{In}}$ , obtenido a partir de deformación axial y radial. Se muestra también la densidad de carga asociada al autoestado que hospeda al par electrónico de mayor energía. La densidad de carga se muestra al 40% de su valor máximo. Los símbolos negros y rojos representan iones de In y P, respectivamente.

banda de conducción con simetría  $e$  ( $a_1(e_c)$ , esta separación es consistente con la reducción de la simetría iónica en el NW durante la deformación). Pero el resultado alcanzado en ambos casos es similar: el nivel de la impureza se hunde dentro de la banda de energías prohibidas. La energía electrónica que el sistema gana con esta interacción disminuye a medida que el diámetro de los NWs aumenta. Puesto que el estado de la impureza en  $Q = 0$  posee un carácter dominante  $s$ , de tipo CBM, éste aumentará su energía más rápidamente como consecuencia del confinamiento cuántico que en la posición asociada al centro DX, en donde su carácter orbital no es de tipo CBM. La diferencia en energía de este estado entre ambas configuraciones es 1.11 eV, 0.94 eV y 0.75 eV para los desplazamientos axiales en los NWs con diámetros de 0.94 nm, 1.41 nm y 1.88 nm, respectivamente. Los resultados para el desplazamiento radial son 1.06 eV, 0.91 eV y 0.74 eV.

En general, los argumentos electrostático y de estructura electrónica que presentamos explican los diagramas de configuración mostrados en la Fig. 4.3. Los centros DX se hacen progresivamente más relevantes a medida que se reduce el tamaño de los NWs, con lo que la dislocación axial se consolida como la configuración global de mínima energía en el NW más pequeño. Las diferencias entre

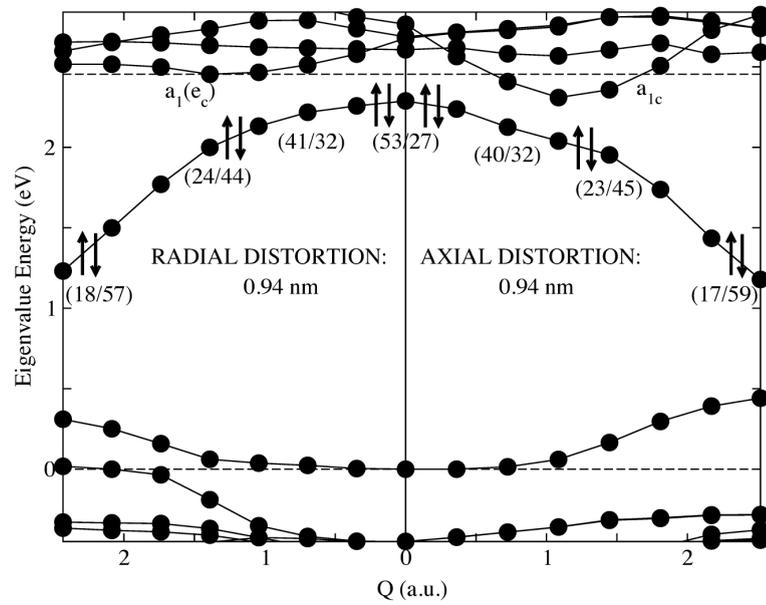


FIGURA 4.5: Estructura electrónica de los NWs de InP con diámetro de 0.94 nm, dopados con Si<sub>In</sub> y cargados negativamente, bajo deformación axial y radial. Las flechas señalan la doble ocupación del estado de la impureza, y los números entre paréntesis muestran su carácter orbital proyectado (*s/p*). Las líneas discontinuas, empleadas como referencia, se corresponden con los límites de las bandas de conducción y de valencia para el NW puro.

desplazamientos axial y radial es más acusada para los NWs más pequeños debido a efectos de superficie, mientras que estas diferencias se hacen marginales al aumentar el tamaño de los NWs.

También se representa en la Fig. 4.3 el diagrama de configuración para el QD de InP dopado con Si<sub>In</sub> con diámetro similar al mayor de los NWs estudiados [50]. En los nanocristales deja de ser relevante la diferenciación entre deformación axial y radial, y los desplazamientos a lo largo de las cuatro direcciones de enlace de la estructura de blanda de zinc dan el mismo resultado. Así, en la Fig. 4.3 el diagrama de configuración para el QD es simétrico con respecto a  $Q = 0$ . La comparación entre la dos curvas superiores en la Fig. 4.3 muestra claramente el efecto que la diferente dimensionalidad de los nanomateriales tiene en la formación de los centros DX, viéndose la formación de este defecto favorecida cuando la dimensionalidad es menor. En los QDs, las funciones de onda están más localizadas en el espacio, con lo que las interacciones electrostáticas se incrementan. Esto explica la menor barrera energética entre las configuraciones Si<sub>In</sub><sup>-</sup> y de centro DX en el nanocristal comparado con el NW con diámetro de 1.88 nm (0.37 eV y 0.70

eV, respectivamente). Además, el confinamiento cuántico en un número mayor de dimensiones en los QDs hace que la energía ganada por el descenso del nivel electrónico asociado a la impureza dentro del *band gap* sea mayor (0.97 eV para el QD representado en la Fig. 4.3, comparado con el valor de 0.70 eV para el NW con un diámetro equivalente). La posición intersticial de la impureza, asociada con la configuración de centro DX, es energéticamente más estable en los QDs que en los NWs.

### 4.3.2. Nanohilos dopados con selenio

La formación de centros DX está menos favorecida en los NWs de InP dopados con  $\text{Se}_\text{P}$ , como se muestra en la Fig. 4.6. La dislocación de los NWs genera un mínimo de energía que tan sólo conlleva la metaestabilidad de la configuración para los diámetros más pequeños, y que rápidamente desaparece cuando el diámetro se incrementa. La deformación de la estructura iónica que tiene lugar en este proceso responde en esta ocasión al desplazamiento de un átomo de In que está inicialmente enlazado a la impureza de Se. El átomo de In rompe su enlace con la impureza y se desplaza a lo largo de las direcciones axial o radiales, adoptando finalmente una posición intersticial (ver la Fig. 4.7). El hecho de que el átomo desplazado no sea la impureza sino uno de sus primeros vecinos es consistente con los argumentos electrostáticos. A  $Q = 0$  la impureza  $\text{Se}_\text{P}^-$  es estable, dado que experimenta una atracción coulombiana hacia sus cuatro primeros vecinos, que son átomos de In con carácter catiónico. Sin embargo, la acumulación extra de carga eléctrica alrededor de la impureza introduce cierta inestabilidad en sus primeros vecinos, favoreciendo que la impureza negativamente cargada disminuya su distancia con tres de ellos, dejando al cuarto libre, con lo que este último se ve atraído por los átomos de P vecinos, con carácter aniónico. Nuestros datos muestran que la formación de los centros DX desde la configuración no distorsionada de los NWs implica superar barreras de energía mayores que en el caso de NWs dopados con  $\text{Si}_\text{In}$ . Sus magnitudes son de 0.55 eV y 0.74 eV para las dislocaciones axial y radial, respectivamente, en el más NW más pequeño, comparados con los valores de 0.30 eV y 0.39 eV para el mismo tamaño de NW dopado a través de sustitución catiónica.

La estructura electrónica de los NWs dopados con  $\text{Se}_\text{P}$  muestra también diferencias importantes respecto de los sistemas dopados en el catión (Fig. 4.8). La

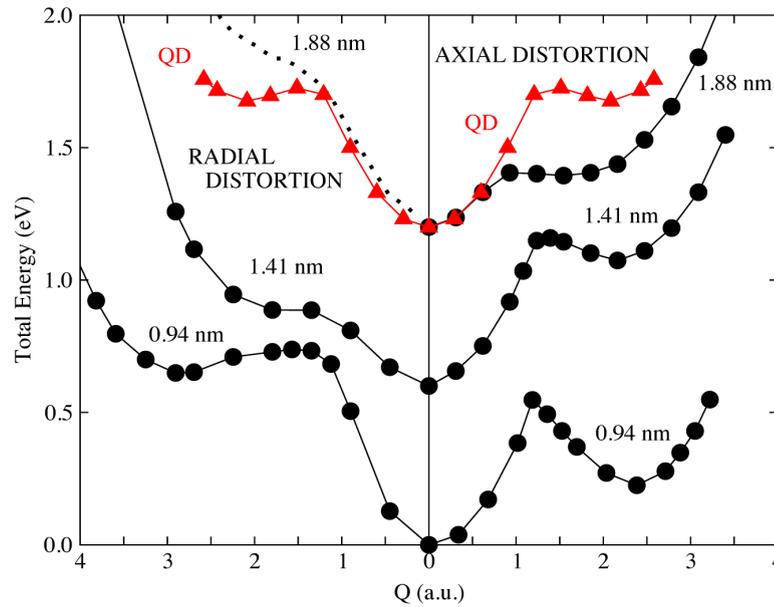


FIGURA 4.6: Diagramas de configuración para los NWs de InP dopados con  $\text{Se}_P$  y cargados negativamente, para deformación axial y radial. A efectos comparativos, se incluyen los resultados obtenidos en la deformación en un nanocristal con un diámetro semejante al del mayor NW considerado (triángulos rojos). La línea punteada indica que la curva de energía se obtuvo a través de un único proceso de minimización, en lugar de emplear valores fijos de  $Q$  (círculos) como en el resto de las curvas. Se procede así debido a la ausencia de un mínimo local correspondiente al centro DX.

disminución de la energía del estado asociado a la impureza durante la distorsión es menos drástica que en los NWs dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$ . En este caso el estado de la impureza no ocupa una posición tan profunda en el *band gap* y por tanto contribuye en menor medida a la estabilización de los centros DX. Con respecto a la deformación estructural, en los NWs dopados con  $\text{Se}_P$  el átomo desplazado no es la impureza, y no hay un estado vacío localizado sobre ella que interactúe fuertemente con el estado donante, como ocurre para los NWs dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$ . La deformación iónica se limita a reducir la energía de un estado vacío con la misma simetría  $a_1$  y carácter CBM que el estado de la impureza. Este estado se cruza con el nivel de la impureza, capturando el par de electrones que lo ocupaban. Tanto la deformación axial como la radial experimentan el mismo proceso, y la alta asimetría mostrada por las curvas de energías totales axial y radial (Fig. 4.6) se debe a efectos de superficie, dado el espacio que precisa el centro DX para formarse cuando la impureza se encuentra en posición aniónica. Nótese que el átomo que sufre la distorsión radial está mucho más cerca de la superficie que en el caso de los NWs dopados con  $\text{Si}_{\text{In}}$ . En consecuencia, nuestros resultados muestran que

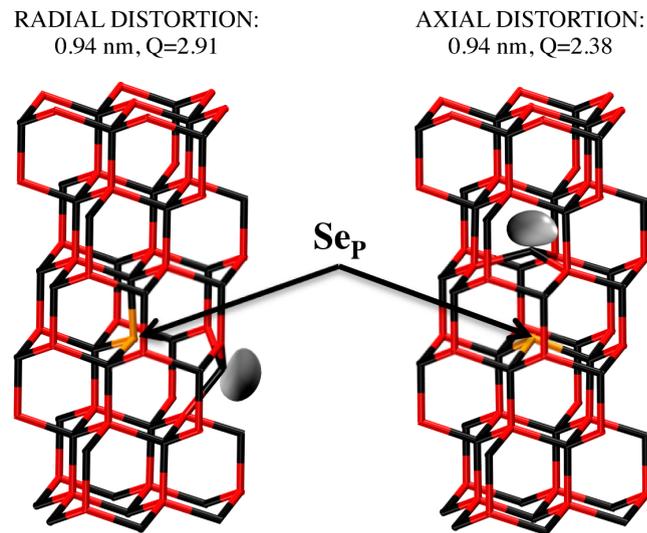


FIGURA 4.7: Configuración de centro DX para el NW de InP de 0.94 nm de diámetro dopado con  $\text{Se}_P$ , obtenido a partir de deformación axial y radial. Se muestra también la densidad de carga asociada al autoestado que hospeda al par electrónico de mayor energía. La densidad de carga se muestra al 40 % de su valor máximo. Los símbolos negros y rojos representan átomos de In y P, respectivamente.

la formación de centros DX a través de dislocación radial está claramente más penalizada en el caso de NWs dopados con  $\text{Se}_P$  que en aquellos dopados en el catión.

En la Fig. 4.6 se ha introducido también el diagrama de configuración de nuestros resultados previos para el QD de InP dopado negativamente con un diámetro equivalente al del mayor de los NWs estudiados. Como ya se ha discutido, los aspectos electrostáticos y de estructura electrónica relevantes para la formación de defectos están más acentuados en los QDs que en los NWs, y de nuevo vemos cómo la formación de centros DX está más favorecida en los QDs, que presentan confinamiento cuántico en tres dimensiones. El diagrama de configuración para el nanocrystal muestra un mínimo local de energía correspondiente a la formación del centro DX, mientras que en el NW con similar diámetro éste no aparece.

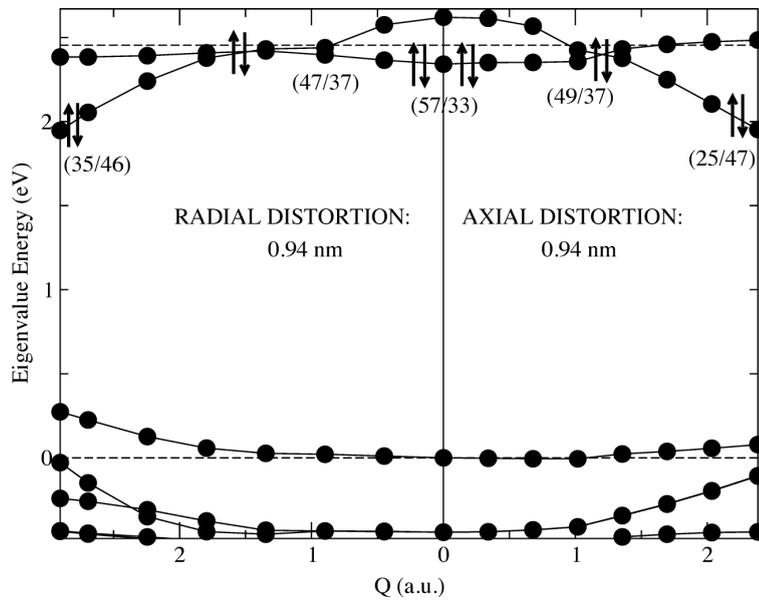


FIGURA 4.8: Estructura electrónica de los NWs de InP con diámetro de 0.94 nm, dopados con  $\text{Se}_p$  y cargados negativamente, bajo deformación axial y radial. Las flechas señalan la doble ocupación del estado de la impureza, y los números entre paréntesis muestran su carácter orbital proyectado ( $s/p$ ). Las líneas discontinuas, empleadas como referencia, se corresponden con los límites de las bandas de conducción y de valencia para el NW puro.

#### 4.4. Cálculos bajo la aproximación GW

Como se ha mencionado en el segundo capítulo de esta tesis, la aproximación LDA para el potencial de intercambio-correlación no reproduce con precisión los valores experimentales de magnitudes que dependan de estados excitados del sistema, como el *band gap* [53]. Aunque esto no compromete los argumentos presentados a lo largo de este capítulo, puesto que se apoyan en diferencias entre energías totales de estados fundamentales, creemos conveniente reforzar los resultados obtenidos en lo que respecta a la posición relativa del estado donante dentro de la banda de energías prohibidas. Para ello recurrimos a un formalismo de muchos cuerpos, que extiende los cálculos para estados excitados del sistema.

Los métodos que abordan el problema de muchos cuerpos consideran las energías del par excitado electrón-hueco (considerado conjuntamente como una pseudopartícula, el excitón), y a partir de ellas se calculan las autoenergía electrónicas a través de teoría de perturbaciones. En términos generales, la aproximación

GW se pone en práctica dentro de un formalismo que trabaja con la función de correlación entre partículas, o función de Green, y plantea la expresión del operador autoenergía aplicado sobre ella como una expansión sobre el potencial apantallado  $W$  en lugar del potencial “desnudo” coulombiano [54]. Esta aproximación trunca esta expansión y considera tan sólo el término lineal.

Nuestros cálculos han sido realizados empleando una implementación en el espacio real del método GW+BSE [55]. Sobre las estructuras obtenidas a través del código PARSEC, bajo DFT-LDA, se computan de nuevo las energías de los niveles electrónicos para las configuración no deformada y la asociada con el centro DX (Fig. 4.9). Nos interesa comprobar la diferencia de energías entre el estado de la impureza en ambas configuraciones, puesto que es determinante para la estabilización del defecto. Estos cálculos se han realizado sobre el NWs de 0.94 nm de diámetro, dopado tanto con sustitución catiónica como aniónica y contemplando defectos en las direcciones axial y radial. Encontramos que los cálculos realizados con la aproximación LDA subestiman esta diferencia de energía para todos los NWs en la misma magnitud (0.4 eV), cuando se comparan con los resultados que obtienen con el método GW. Estos resultados indican que los centros DX son cuantitativamente más estables de lo predicho por los cálculos realizados bajo DFT-LDA, aunque refuerzan su descripción cualitativa.

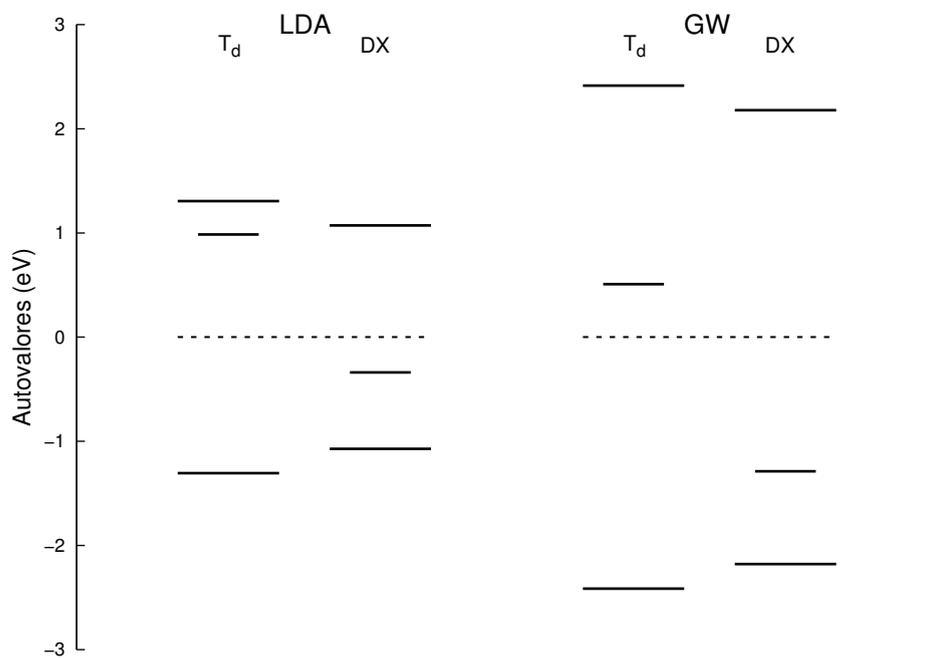


FIGURA 4.9: Niveles de energía de los estados electrónicos en torno al *band gap* para el NW con 0.94 nm de diámetro, dopado con  $\text{Si}_{\text{In}}$  y cargado negativamente. Se comparan los resultados obtenidos mediante la aproximación LDA con las que resultan del método GW. En cada uno de los casos se muestran las energías del VBM, CBM y estado dopante para las configuraciones no deformada ( $T_d$ ) y de centro DX formado por el desplazamiento de la impureza a lo largo de la dirección axial. Todos los datos están referidos al nivel de Fermi, que se toma como origen de energías.

# Capítulo 5

## Formación de centros DX en nanohilos de semiconductores III-V con estructura de wurtzita

### 5.1. Introducción

#### 5.1.1. Motivación

La creación de nanoestructuras con materiales semiconductores ofrece nuevas posibilidades a la hora de diseñar dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Controlando su tamaño se pueden modificar propiedades fundamentales, como su *band gap*, diferenciándolas de las estructuras macroscópicas del mismo material. Además, unir la flexibilidad que ofrece un material ante el confinamiento cuántico con el uso de estructuras micrométricas puede abrir las puertas a un gran abanico de posibles diseños. Un ejemplo de esta dualidad son los nanohilos (NWs), que ofrecen la capacidad de controlar sus propiedades al modificar su diámetro y de extender su funcionalidad con una longitud órdenes de magnitud superior a su anchura. Así pues, este tipo de estructura es de gran interés desde los puntos de vista fundamental y tecnológico [49].

El nitruro de galio (GaN) es un material semiconductor de interés tecnológico para el que se han encontrado una variedad de aplicaciones. Este compuesto

presenta una transición directa entre bandas, al igual que otros nitruros del grupo III [56], con un *band gap* relativamente ancho, factores que han sido cruciales para su uso en el desarrollo y fabricación de LEDs en el rango de altas energías del espectro visible desde la década de 1970 [57, 58]. Asimismo, se emplea en la creación de distintos dispositivos electrónicos, como diodos [59], o transistores de alta movilidad de electrones (HEMT) [60–62], especialmente cuando es necesario que trabajen a altas potencias [63].

Siendo el GaN un compuesto relevante dentro de la industria electrónica contemporánea, es natural que el interés que suscita se haya extendido hacia la nanotecnología, buscando caracterizar sus propiedades y fabricación en distintas estructuras en la nanoescala [64, 65], incluyendo los NWs [7, 66–70], para los cuales ya se han encontrado aplicaciones como diodos [71], dispositivos láser [72, 73] o transistores de efecto campo [14].

Tanto en el cristal macroscópico como en estructuras en la nanoescala, el dopado es una herramienta fundamental para el diseño de aplicaciones empleando semiconductores, con lo que es importante extender nuestro conocimiento acerca del comportamiento que podemos esperar de este proceso. En relación con el dopado negativo, existen mecanismos que pueden inhibir la eficiencia del dopado. Entre ellos destacan los centros DX, en cuya formación un estado electrónico donante se hunde en medio de la banda de energías prohibidas, capturando en el proceso un electrón [41]. La estabilización de este defecto convierte el comportamiento de una impureza donante en el de una aceptora, limitando los efectos que puede tener el dopado intencionado de la estructura. Otros autores han estudiado este escenario en el cristal de GaN [74–77], y es conocida su relación con la aleación con aluminio [78] y bajo presión hidrostática [78, 79]. Con este trabajo pretendemos contribuir al conocimiento de este tipo de defectos, dando una perspectiva teórico-computacional acerca de la estabilidad de los centros DX bajo el confinamiento cuántico que se manifiesta en estructuras unidimensionales con anchuras en el orden del nanómetro.

Como se discute en el primer capítulo de esta tesis, la variación de las propiedades de un semiconductor con respecto a su tamaño está relacionada con el tamaño de su excitón. Cuando el tamaño de la estructura sea del orden de éste, el confinamiento cuántico se hará patente, ampliando el *band gap* del material. Este efecto, en particular, es especialmente relevante en la estabilización de los centros

DX, y es el argumento central que une este proceso para las distintas circunstancias en las que se observa: aleación, presión hidrostática y confinamiento cuántico. Ahora bien, la respuesta de los semiconductores al confinamiento cuántico no es homogénea, y depende del tamaño característico del excitón en cada material. Así pues, dentro del contexto de esta tesis, extendemos ahora el trabajo que se presenta en el cuarto capítulo, abordando el estudio de un material que presenta un menor radio de Bohr para su excitón ( $\sim 3$  nm) en comparación con el que presenta el InP ( $\sim 15$  nm). De esta forma, profundizamos en un aspecto fundamental del estudio de las nanoestructuras semiconductoras, puesto que estudiamos la influencia del confinamiento cuántico en las propiedades electrónicas y estructurales en materiales con diferente magnitud en el tamaño característico de su excitón. Al mismo tiempo, este cambio de material proporciona la oportunidad de estudiar la estabilidad relativa de centros DX en una estructura cristalina distinta, la wurtzita, con el respaldo de la evidencia experimental que muestra que esta estructura es estable en NWs de GaN creados en laboratorio [80–82].

### 5.1.2. Sistema

Para realizar este estudio construimos NWs de GaN con estructura de wurtzita, es decir, una red hexagonal con base diatómica, que crecen a lo largo de la dirección cristalina  $\langle 0001 \rangle$ , o perpendicularmente a la sección hexagonal de la red. Los NWs considerados tienen un diámetro de 0.74 nm, comprendiendo la estructura material mínima que puede dar lugar a la configuración de centro DX (Fig. 5.1). Trabajamos en este extremo para observar el máximo efecto que el confinamiento cuántico puede ejercer sobre este sistema. Las estructuras se extienden a lo largo de una dimensión, empleando condiciones de contorno periódicas que replican el sistema tan sólo en esta dirección. Se definen condiciones de contorno radiales no periódicas, planteando un dominio cilíndrico con un radio lo suficientemente grande como para que las funciones de onda electrónicas se anulen antes de alcanzar su frontera. La supercelda utilizada tiene el doble de longitud que la celda primitiva y contiene cinco capas atómicas que se extienden perpendicularmente a la dirección axial. La razón de considerar una supercelda de este tamaño es eliminar la interacción entre impurezas dopantes, que en esta configuración se encuentran separadas por una distancia de  $2c$ , siendo  $c$  la constante de red axial de la estructura hexagonal. Los cálculos se realizan sobre el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin.

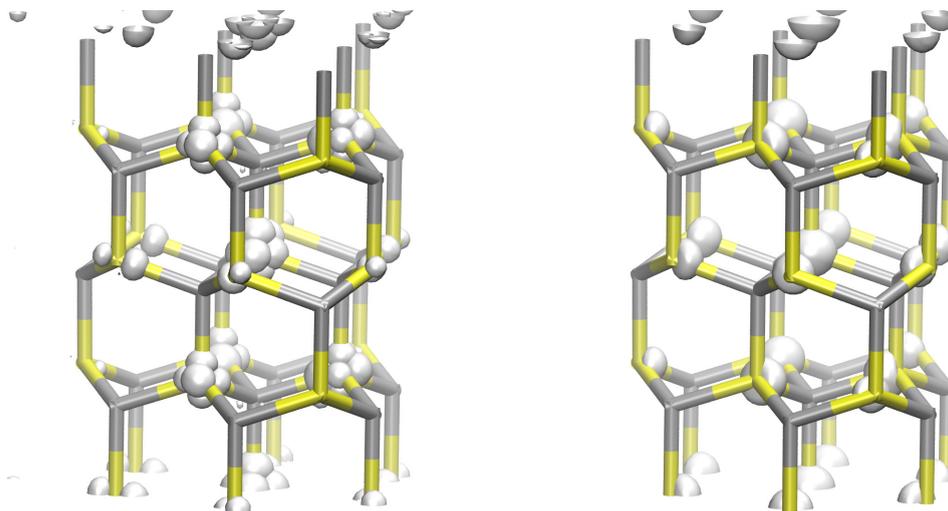


FIGURA 5.1: NWs de GaN con estructura de wurtzita y diámetro de 0.74 nm. Se muestran los orbitales de los estados VBM (izquierda) y CBM (derecha). En ambos casos las isosuperficies se corresponden con el 20 % del valor máximo de sus densidades de carga.

Estas estructuras se han dopado sustitucionalmente, tanto en posición cationica con  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  (Fig. 5.5(a)), como en posición aniónica con  $\text{O}_{\text{N}}$  (Fig. 5.8(a)), en todo caso introduciendo la impureza en el eje del NW. Se han escogido estos elementos para el dopado negativo de estas estructuras porque estas impurezas presentan una baja energía de formación en el cristal macroscópico, llegando incluso a causar dopado no intencionado de tipo  $n$  [75, 83, 84]. Esta circunstancia los hace especialmente aptos como dopantes intencionales. Por otra parte, si es posible encontrar estas impurezas en muestras nominalmente puras, es interesante conocer en detalle qué tipo de comportamiento van a exhibir en el material.

Las estructuras están rodeadas por pseudoátomos hidrogenoides con carga fraccionaria que pasivan los enlaces superficiales externos, siguiendo lo que se observa en ciertos experimentos, en las que una capa material cubre las nanoestructuras [67]. Asimismo, sus posiciones se han fijado para imponer un entorno más semejante a estas circunstancias. Las posiciones iónicas de la estructura semiconductor han sido relajadas, para permitir que tanto los primeros como los segundos vecinos de los átomos en el eje del NW, en donde se sitúan las impurezas, puedan adaptar sus posiciones antes los cambios que se introducen con los centros DX. Esto es relevante porque en esta estructura la interacción a más distancia que la de primeros vecinos será relevante para la estabilidad de los centros DX.

Con respecto a las consideraciones empleadas en la creación de los pseudo-potenciales, además de las expuestas con carácter general en el segundo capítulo de la tesis, cabe mencionar que en los cálculos que siguen para los NWs se han introducido entre los electrones de valencia del Ga la capa completa  $3d$ . Estudios previos han encontrado que esta consideración es importante cuando se trabaja con deformaciones estructurales [85], lo cual es preciso para nuestro objetivo de comparar el comportamiento de distintas configuraciones asociadas a defectos de tipo DX.

## 5.2. Bandas

Para ilustrar la relevancia del confinamiento cuántico en las estructuras que se estudian en este capítulo, introducimos los resultados para un muestreo de la zona de Brillouin del cristal de GaN y para el NW de 0.74 nm cuyo dopado consideramos (Fig. 5.2). Aunque el sistema posee todavía una dirección periódica, su diámetro es apreciablemente menor que el radio de Bohr de su excitón ( $\sim 3$  nm), con lo que las consecuencias del confinamiento son importantes.

Es evidente al comparar los muestreos que en el NW se acumulan los estados electrónicos que en el cristal se extienden sobre otras direcciones del espacio recíproco. Esto permite que la promoción energética en ausencia de fonones pueda suceder en incrementos menores. El confinamiento reduce asimismo la curvatura de las bandas en el NW puesto que los orbitales electrónicos están más localizados espacialmente. Pero el cambio más relevante para el objeto de nuestro estudio es el incremento en la anchura de la banda de energías prohibidas. De un *band gap* LDA de 1.8 eV en el cristal pasamos a uno de 4.3 en el NW considerado, más del doble del valor para el cristal.

## 5.3. Centros DX

Entre las consecuencias del confinamiento cuántico en los sistemas semiconductores III-V se encuentra la estabilización de los centros DX. Éstos son defectos cargados negativamente en los que la impureza donante o uno de sus vecinos sufre un desplazamiento que rompe un enlace y estabiliza el sistema a través de la

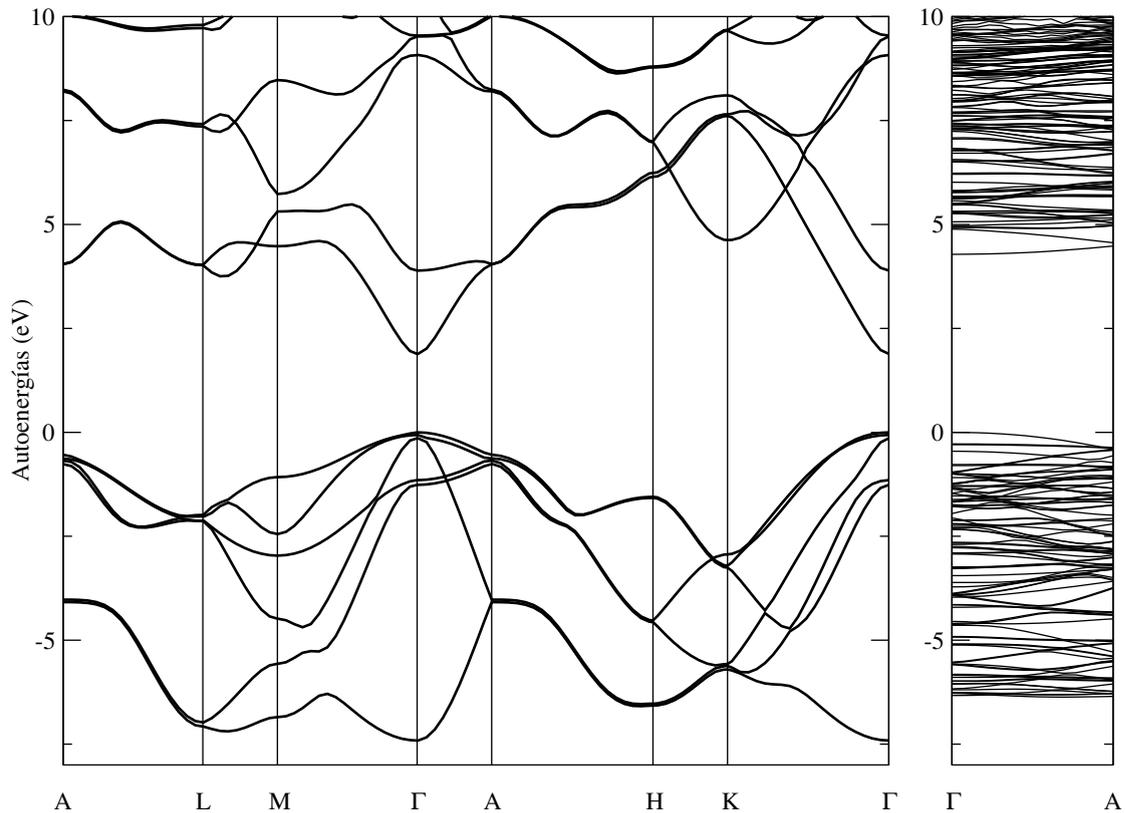


FIGURA 5.2: Comparación de un muestreo de las direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin para el cristal de GaN y para el NW de GaN con un diámetro de 0.74 nm. El confinamiento cuántico amplía el *band gap* y reduce la curvatura de las bandas, que además se acumulan para dar cabida a todos los estados electrónicos. En ambos paneles se emplea como origen de energías el autovalor del VBM.

reducción de la autoenergía del estado asociado a ella [41]. Su formación reduce el número de portadores negativos de carga disponibles en el sistema, tomando un electrón libre y atrapándolo en un estado electrónico hundido en el *band gap*. Una mayor diferencia entre las bandas de valencia y conducción incrementa también la magnitud del hundimiento del estado asociado al centro DX, y por lo tanto aumenta su estabilidad relativa.

La aparición de estos defectos se ha descrito en sistemas macroscópicos de GaN en wurtzita ante aleación con Al o al ejercer presión hidrostática sobre el material. Se ha encontrado que el confinamiento cuántico puede ser también causante de la aparición de estos defectos en estructuras semiconductoras III-V con estructura de blanda de zinc [25, 50, 86]. El estudio que se lleva a cabo en esta sección persigue entender mejor la posible estabilización de los centros DX en NWs de GaN con estructura de wurtzita como consecuencia del confinamiento cuántico.

Puesto que en la bibliografía se describen distintas configuraciones metaestables para la formación de estos defectos en la estructura de wurtzita, procederemos a evaluar distintos tipos de deformaciones posibles. Hemos contemplado el desplazamiento de la impureza, así como de uno de sus primeros vecinos, tanto con el dopado en posición catiónica como en posición aniónica. Puesto que los sistemas comparten la anisotropía característica de los NWs y de la wurtzita, consideraremos por separado las deformaciones iónicas a lo largo de la dirección axial y las que se producen en alguna de las direcciones radiales. Dado que sólo trabajamos con un tamaño de NW no consideraremos el desplazamiento radial de los primeros vecinos de la impureza, puesto que la cercanía a la superficie de la estructura limitaría la generalidad de los resultados que ofreciese. La consideración de ese tipo de deformación resultaría interesante si, en una extensión de este trabajo, se consideran también NWs de mayor diámetro. Para hacer más conveniente la discusión adoptaremos la siguiente notación: nos referiremos a los desplazamientos a lo largo del eje con  $\gamma_X$ -BB y al desplazamiento a lo largo de la dirección radial  $\langle 1000 \rangle$  con  $\alpha_X$ -BB, empleando en ambos casos el subíndice X para indicar el elemento dislocado y las siglas BB representando “enlace roto” [77]. Complementariamente, consideramos otro tipo de deformación para el dopado en posición aniónica, la CCB (Cation-Cation Bond), que implica el movimiento de dos cationes vecinos a la impureza [77].

### 5.3.1. Nanohilos dopados con silicio

Lo primero con lo que nos encontramos al dopar los NWs de GaN en posición catiónica, con  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ , son los efectos que introduce la acusada diferencia de electronegatividad entre el N y el Ga en favor del primero, lo que conduce a que la mayor parte de la carga de los electrones de valencia se acumule en torno a los átomos de N, mostrando así éstos un carácter fuertemente aniónico. El estado que introduce la impureza está localizado principalmente en torno a ella (Fig. 5.5(a)), pero la anisotropía del sistema y la influencia de sus primeros vecinos, negativamente cargados, llevan a que una buena parte de la carga se localice de manera direccional a lo largo del eje. Podemos entender esto debido a la gran localización de carga que se concentra en los iones de N, en particular, y debido al confinamiento espacial de las funciones de onda, en aquéllos situados en el eje del NW (los orbitales del VBM son una muestra de ello [Fig. 5.1(a)]). Se inhibe así la extensión esférica de la carga alrededor de la impureza, relegándola a una región menos cargada. Así pues,

la posición que ocupa la impureza, con su carga extra, conduce a una rotura en la simetría local del estado y aumenta su autoenergía. En el caso que consideramos en nuestro estudio, la estructura es lo suficientemente compacta como para que el confinamiento de la carga en el eje eleve la autoenergía del estado de la impureza hasta alcanzar una energía ligeramente superior a la del CBM (Fig. 5.4, líneas discontinuas). Esta situación contrasta con el carácter de dopante poco profundo que el Si presenta en el cristal macroscópico y muestra la relevancia de las reducidas dimensiones de la estructura estudiada.

Si consideramos que este incremento en energía será menor para sistemas con un mayor diámetro, podemos esperar un estado donante poco profundo en el *band gap* en tales NWs, con una energía total del sistema comparativamente menor. Por tanto, la estabilidad relativa de los centros DX en ellos sería ligeramente menor. Sin embargo, la discusión se centra en los mecanismos que favorecen o impiden la estabilización de los centros DX, sobre los que daremos una discusión cualitativa.

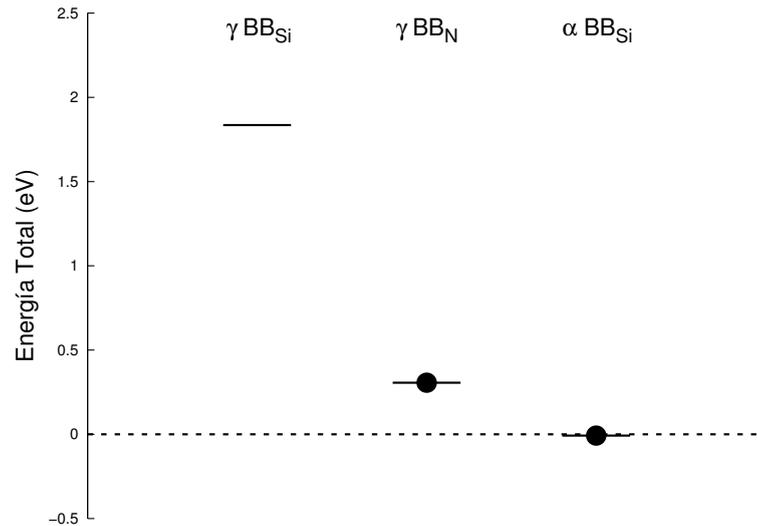


FIGURA 5.3: Sobre la referencia de la energía total del sistema con Si<sub>Ga</sub><sup>-</sup> no deformado, que marca el origen, se indican las energías totales para los distintos candidatos a centro DX estudiados. Se indican con un círculo sólido aquellas configuraciones que presentan un mínimo local y son, por tanto, al menos metaestables. La energía total para  $\gamma_{Si}$ -BB es la obtenida en la configuración representada en la Fig. 5.5(b), pero ésta evoluciona hasta la estructura de wurtzita ordinaria.

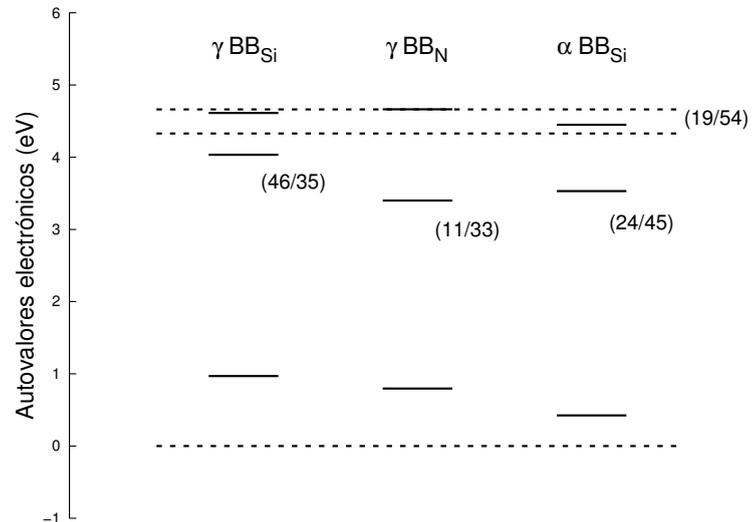


FIGURA 5.4: Niveles de energía para el VBM, el estado asociado a la impureza y el CBM en cada una de las configuraciones consideradas. Las líneas discontinuas indican los valores para la configuración  $O_N^-$  no deformada y sirven como referencia. Tengamos en cuenta que, en ésta, nuestros resultados sitúan al estado de la impureza por encima del CBM. Entre paréntesis se indica la proporción entre los caracteres orbitales  $s$  y  $p$  en los estados asociados a la impureza en cada configuración, incluyendo la de referencia. Se omite la proyección con carácter  $d$ . En general, la proporción entre carácter  $s$  y  $p$  marca la posición relativa en el *band gap*.

Al considerar las distintas configuraciones de centro DX en el sistema dopado con  $Si_{Ga}$  nos encontramos con una respuesta variable ante los distintos desplazamientos (Fig. 5.3). Cuando la impureza es desplazada axialmente, en la configuración  $\gamma_{Si}$ -BB, no se encuentra ningún mínimo local. En cambio, las otras dos configuraciones presentan precisamente una situación de metaestabilidad, ofreciendo alternativas a las posiciones no dislocadas. En particular, encontramos que el desplazamiento del Si a lo largo de la dirección  $\langle 1000 \rangle$  muestra una energía total comparable a la de la configuración que respeta la estructura regular de wurtzita.

Si examinamos cada uno de los tipos de deformación en más detalle veremos cómo la respuesta en las energías de los autovalores electrónicos varía de manera importante entre los distintos casos (Fig. 5.4). En el más desfavorable de ellos, con el desplazamiento axial del Si (Fig. 5.5(b)), el autovalor del estado de la impureza pasa a ocupar una posición poco profunda en el *band gap*, pero la ganancia en la energía total que ese cambio proporcionaría se ve contrarrestado por la distorsión que el desplazamiento conlleva sobre los últimos estados ocupados de la banda de valencia. Estos aumentan sus autoenergías debido a la interacción repulsiva con la

carga del estado dopante. En la configuración del defecto esta carga se aproxima a uno de los terceros vecinos de la impureza en el eje del NW, que presenta un marcado carácter aniónico, o en la que se concentran orbitales electrónicos asociados a estados ocupados. Netamente, la situación conlleva que este tipo de centro DX presenta una energía total apreciablemente mayor que la configuración  $\text{Si}_{\text{Ga}}^-$ , y no encontramos un mínimo local en torno a esta deformación estructural, sino que la relajación de las posiciones iónicas termina por alcanzar la posición no deformada.

En términos cualitativos, el desplazamiento radial del  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  (Fig. 5.5(d)) y el desplazamiento axial del primer vecino de la impureza (Fig. 5.5(c)) muestran un comportamiento semejante al  $\gamma_{\text{Si-BB}}$  en el diagrama energético de sus estados electrónicos (Fig. 5.4), pero en ambos casos la reducción energética del estado donante es mayor que en primer caso discutido. Por otra parte, el incremento de las autoenergías asociadas a los últimos estados de la banda de valencia es menor en estas dos configuraciones, especialmente en el caso de  $\alpha_{\text{Si-BB}}$ , puesto que no compromete la extensión longitudinal de otros orbitales ocupados. Así pues, la contribución conjunta de estas dos circunstancias lleva a que las deformaciones  $\gamma_{\text{N-BB}}$  y  $\alpha_{\text{Si-BB}}$  presenten una energía total semejante a la del estado no deformado. Encontramos, además, que estas dos configuraciones son metaestables (Fig. 5.3).

Estos resultados se asemejan a lo que otros autores describen sobre centros DX en el cristal macroscópico de GaN en estructura de wurtzita, no obteniendo configuraciones metaestables coherentes con centros DX ante el desplazamiento de la impureza de  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  [87], o encontrando metaestabilidad tan sólo en la configuración  $\alpha_{\text{Si-BB}}$  [77]. Nuestros resultados, sin embargo, predicen también la estabilidad local de la configuración de centro DX  $\gamma_{\text{N-BB}}$  bajo confinamiento cuántico, además de encontrar la configuración  $\alpha_{\text{Si-BB}}$  tan estable como la configuración no deformada  $\text{Si}_{\text{Ga}}^-$ .

Para argumentar en términos más generales la diferente respuesta del sistema ante estas configuraciones podemos emplear razonamientos coulombianos que contemplan la interacción de la carga extra hasta con terceros vecinos del átomo desplazado. En el caso  $\gamma_{\text{Si-BB}}$ , la carga extra se concentra entre la impureza desplazada y un tercer vecino, un N, directamente opuesto a su desplazamiento (Fig. 5.5(b)) y con carácter aniónico. En estas circunstancias esperamos que esta configuración esté desfavorecida en virtud de una repulsión coulombiana entre cargas iguales. Vemos que en la deformación  $\alpha_{\text{Si-BB}}$  la situación es semejante (Fig. 5.5(d)), pero con la importante salvedad de que la dirección que sigue el

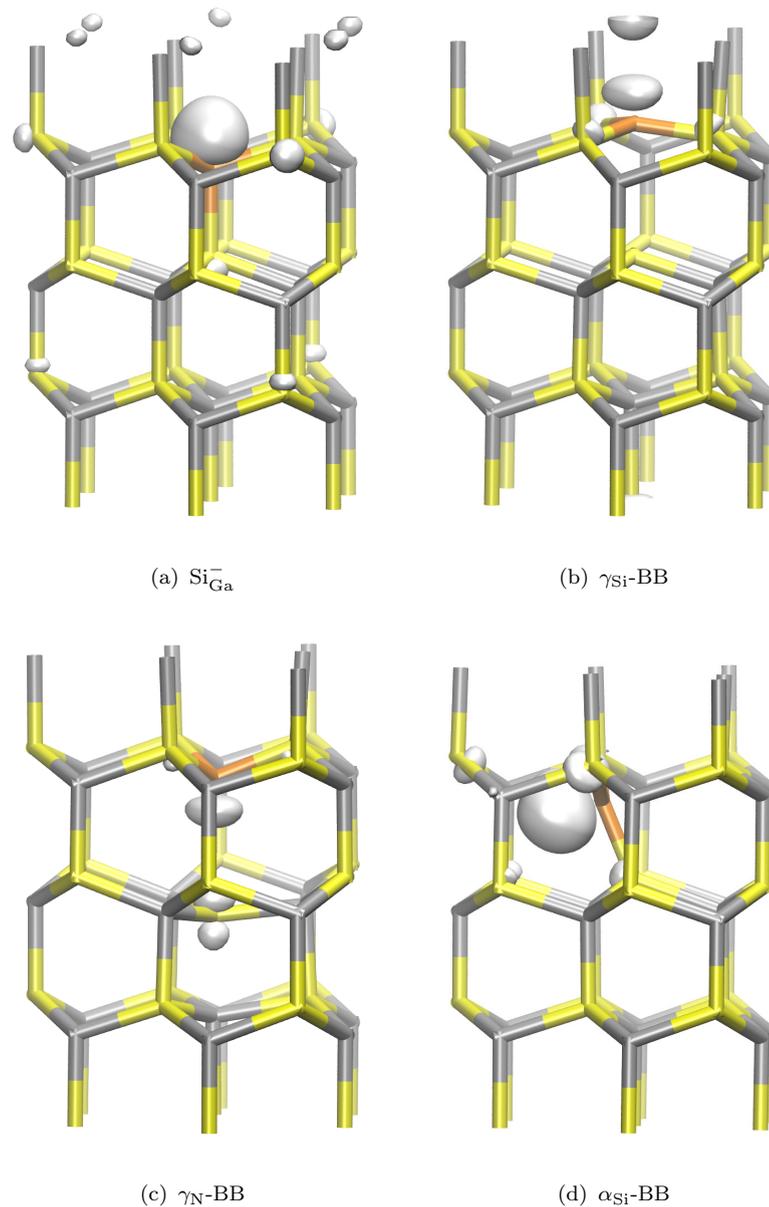


FIGURA 5.5: De izquierda a derecha y de arriba a abajo se muestran las configuraciones atómicas para el sistema dopado correspondientes a la estructura no deformada, al movimiento axial de la impureza catiónica, al movimiento axial de un N primer vecino de la impureza y al desplazamiento radial de la impureza. En todo caso se incluyen los orbitales de los estado electrónico que introduce la impureza dopante. Las isosuperficies de la densidad de carga electrónica representan el 20% de sus valores máximos. Salvo la configuración  $\gamma_{\text{Si-BB}}$ , todas representan un mínimo local en la energía total del sistema.

desplazamiento de la impureza no incluye a otro ión de N, con lo que este estado está favorecido con respecto al de  $\gamma_{\text{Si}}\text{-BB}$ . La distribución que muestra la carga del estado dopante en esta configuración recuerda a la que muestra en el sistema no deformado, con una buena parte de la nube electrónica desplazada para alejarse de sus primeros vecinos, con carácter aniónico, aprovechando de nuevo una región espacial libre de una concentración contigua de carga. En esta configuración queda también patente la relevancia de la interacción coulombiana con los aniones al observarse una pequeña deformación en las posiciones de los terceros vecinos de la impureza, que se alejan de la carga que la acompaña en su desplazamiento. La marcada diferencia entre el comportamiento del centro DX con el catión desplazándose a lo largo de una u otra dirección principal viene a resaltar la relevancia de evaluar su comportamiento en una estructura de wurtzita, intrínsecamente anisotrópica, en contraste a lo que se ha visto en capítulos previos al estudiar estructuras en blenda de zinc, con sus cuatro direcciones principales equivalentes.

En el último caso considerado, el centro DX  $\gamma_{\text{N}}\text{-BB}$  (Fig. 5.5(c)) presenta una distribución de carga del estado dopante semejante al que ocurre al mover axialmente la impureza, pero orientado ahora hacia el espacio que ofrece la ruptura del enlace con el N desplazado, atenuando la repulsión entre ellos. La nueva configuración incluye también un pequeño desplazamiento de la impureza de  $\text{Si}_{\text{Ga}}^-$  hacia el N desplazado, aumentando su distancia con el resto de primeros vecinos y alejando así la acumulación de carga negativa de estos átomos con carácter aniónico. Asimismo, queda patente en esta configuración lo relevante de la interacción coulombiana entre terceros vecinos a lo largo del eje axial a través de la deformación que sufre el Ga hacia el que se acerca el N desplazado, atraído el catión hacia la carga extra que acompaña al N. De nuevo, comparada con la distorsión que se observa con  $\gamma_{\text{Si}}\text{-BB}$ , el sistema muestra una configuración que reduce la repulsión coulombiana entre vecinos, y por tanto es más estable energéticamente. Una característica común a las tres configuraciones de centro DX con dopado catiónico es la relevancia de la posición de la carga extra introducida en el sistema, siendo éste sensible a su redistribución puesto que está rodeada de un entorno negativo debido a su cercanía a varios aniones.

### 5.3.2. Nanohilos dopados con oxígeno

Cuando dopamos el NW con  $O_N$ , el orbital asociado a la impureza (Fig. 5.8(a)) se introduce como un estado poco profundo en el *band gap* (Fig. 5.7, líneas discontinuas). La carga extra que adquiere el sistema se localiza principalmente sobre el O, extendiéndose parcialmente a sus segundos vecinos. En este método de dopado sustituimos un átomo de N, entre los que acumulan una buena parte de la carga del sistema, por un átomo de O menos electronegativo, pero alrededor del cual se concentra gran parte de la carga que introduce. Esto modifica ligeramente la distribución de carga de los estados extendidos del sistema, pero, una vez que ha ocurrido esto, veremos que las deformaciones que ensayaremos en el sistema modificarán muy poco las energías del resto de los estados ocupados. En este aspecto se diferencia de lo que encontramos para el dopado catiónico. Esto es así porque ahora los primeros y terceros vecinos de la impureza dopante son cationes, con lo que el movimiento de la impureza tendrá una menor influencia sobre los estados electrónicos que se acumulan alrededor de los átomos de N, especialmente los axiales. Dicho de otro modo, la impureza aniónica sufre una menor repulsión coulombiana porque sustituye precisamente al átomo con el que ésta sería más intensa.

Además de esta diferencia con el dopado con  $Si_{Ga}$ , nuestros resultados muestran que el comportamiento del sistema, en lo que respecta a la estabilidad de las configuraciones de centro DX, es también distinta en los NW dopados con  $O_N$ . Encontramos que los defectos que se forman con el desplazamiento de la impureza son estables en relación con la configuración no deformada. Tanto en la configuración  $\gamma_O$ -BB (Fig. 5.8(b)) como en la  $\alpha_O$ -BB (Fig. 5.8(d)), el estado asociado a la impureza acompaña a ésta en su desplazamiento, cambiando en el proceso su carácter orbital dominante de *s* a *p*. Este cambio de carácter hunde el nivel energético del estado dentro del *band gap* (Fig. 5.7), y por tanto reduce la energía total del sistema al estar éste ocupado.

En estas dos configuraciones la función de onda electrónica se concentra en la región inmediata a la impureza. Además, en lugar de tender a ocupar el espacio hacia el que se desplaza ésta, como sucedía en  $\alpha_{Si}$ -BB (Fig. 5.5(d)), la carga se concentra en la región central que ocupaba la impureza en su posición sustitucional  $O_N^-$ . Esto puede entenderse si se tiene en cuenta que esa posición está rodeada de los originalmente cuatro primeros vecinos, cationes, lo que lo convierte en un lugar

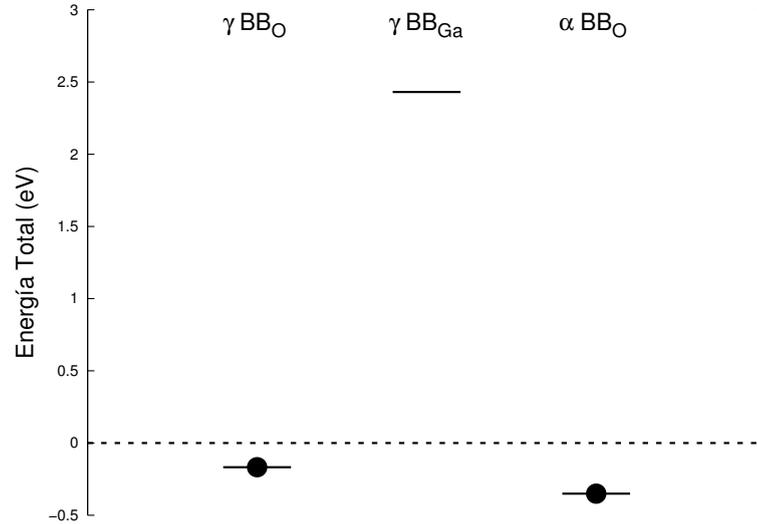


FIGURA 5.6: Sobre la referencia de la energía total del sistema con  $O_N^-$  no deformado, que marca el origen, se indican las energías totales para los distintos candidatos a centro DX estudiados. Se indican con un círculo sólido aquellas configuraciones que presentan un mínimo local y son, por tanto, al menos metaestables. En este caso, sin embargo, constituyen configuraciones más estables que la de referencia. La energía total para  $\gamma_{Ga}$ -BB es la obtenida en la configuración representada en la Fig. 5.8(c), pero ésta evoluciona hasta la estructura ordinaria de wurtzita.

energéticamente favorable para almacenar la carga negativa. Al mismo tiempo, la impureza se desplaza hacia regiones no dominadas por la carga acumulada en los aniones, con lo que el movimiento no aumenta la repulsión coulombiana. Encontramos asimismo que los Ga que son primeros vecinos del O se ven atraídos hacia la región central, desplazándose ligeramente hacia ella debido a la carga negativa y al espacio que deja la impureza. Las configuraciones en las que se desplaza el O sirven para concentrar la carga extra en la posición central, rodeada de cationes, convirtiéndose en el defecto espacialmente localizado y con un estado profundo en el *band gap* con el que se asocia el centro DX. De todos modos, aunque el comportamiento de los desplazamientos axial y radial de la impureza sea cualitativamente equivalentes, encontramos que la configuración  $\alpha_O$ -BB está ligeramente más favorecida y es el mínimo absoluto del sistema negativamente cargado y dopado con  $O_N$ .

En cambio, cuando consideramos la formación del centro DX a través del movimiento de un primer vecino de la impureza aniónica (Fig. 5.8(c)), nos encontramos con una situación distinta, que lleva a la inestabilidad de esta configuración.

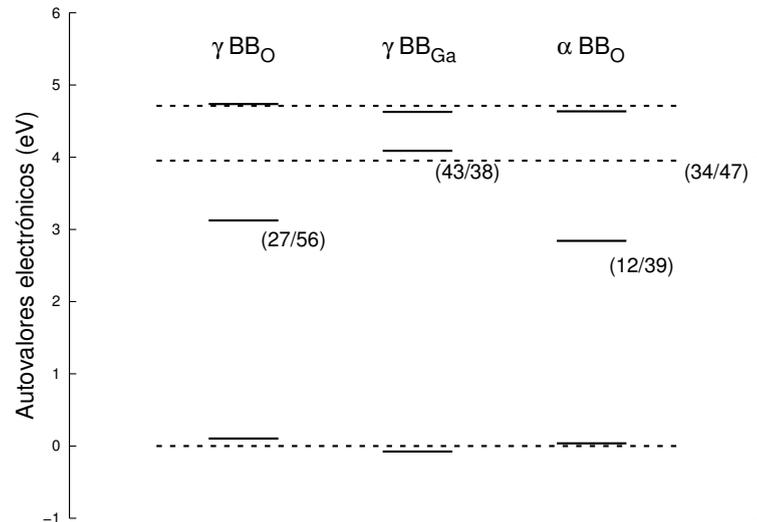


FIGURA 5.7: Niveles de energía para el VBM, el estado asociado a la impureza y el CBM en cada una de las configuraciones consideradas. Las líneas discontinuas indican los valores para la configuración  $O_N^-$  no deformada y sirven como referencia. Entre paréntesis se indica la proporción entre los caracteres orbitales  $s$  y  $p$  en los estados asociados a la impureza para cada configuración, incluyendo la de referencia. Se omite la proyección con carácter  $d$ . En general, la proporción entre carácter  $s$  y  $p$  marca la posición relativa en el *band gap*.

Esto contrasta con el comportamiento que muestra el dopado aniónico en las estructuras de blenda de zinc, en donde es precisamente una deformación equivalente a ésta la que estabiliza el defecto. En este caso la distorsión iónica conlleva también la redistribución de parte del estado dopante, pero no la confina junto a la impureza. La nueva distribución concentra más carga en los aniones de la estructura, lo cual compite con la carga negativa que ya almacenaban, especialmente sobre el N hacia el que se desplaza el Ga, en una situación que recuerda a la que encontramos en  $\gamma_{Si}$ -BB (Fig. 5.5(b)). Esto está desfavorecido y conlleva un pequeño aumento en la autoenergía del estado dopante (Fig. 5.7). Como consecuencia, la energía total de esta configuración es mucho mayor que la de la no deformada y no es estable (Fig. 5.6). No presenta tampoco un mínimo local en torno a ella.

Estos resultados concuerdan con lo que otros autores han argumentado para el cristal bajo presión [78, 84], mostrando centros DX estables ante el desplazamiento del O cuando el *band gap* sobrepasa los 4 eV, como es el caso de los sistemas que hemos estudiado. Si además tenemos en cuenta que la aproximación LDA subestima esta magnitud, se puede esperar que la formación de centros DX al dopar con  $O_N$  esté favorecida para NWs de diámetros mayores que el aquí estudiado.

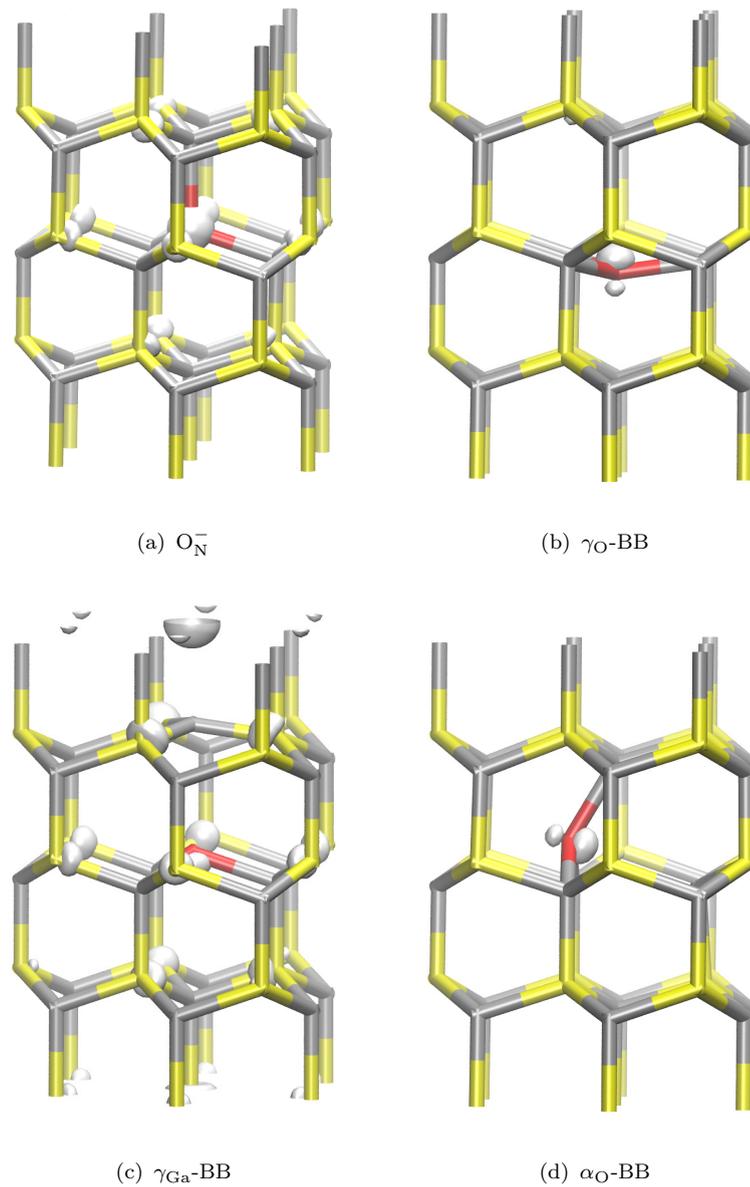
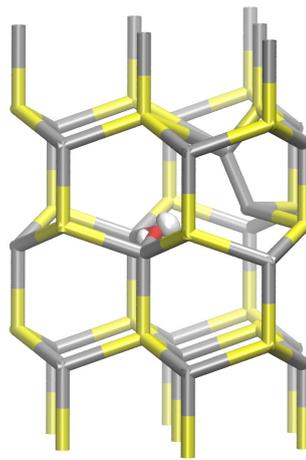


FIGURA 5.8: De izquierda a derecha y de arriba a abajo se muestran las configuraciones atómicas para el sistema dopado correspondientes a la estructura no deformada, al movimiento axial de la impureza en posición aniónica, al movimiento axial de un Ga primer vecino de la impureza y al desplazamiento radial de la impureza. En todo caso se incluyen los orbitales de los estado electrónicos que introduce la impureza dopante. Las isosuperficies de la densidad de carga electrónica representan el 20% de sus valores máximos. Salvo la configuración  $\gamma_{Ga}\text{-BB}$ , todas representan un mínimo local en la energía total del sistema.

Para el caso del NW dopado en posición aniónica con  $O_N$ , comprobamos una configuración más, asociada también al comportamiento de un centro DX. Esta configuración se conoce como CCB (Cation-Cation Bond) debido a que implica, además del desplazamiento de la impureza dopante, la proximidad y enlace de dos cationes entre sí (Fig. 5.9). Nuestros cálculos muestran que esta configuración no es estable y la impureza, habiendo sido desplazada de la posición central, termina por ocupar la posición asociada a la configuración  $\alpha_O$ -BB. Este resultado concuerda con lo que otros autores han encontrado en el cristal macroscópico de GaN [77].



---

FIGURA 5.9: Configuración atómica para la estructura CCB de centro DX. Se incluye la distribución del estado de la impureza, concentrado aquí en torno a ella. Se muestra su isosuperficie de densidad de carga electrónica al 20% de su valor máximo. Esta configuración no es estable, evolucionando hasta estabilizarse en  $\alpha_O$ -BB (Fig. 5.8(d)).

Globalmente, encontramos que al dopar en posición aniónica está más favorecida la estabilización del centros DX, siendo ésta la configuración más estable, mientras que en el dopado catiónico el defecto es como mucho metaestable. Esta situación respalda las observaciones experimentales que describen, en cristal de GaN bajo presión, la aparición de centros DX en el dopado con  $O_N$ , pero no con  $Si_{Ga}$  [79].

# Capítulo 6

## Propiedades estructurales y electrónicas de nanotubos de InP con estructura de blenda de zinc

### 6.1. Introducción

#### 6.1.1. Motivación

En los capítulos anteriores se ha argumentado que el interés de los materiales semiconductores, con su amplia variedad de aplicaciones en electrónica y optoelectrónica, puede incrementarse si se saca partido de las posibilidades que ofrece el trabajo en la nanoescala. Cuando se crean estructuras con un tamaño del orden de magnitud del radio de Bohr del excitón del material, las propiedades fundamentales del semiconductor, como el *band gap*, varían con las dimensiones de la estructura. Esto permite diseñar dispositivos empleando nanoestructuras con características específicas para la tarea, funcionando como nuevos materiales artificiales. De hecho, las nanoestructuras semiconductoras ya han encontrado aplicaciones tales como dispositivos láser [7] y LEDs [5, 6], además de presentar prometedores resultados para su aplicación en computación [13, 14, 16, 17], medicina [12] y otros campos [10, 11].

El efecto que permite regular estas propiedades es el confinamiento cuántico, al limitar la extensión espacial de las funciones de onda electrónicas del sistema.

Surge cuando las fronteras materiales de una estructura están lo suficientemente cerca, pero no tiene por qué suceder en todas las dimensiones espaciales. De hecho, si se crean estructuras en las que al menos una de sus dimensiones es periódica en términos de escala atómica, se pueden obtener las propiedades del confinamiento cuántico al mismo tiempo que se mantiene la extensión del material. Aprovechando esto, se pueden considerar estructuras en las que una dimensión se extiende órdenes de magnitud por encima de las otras dos, creando nanohilos (NWs) o nanotubos (NTs).

En los dos últimos capítulos se ha tratado alguna de las consecuencias del confinamiento cuántico cuando se consideran NWs de semiconductores III-V con estructuras de blenda de zinc y wurtzita. Nuestra intención en este capítulo es abordar el estudio de otra estructura unidimensional de gran relevancia, los NTs, para compuestos III-V. En contraste con los ampliamente estudiados nanotubos de carbono (CNTs) [88–90], las estructuras que se consideran en este capítulo están relativamente poco exploradas. Recientemente, otros autores se han planteado el estudio de nanotubos de InP creados como superficies monoatómicas enrolladas, de manera semejante a las que se encuentran en CNTs [91], o en NTs con estructura cristalina de tipo wurtzita en otros compuestos III-V [92]. Puesto que se ha conseguido crear en laboratorio NTs de InP en estructura de blenda de zinc [93, 94], controlando incluso el espesor de su pared a través de la temperatura de síntesis [95], nuestro trabajo se centrará en el estudio teórico de este tipo de sistemas. Para ello, se emplean cálculos *ab initio* de estructuras unidimensionales de InP en blenda de zinc, evaluando su respuesta ante el horadado de su interior, con la pérdida del soporte material que ello supone. Pretendemos observar el comportamiento de la superficie atómica que limita con la cavidad interna, así como comprender cómo esta pérdida de soporte material afecta a la estabilidad de los NTs, en comparación con NWs de un diámetro equivalente. Estudiamos también la influencia que la reducción del grosor de la pared tiene sobre las bandas y los orbitales electrónicos.

### 6.1.2. Sistema

Hemos construido NTs a partir de NWs de InP en estructura de blenda de zinc, con el eje de crecimiento a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$ . La periodicidad axial se replica empleando condiciones de contorno periódicas en esta dirección,

mientras que perpendicularmente la frontera para el cálculo se define como un círculo, con un radio suficiente como para que las funciones de onda electrónicas decrezcan de forma suave antes de alcanzar la frontera. Resulta, pues, un dominio espacial cilíndrico. La supercelda contiene una sección de la estructura con tres capas atómicas, perpendiculares al eje de crecimiento. Ésta es la estructura mínima que podemos replicar longitudinalmente para conseguir un NW en blanda de zinc, y se corresponde con un tamaño de celda de  $\sqrt{3}a$ , siendo  $a$  la constante de red. Los NWs y NTs se han creado con su eje sobre posiciones atómicas y presentan una sección hexagonal, una aproximación al NW cilíndrico dentro de la limitación que impone la estructura de blanda de zinc. Del mismo modo que los NWs de InP, los NTs pertenecen al grupo de simetría  $C_{3v}$ . Los cálculos se realizan con un muestreo a dos puntos en la celda de Brillouin unidimensional, escogidos como una red de Monkhorst-Pack [96] de dimensión (3 0 0).

Para dar cuenta, de una forma general, de una interfaz externa entre el NT y otro material, que podría ser una capa cobertora amorfa, la superficie exterior de las estructuras está cubierta por pseudoátomos hidrogenoides. Éstos tienen una carga fraccionaria 1.25 y 0.75 veces la carga del electrón, y se enlazan con los átomos de In y P, respectivamente. Empleamos este procedimiento para ocupar los enlaces desapareados que de otro modo quedarían en la superficie y que alejarían conceptualmente nuestro sistema teórico de los sistemas reales. En este sentido, se les permite relajar sus posiciones iónicas a todos los átomos menos a aquellos que están en la superficie externa, es decir, a los que enlazan con el material adicional.

Con estas consideraciones generales, hemos construido dos familias de NTs a partir de NWs con diámetros de 1.88 nm y 2.35 nm. Partiendo del NW macizo creamos los distintos NTs que serán el objeto de este estudio mediante el vaciado progresivo desde el eje de la estructura (Fig. 6.1). Comenzamos retirando los dos átomos centrales del sistema, para luego eliminar los 12 que conforman el hexágono más interior, y así sucesivamente hasta alcanzar un NT con una pared de InP de dos átomos de grosor. Así pues, para los NTs con un diámetro total de 1.88 nm que, además de los átomos centrales, cuentan con cuatro capas hexagonales concéntricas, trabajaremos con tres grosores para las paredes de InP. Sus grosores son, respectivamente, de 0.61 nm, 0.41 nm y 0.20 nm, midiéndolos como la diferencia de las apotemas del hexágono completo y el vacío. Los NWs con un diámetro de 2.35 nm nos permiten construir cuatro NTs distintos, con paredes de InP con grosores de 0.81 nm, 0.61 nm, 0.41 nm y 0.20 nm, respectivamente.

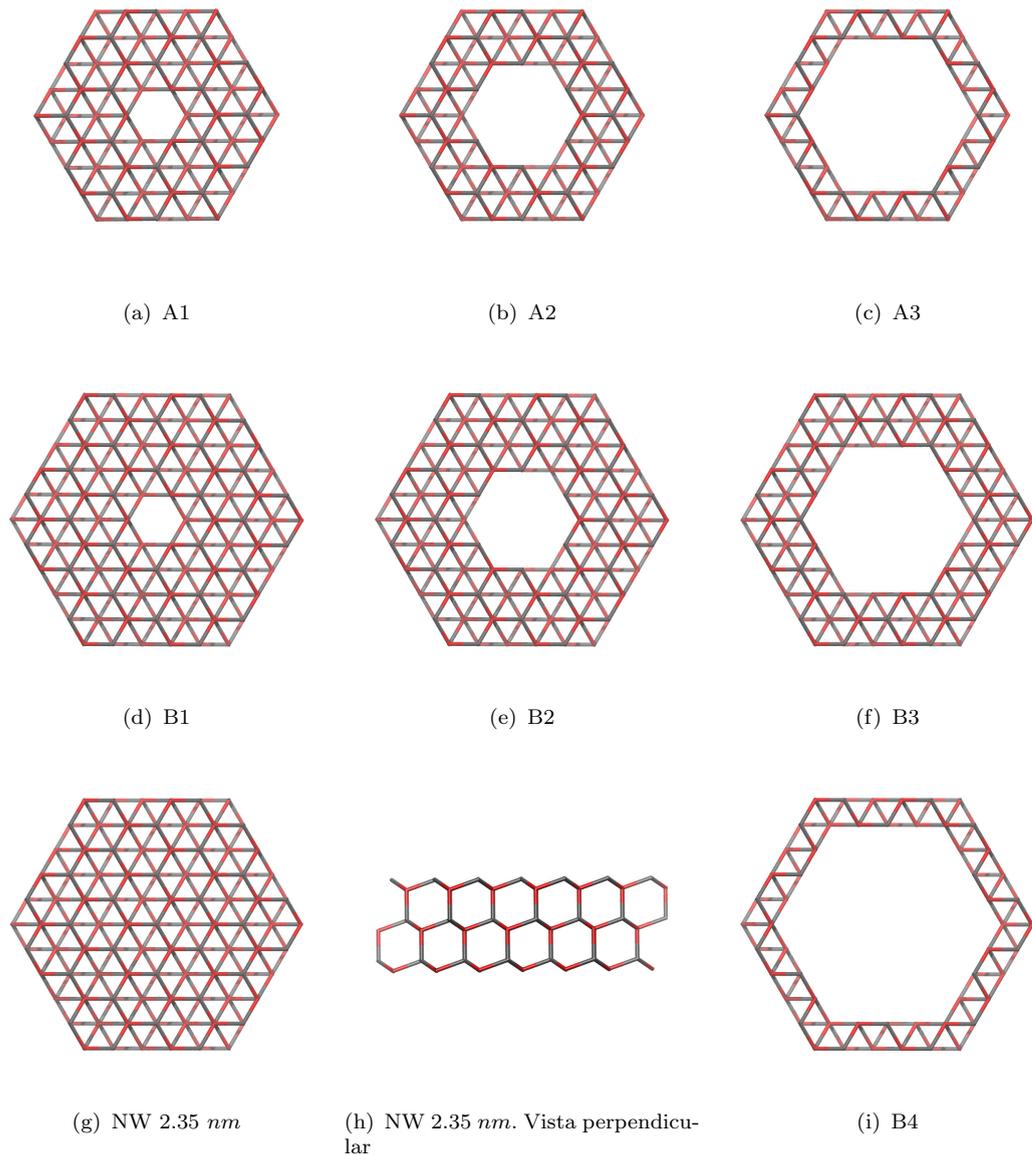


FIGURA 6.1: Vista en sección de los NTs estudiados, indicando la nomenclatura abreviada empleada en el texto. Se incluye como referencia la estructura del NW con 2.35 nm de diámetro, tanto desde una perspectiva axial como perpendicular al eje. En todos los casos se muestran las posiciones iónicas previas al proceso de relajación, siguiendo la estructura regular de blanda de zinc. Los NWs y NTs se han construido con su dirección periódica a lo largo de la dirección cristalina  $\langle 111 \rangle$ . Se representan en rojo a los iones de P y en gris a los iones de In.

Aunque podríamos llegar más lejos y considerar sistemas con sólo un hexágono de InP, tales estructuras no serían modelos de NTs de InP, ya que contarían con tanta pasivación como átomos de In y P. Para facilitar la discusión, emplearemos una nomenclatura abreviada para estas estructuras: los NTs de 1.88 nm reciben las etiquetas A1, A2 y A3, con el número creciente indicando el tamaño creciente del hueco interno, mientras que las etiquetas B1, B2, B3, B4 seguirán la misma lógica con respecto a los NTs de 2.35 nm.

Con objeto de caracterizar los distintos NT utilizados en el estudio con una variable global, emplearemos la proporción entre el número de átomos que han perdido un vecino en la superficie interior del NT y el número total de átomos en la estructura,  $N_{int}/N$ . La relación de valores de esta magnitud que se corresponden con las estructuras creadas se muestran en la Tabla 6.1.

(a) NTs de 1.88 nm		(b) NTs de 2.35 nm	
Estruct.	$N_{int}/N$	Estruct.	$N_{int}/N$
A1	0.0500	B1	0.0333
A2	0.1667	B2	0.1071
A3	0.3571	B3	0.2083
		B4	0.3889

TABLA 6.1: Relación de valores para la proporción de átomos internos con un enlace menos con respecto al número total de átomos,  $N_{int}/N$ , en los distintos NTs considerados. Se emplea la nomenclatura abreviada designada en la Fig. 6.1.

## 6.2. Estructura

Al incrementar el espacio vacío dentro del NT, esperamos que la estabilidad estructural del sistema se reduzca, puesto que le estamos restando soporte material. Para cuantificar esto, calcularemos la variación en la energía de cohesión con respecto al NW macizo. Si obtenemos la energía de cohesión de un sistema como la diferencia entre su energía total y la suma de las energías de los átomos que lo constituyen, teniendo además en cuenta la estequiometría del InP, ésta puede expresarse como

$$E_{coh} = E_T - \sum_{i=1}^N E_i = E_T - \frac{N}{2} (E_{In} + E_P), \quad (6.1)$$

con lo que podemos obtener la diferencia entre energías de cohesión por átomo entre un NT y el NW del mismo diámetro con la expresión

$$\begin{aligned}\Delta (E_{coh}/N) &= E_{coh}^{NT}/N^{NT} - E_{coh}^{NW}/N^{NW} \\ &= E_T^{NT}/N^{NT} - E_T^{NW}/N^{NW},\end{aligned}\tag{6.2}$$

en la que se emplean las energías totales de ambas estructuras, aprovechando que comparten la misma estequiometría. En estos cálculos no se ha tenido en cuenta a los pseudoátomos de pasivación, dado que se computa la diferencia entre un NT y un NW de un mismo diámetro, con lo que en ambos casos su número y configuración son idénticos.

Los resultados obtenidos de esta forma (Fig. 6.2) confirman la intuición de que horadar el NT reduce su estabilidad, mostrando que la energía de cohesión por átomo en los NTs aumenta con respecto al valor de referencia, el correspondiente al NW del mismo diámetro, según crece el diámetro interior del NT. Así pues, encontramos que la energía de cohesión por átomo del NT decrece al reducirse el grosor de su pared. Vemos que esta variación muestra una tendencia aproximadamente lineal con respecto a  $N_{int}/N$ , con una pendiente de  $\sim 0.81$  eV. Esta linealidad sugiere que lo que penaliza energéticamente a los NTs en comparación con los NWs es precisamente la pérdida de un enlace por parte de un número determinado de átomos en la superficie interior de la estructura. Esta reducción en su número de primeros vecinos conduce a que los enlaces que anteriormente exhibían una simetría local congruente con una hibridación  $sp^3$  pasen a configurarse de un modo que se asemeja a una hibridación  $sp^2$ .

Por supuesto, este cambio en su número de coordinación se manifiesta también en el cambio de las posiciones iónicas de estos átomos con respecto a las que ocuparían en una estructura regular de blenda de zinc. Encontramos, además, que las distintas especies químicas que forman el compuesto se comportan de manera distinta. Para explicar el origen de la diferencia en su desplazamiento, recordemos que los átomos de In, menos electronegativos que los de P, acumulan menos carga y muestran un carácter catiónico. Los átomos de P, en cambio, manifiestan un carácter aniónico.

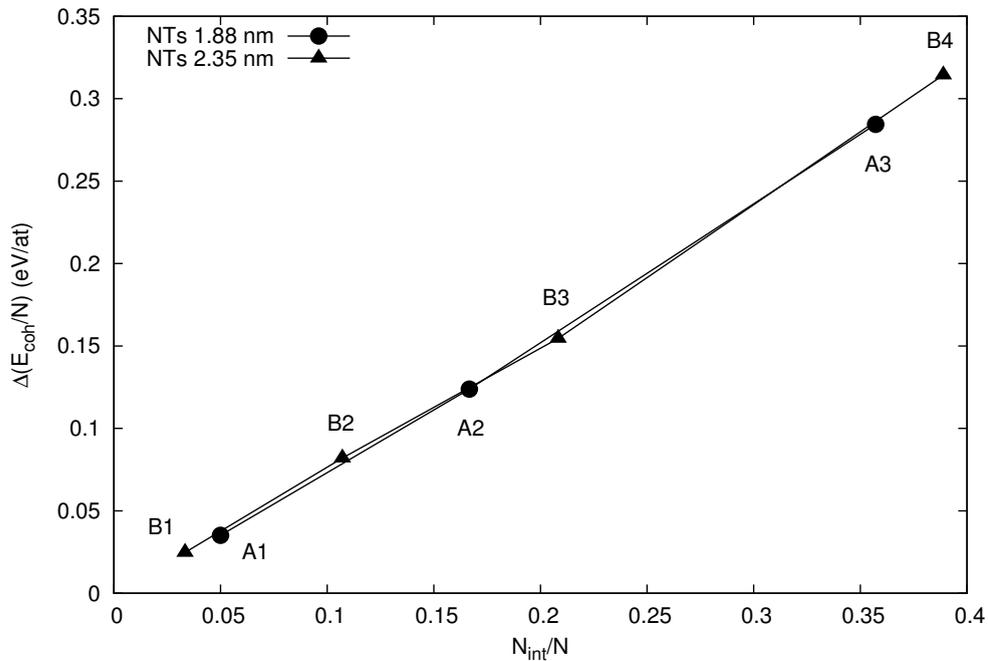
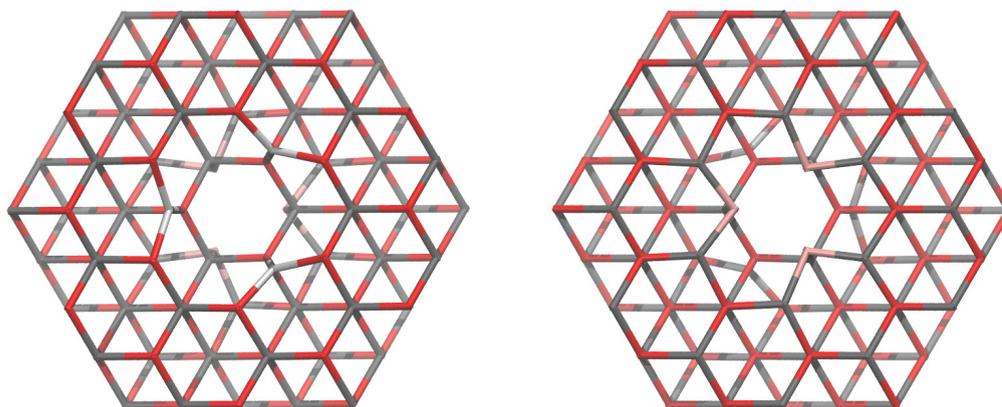


FIGURA 6.2: Diferencia entre la energía de cohesión por átomo de los NTs y la del NW con un mismo diámetro externo, en función de la proporción entre el número de átomos con coordinación tres y el número total de átomos del NT. Los datos obtenidos para todas las estructuras siguen una misma tendencia, marcadamente lineal, con lo que podemos concluir que en este rango de tamaños la reducción en la energía de cohesión puede modelarse adecuadamente a través de esta variable.

Para ilustrar la deformación en las posiciones de los átomos internos de los NTs, tomamos en primer lugar la estructura más cercana al NW, el NT B1, que se diferencia de aquél tan sólo en la ausencia de sus átomos axiales (Fig. 6.3). Tres de los átomos de In que eran primeros vecinos del átomo de P retirado (el cuarto sería el átomo de In también ausente) se alejan de la posición vacante a lo largo de una dirección congruente con la que antes los unía con el átomo retirado. Los átomos de P que en el NW enlazan con el átomo de In retirado se comportan de modo contrario: acercándose hacia la posición vacía, de nuevo siguiendo una dirección semejante a la que los uniría con la posición del átomo ausente. Podemos dar cuenta de esta diferencia de comportamiento a través de los diferentes caracteres electrostáticos que se derivan de su distinta electronegatividad. Puesto que los átomos de In presentan ahora un carácter catiónico, mientras que los de P lo presentan catiónico, es razonable esperar que los átomos de In se vean atraídos hacia la nube electrónica que permanece en torno a la estructura de InP (Fig. 6.3(a)), mientras que los átomos de P, que acumulan un excedente de carga

negativa debido a su mayor electronegatividad, se vean repelidos de aquélla, buscando acomodo más cerca de la región central vacía (Fig. 6.3(b)). Es interesante observar, además, que al replicar este efecto a lo largo del eje del NT, con anillos alternantes de In (mayor diámetro), de P (menor diámetro) y mixtos (diámetro intermedio), crea una cierta “rugosidad” periódica en la superficie interior del NT, que contrasta con la sección hexagonal plana de la superficie estructural exterior, pasivada. Esta característica se manifiesta también en el resto de NTs modelados.



(a) Desplazamiento de los In interiores

(b) Desplazamiento de los P interiores

FIGURA 6.3: Vistas en sección del NT de 1.88 nm de diámetro, cuya estructura se diferencia del NW con ese diámetro tan sólo en dos átomos por supercelda. El código de colores es el usual, con In en gris y P en rojo, pero se han diferenciado los iones que han perdido un primer vecino con versiones más claras de estos colores. Las dos figuras muestran el mismo sistema desde perspectivas opuestas para presentar en primer plano a los In (izquierda) o los P (derecha) desplazados. Se puede observar cómo los In que han perdido un enlace se ven desplazados hacia la estructura, mientras que que los P con un enlace lo hacen hacia la cavidad.

Asimismo, la magnitud del desplazamiento de los átomos internos, con respecto a la posición que ocuparían en una estructura regular de blenda de zinc, es distinta para las distintas especies químicas y cambia con la anchura de la pared del NT. En la Fig. 6.4 se muestran estas distancias en función de la proporción de átomos con coordinación tres. Para cada elemento y configuración se muestra un sólo valor para su desplazamiento, que se corresponde con la media simple de esta magnitud para todos los átomos de la misma especie que hayan perdido un primer vecino en la estructura dada. Puesto que el sistema presenta simetría  $C_{3v}$ , en las estructuras A1 y B1 sólo hay tres átomos relevantes, que se comportan de

manera equivalente, con lo que sólo se computa una distancia. Se presenta una media para el resto de las estructuras, puesto que los NTs A2 y B2 tendrán dos distancias relevantes, los A3 y B3 tres, y cuatro el B4.

Es inmediato observar en estos resultados que la tendencia entre las especies es marcadamente distinta: mientras los átomos de In tienden a desplazarse más con respecto a su posición en el NW, los de P lo hacen en menor medida. Aunque al aumentar el ahuecado de la estructura esta diferencia se amplía, parece que tiende a estabilizarse. Si observamos la deformación que ocurre en las estructuras, como en la B4 (Fig. 6.5), encontramos que el desplazamiento de los iones de In es mayor que el de los de P porque la pequeña deformación de estos últimos posibilita un mayor internamiento de los primeros en la estructura atómica, aumentando también los ángulos entre los enlaces In-P y acercándose su entorno local al de una hibridación  $sp^2$  alrededor de los In con coordinación tres.

La modificación de la estructura más interna del NT se manifiesta también en la variación de las posiciones iónicas para los primeros vecinos de los átomos con coordinación tres. Aunque su desplazamiento es pequeño, forma parte de la reestructuración global de la superficie interna. Sin embargo, a partir de sus segundos vecinos el desplazamiento es despreciable y se reproduce la estructura del NW, con lo que los NTs reproducirán todavía parte de las propiedades de sus equivalentes macizos, como veremos en las secciones siguientes.

### 6.3. Estructura electrónica

Además de características estructurales, una descripción adecuada de los NTs precisa del estudio de la configuración electrónica y de cómo varía con las condiciones específicas de estos sistemas. Para abordar esta cuestión, contemplamos dos tipos de análisis. En primer lugar, el estudio de las bandas de energía en cada estructura nos ofrece una perspectiva global con la que caracterizar el comportamiento de estos NTs. Posteriormente, la observación del carácter espacial de estados relevantes en las bandas de valencia y conducción nos permitirán entender mejor cómo las restricciones espaciales, según aumenta la cavidad interna de los NTs, configuran el comportamiento de los estados electrónicos.

Así pues, se ha realizado un muestreo de puntos en el espacio recíproco para cada una de las estructuras relajadas. Los cálculos se han realizado a lo largo

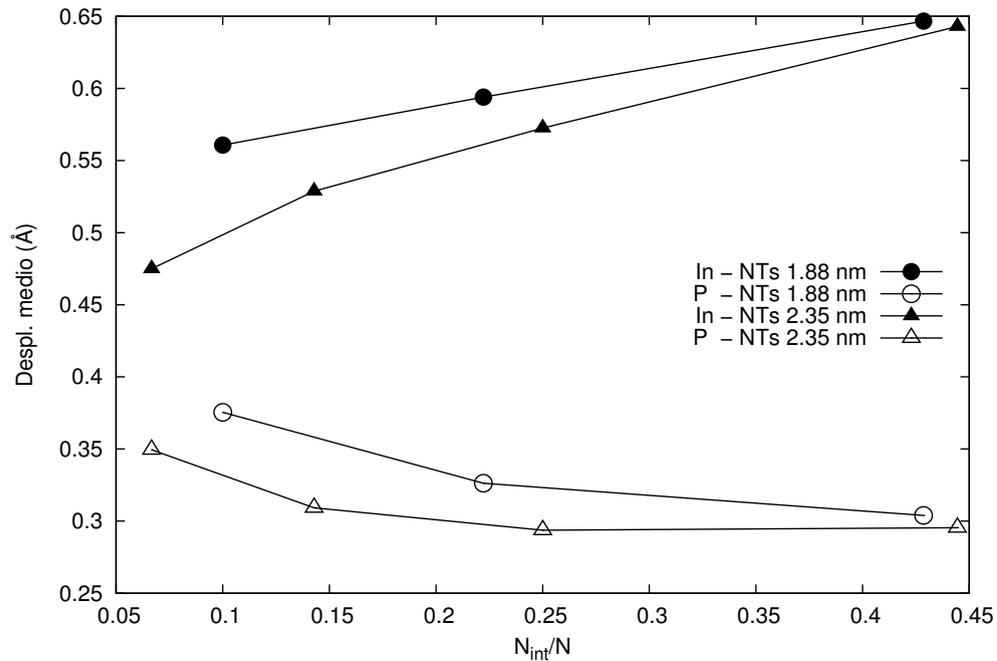


FIGURA 6.4: Desplazamientos de los átomos con coordinación tres en la superficie interior del NT relajado con respecto a las posiciones equivalentes en el NW. Se presentan los datos en función de la proporción de átomos con un vecino menos con respecto al total. Dado que los NTs poseen más de un átomo desplazado de cada elemento, los valores presentados son las medias por elemento. La tendencia es diferente para cada elemento, desplazándose en todo caso una mayor distancia los iones de In. Sin embargo, este desplazamiento es facilitado por el relativamente pequeño movimiento de los iones de P. Conjuntamente, estos comportamientos configuran un patrón rugoso en la superficie interior de los NTs (Fig. 6.5).

de la celda de Brillouin unidimensional del sistema, y nos ofrece la posibilidad de evaluar la evolución de las bandas de energía electrónicas con el ahuecado del sistema. Como en el resto del capítulo, emplearemos las estructuras macizas de los NWs como referencia, así que incorporamos también sus muestreos junto con los de los NTs de su mismo diámetro externo en las Figs. 6.6 y 6.7.

En primer lugar, una comparación entre estas dos gráficas evidencia que, para un mismo diámetro interno, la estructura de bandas para sistemas con distintos diámetros externos es cualitativamente semejante. Así pues, la discusión que sigue se centrará en la familia de estructuras con diámetro externo de 2.35 nm, puesto que permite construir un mayor número de NTs. Por otra parte, esta semejanza sugiere que en los sistemas estudiados el comportamiento energético de los estados

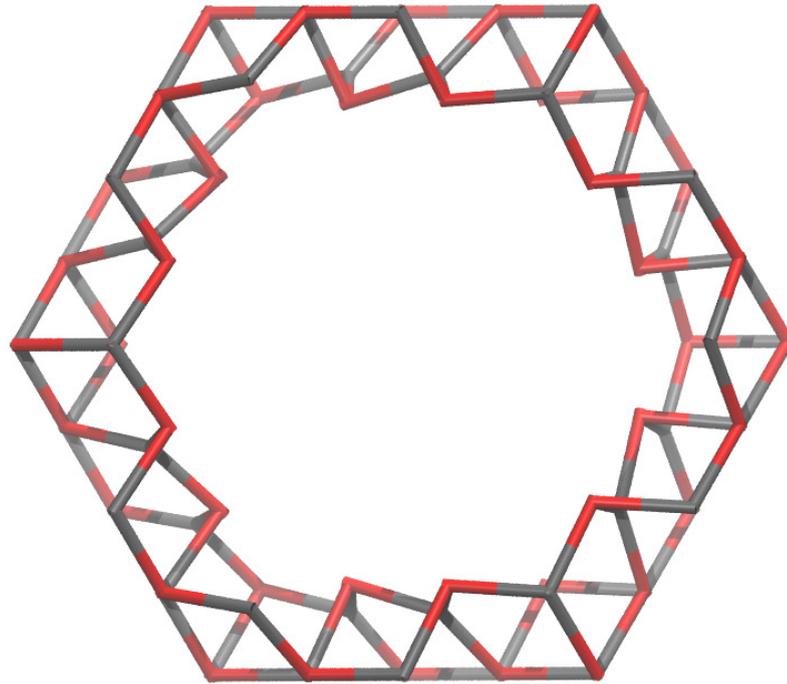


FIGURA 6.5: Estructura relajada del NT A3. Se aprecia cómo los átomos de P internos que han perdido un vecino se desplazan hacia la cavidad interna y hacia uno de los vértices del hexágono interno, permitiendo a los de In que han perdido un vecino internarse más en la estructura. La configuración que alcanzan ambos se acerca a la de una hibridación  $sp^2$ , con el tres iones de P enlazando con un ión de In, y con los cuatro cerca de estar en un mismo plano. Esto cambia la forma de la superficie interna del NT, introduciendo una cierta rugosidad al replicarse la deformación de la supercelda.

electrónicos está fuertemente ligado al tamaño del anillo interior del NT, más que al grosor de la pared de InP.

En la estructura maciza del NW, los extremos de las bandas de valencia y conducción los constituyen bandas con una curvatura pronunciada, no muy distintas de las que podemos encontrar en un muestreo del cristal de blenda de zinc de InP a lo largo de la dirección de alta simetría  $\Gamma - X$ . Esta curvatura y la consiguiente extensión en energías de estas bandas refleja el carácter extendido de los orbitales asociados a ellas, cubriendo el NW en su dirección axial con sus funciones de onda, como se verá en el apartado siguiente (Figs. 6.9(a) y 6.9(b)).

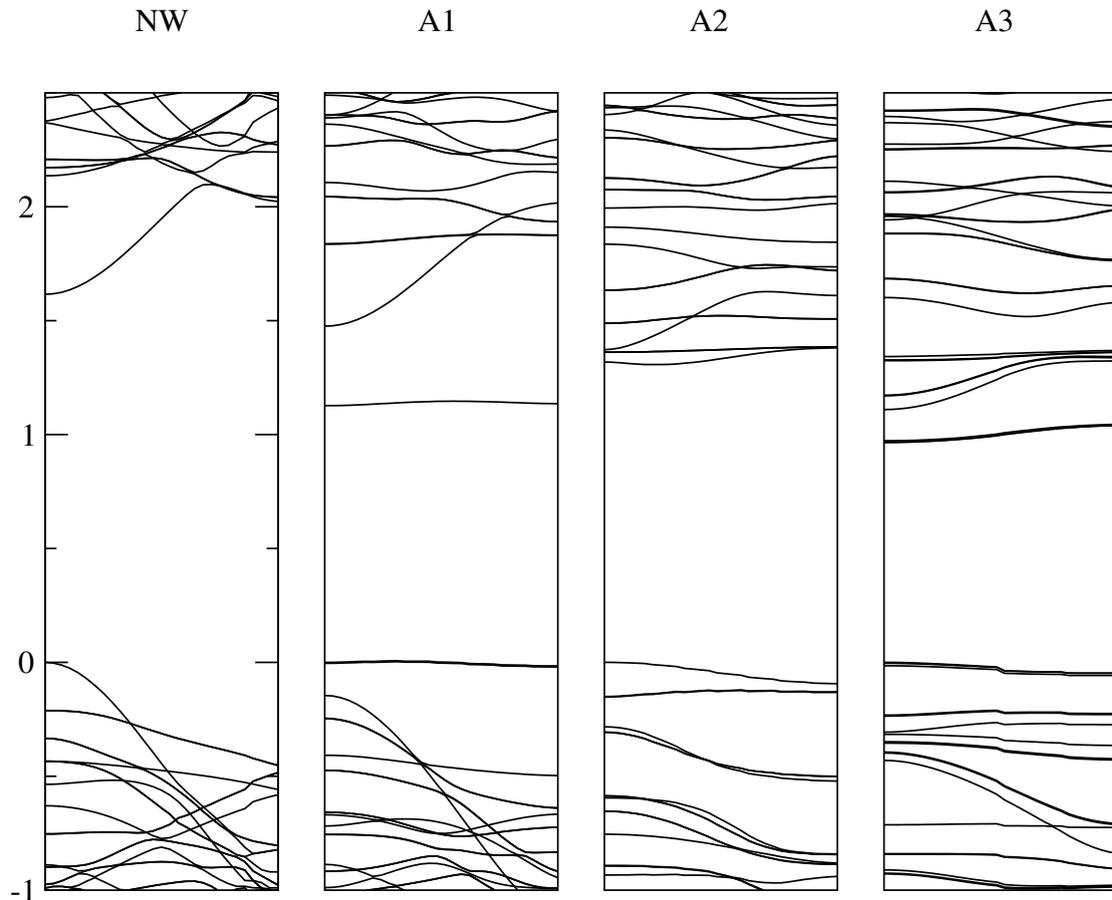


FIGURA 6.6: Muestras de la celda de Brillouin unidimensional en torno a la banda de energías prohibidas. De izquierda a derecha, muestreo para el NW de 1.88 nm de diámetro y los NTs A1, A2 y A3, en orden creciente de tamaño de la cavidad interna. Las energías de los autoestados se muestran en eV y el cero de energías se sitúa en el autovalor del VBM.

En el NW también se mezclan con las bandas extendidas otras con una curvatura muy baja, las cuales se relacionan con orbitales no extendidos a lo largo de una dirección material. Esta consecuencia del confinamiento cuántico tiene lugar al disponer la estructura de tan sólo una dimensión periódica, con lo que las bandas que en un sistema tridimensional se extenderían en otras direcciones principales de la red recíproca, en este caso sólo quedan descritas por momentos del cristal a lo largo de una dimensión.

Ahora bien, al horadar el NW e ir aumentando el tamaño de la oquedad, la curvatura y la extensión en energías que exhiben algunas de las bandas se van reduciendo progresivamente. Esto sucederá al reorientarse los estados extendidos axialmente hacia configuraciones perpendiculares al eje de crecimiento de la estructura, como veremos en la sección siguiente. Sin embargo, está claro que aún

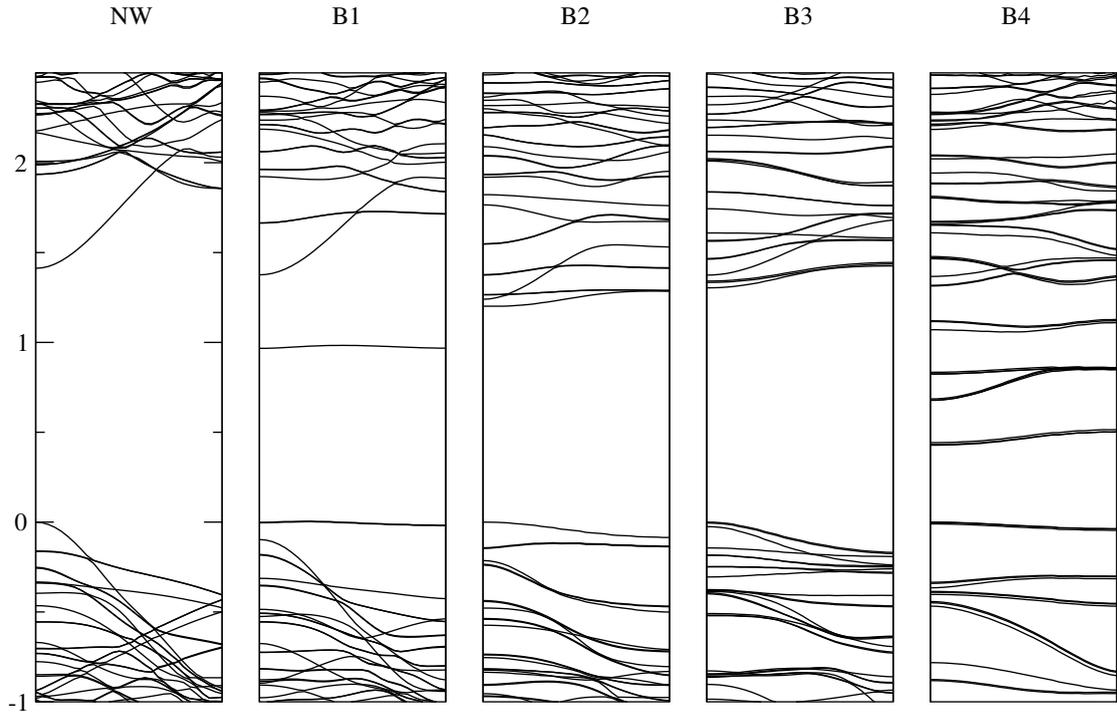


FIGURA 6.7: Muestreos de la celda de Brillouin unidimensional en torno a la banda de energías prohibidas. De izquierda a derecha, muestreo para el NW de 2.35 nm de diámetro y los NTs B1, B2, B3 y B4, en orden creciente de tamaño de la cavidad interna. Las energías de los autoestados se muestran en eV y el cero de energías se sitúa en el autovalor del VBM.

en el caso de los NTs con una pared de InP delgada el sistema sigue presentando periodicidad, por construcción. Así pues, en todo caso existe un conjunto de bandas que muestran una cierta curvatura, asociadas a orbitales con una componente axial significativa.

Dada esta tendencia decreciente de la curvatura de los estados, particularmente los que marcan las fronteras de las bandas de valencia y de conducción, es relevante discutir su relación con la conductividad del sistema, que podría ser una propiedad de interés para la creación de dispositivos optoelectrónicos. El decrecimiento de la curvatura del VBM y el CBM implica un incremento de la masa efectiva de los portadores, según la relación

$$\frac{1}{m^*} \propto \frac{d^2\varepsilon}{dk^2}. \quad (6.3)$$

Como consecuencia de esto, la movilidad de los portadores de carga, dado un tiempo de scattering medio  $\bar{\tau}$  determinado, disminuirá como

$$\mu = \frac{q}{m^*} \bar{\tau}, \quad (6.4)$$

con lo que cabe esperar que la conductividad de estos NTs de InP a lo largo de su dirección periódica sea inferior a la de los NWs.

Otro efecto, que se aprecia en los NTs A1 y B1 al retirar los átomos inmediatamente en el eje de los NWs, es la introducción de estados electrónicos en el *band gap*. Presentan una muy baja extensión en energías y no solapan ni con el resto de la banda de valencia ni con la de conducción. Estos nuevos VBM y CBM, asociados a *dangling bonds* en la superficie interior del NT (Figs. 6.12(a) y 6.13(a)), reducen el *band gap* del material, haciendo posible promociones electrónicas a menores energías. Sin embargo, en el caso de que la energía de esta promoción sea insuficiente para alcanzar el continuo de energías de conducción (o de valencia para huecos), los portadores de carga se encontrarán confinados en un continuo de estados con baja movilidad, dada la curvatura casi nula de estas bandas a lo largo de la celda de Brillouin; o, visto desde otra perspectiva, debido a la poca extensión axial del estado, se reduce la probabilidad para la transición entre estados a lo largo de esta dirección. Puesto que estas bandas no son contiguas con el resto de la banda de valencia y de conducción, se requerirían entonces otras promociones en energía para completar la transición entre las energías que contienen a la mayoría de los estados de valencia hasta las energías en donde se encuentran la mayor parte de los estados de conducción. En cierto modo se podría decir que los estados que se convierten en los nuevos límites de las bandas de valencia y conducción dividen la transición energética del *band gap* global en varias transiciones menores. En particular, cuando consideremos la evolución del *band gap* evaluaremos las estructuras A1 y B1 atendiendo a lo específico de esta circunstancia. Sin embargo, se pueden ver paralelos en el resto de estructuras, con la discretización de las bandas de valencia y de conducción en secciones disjuntas.

A raíz de estos resultados, es posible que la nomenclatura habitual con los términos CBM y VBM pueda dar lugar a confusiones, por lo que cuando se describan los orbitales se hará uso de términos semejantes a los utilizados en estructuras localizadas, mayor orbital molecular ocupado (HOMO) y menor orbital molecular desocupado (LUMO), que se refieren de forma explícita a los estados de ocupación y no sugieren una naturaleza de condición extremal de una banda continua.

Nuestros resultados muestran además una notable diferencia cualitativa en el muestreo de bandas de las estructuras con menor grosor de su pared de InP, los NTs A3 y B4. El *band gap* se reduce de manera importante y, especialmente en torno a éste, los estados electrónicos se organizan en bandas energéticamente disjuntas. Puesto que en este caso el NT cuenta con un anillo de tan sólo dos capas hexagonales de InP, podemos atribuir este comportamiento a lo restringido de su extensión material. Con ello se espera un aumento en el confinamiento al que se someten los orbitales electrónicos y por tanto una intensificación de sus consecuencias. De hecho, la reducción del grosor de la pared de InP reduce también la curvatura de las bandas y tiende a separarlas energéticamente, haciendo que las bandas de valencia y conducción presenten regiones disjuntas, aunque todavía con una anchura apreciable. Merece la pena discutir este extremo en mayor detalle, puesto que comportamiento difiere cualitativamente de la evolución que muestra el resto de sistemas estudiados en la memoria, reduciendo significativamente el *band gap*, al contrario de lo que se asocia con el confinamiento cuántico.

Así pues, discutiremos las diferencias que estas estructuras presentan con respecto al comportamiento típico que se manifiesta ante el confinamiento cuántico, como puede ser una diferencia de diámetro entre dos estructuras. A modo de ejemplo, si comparamos los NWs de 1.88 nm y 2.35 nm de diámetro nos encontramos con que el más delgado presenta un *band gap* aproximadamente 0.2 eV mayor que el más ancho. Entonces, aún cuando al vaciar estas estructuras se comparte la premisa básica de que existe un decremento de su soporte material y, por tanto, del espacio que pueden ocupar los estados electrónicos, existen dos diferencias importantes al comparar el horadado de la estructura con la reducción de su diámetro. En primer lugar, la superficie interior contiene enlaces no pasivados, o *dangling bonds*, con lo que una parte de la carga de la nube electrónica se orienta hacia la oquedad interior, ocupando una parte de ésta y reduciendo la presión electrostática en la región material. En segundo lugar, la topología específica del espacio restante que pueden ocupar las funciones de onda electrónicas no las concentra en un núcleo cada vez más pequeño sino que, al contrario, las aísla en una región cada vez más estrecha pero dispersa, no central, que en efecto permite a los orbitales alejarse entre sí. Esta última característica permite que los orbitales electrónicos energéticamente próximos a la banda de energías prohibidas se distribuyan a lo largo del espacio disponible sin dejar de respetar la simetría del sistema.

A partir de esta observación se puede entender que, cuando se llega al extremo que representan los NTs más estrechos, la interacción entre los últimos estados de valencia y los primeros de conducción es menor, puesto que estos estados no conviven ahora en la misma región del espacio, con lo que se reduce su diferencia energética y por tanto el *band gap*. Esto sucede al mismo tiempo que los orbitales están fuertemente localizados en una estrecha región espacial, que concentra las funciones de onda de los estados con la misma ocupación, lo que conlleva una considerable discretización de las bandas de valencia y conducción. Esta distribución específica de los orbitales electrónicos se ilustra con más detalle en la siguiente sección.

Cuando consideramos casos distintos de los extremos que representan las estructuras A3 y B4, estos argumentos sirven para comprender la tendencia general decreciente que muestra el *band gap* con respecto al vaciado de los NTs. Esta tendencia, que también se puede apreciar a través de la evolución de los muestreos de la zona de Brillouin, se presenta en la Fig. 6.8. En ella se han tenido en cuenta, en los sistemas en los que procede, tanto las transiciones estrictamente mínimas como las que llevan a la ocupación de un estado de conducción en una banda energéticamente ancha. Podemos entender que esto sucede debido a que, estando los últimos estados ocupados y los primeros desocupados localizados en posiciones sobre la superficie interior de los NT, con el crecimiento de la cavidad interior la distancia entre estos estados aumenta. Al suceder esto se reduce la presión mutua sobre los estados debida a la interacción entre ellos, reduciendo su diferencia en energía y cerrando así la banda de energías prohibidas.

Cabe además comentar que, aunque la mayoría de las estructuras estudiadas continúan manifestando un *band gap* directo, como sucede con los NWs, en algunos NTs esto no ocurre. Sin embargo, la diferencia energética que resulta de este cambio es despreciable (del orden de  $10^{-3}$  eV o en torno al 0.1 % de la  $E_{gap}$ ), y los valores que se indican son los correspondientes a transiciones ópticas en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin. Es decir, considerar transiciones que precisan de la mediación de un fonón parece innecesario cuando la primera transición óptica es de una energía virtualmente idéntica.

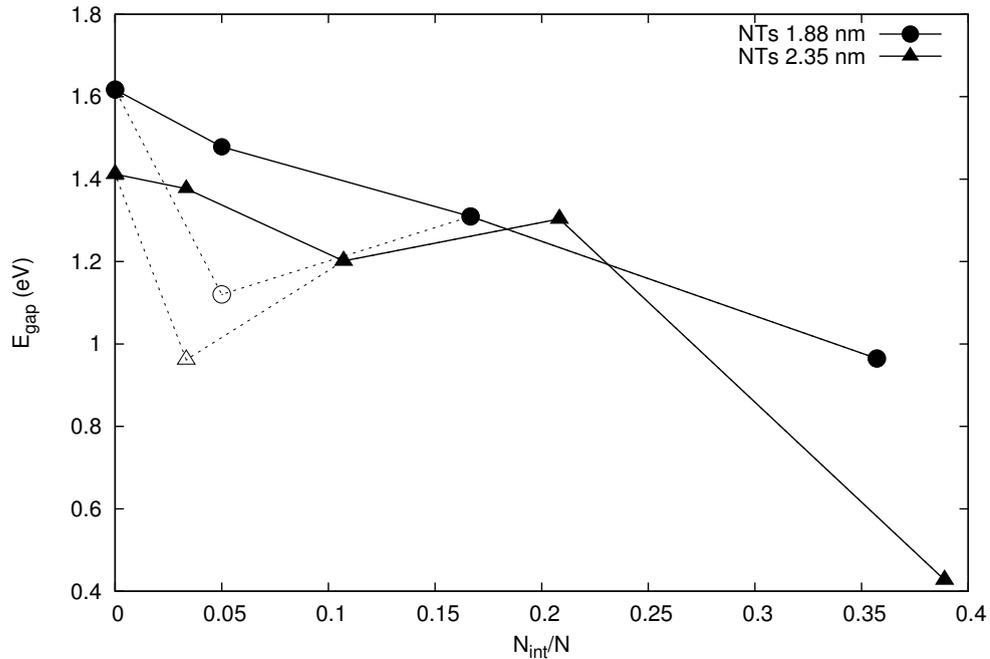


FIGURA 6.8: Energías mínimas para la transición electrónica a la banda de conducción, expresada en función de la proporción de átomos con un vecino menos en el interior del NT con respecto al total. En las estructuras en las que se presentan dos valores, los símbolos huecos indican la diferencia estricta de energía entre HOMO y LUMO, mientras que los símbolos sólidos indican la diferencia de energía entre HOMO y el extremo de la primera banda desocupada y al mismo tiempo extendida en energías. Se establece esta diferenciación porque al realizar la transición de NW a NT se introducen estados no extendidos en la banda de energías prohibidas, que se encuentran alejados del resto de las bandas de valencia y conducción. Se observa una tendencia global decreciente del *band gap* con respecto al tamaño del hueco interior.

## 6.4. Orbitales electrónicos

Es útil observar cómo se organizan los orbitales electrónicos en el espacio para entender la relación entre los estados y la configuración material que los soporta. Ello nos permitirá explorar la naturaleza del confinamiento que sufren y la importancia particular del relieve interno de la estructura. Pero es además de especial relevancia en el estudio que nos ocupa, puesto que la distribución de las funciones de onda electrónicas tienen un papel importante en las propiedades del sistema, como se ha argumentado. En esta sección se describe un conjunto de orbitales representativos, con el propósito de ilustrar la discusión general de este capítulo. En particular, se muestran orbitales asociados a estados electrónicos que rodean la banda de energías prohibidas. Para cada estructura, en las figuras

que siguen, se representa en amarillo el orbital del HOMO y en azul el orbital del LUMO. Además, en los NTs se sigue la evolución de los estados que en el NW se comportan como VBM (en naranja) y CBM (en violeta).

Al comparar los resultados para las estructuras con distinto diámetro exterior, nos encontramos con que el carácter espacial de los estados electrónicos en los NTs estudiados dependerá principalmente del tamaño de la oquedad interior. La discusión será equivalente para los NTs con un diámetro de 1.88 nm y los de 2.35 nm, y por brevedad nos referiremos sólo a una familia de estructuras. Ésta será la construida a partir del NW con un diámetro de 2.35 nm, puesto que ofrece la posibilidad de crear un mayor número de NTs distintos. Esta equivalencia entre tamaños tiene por excepción el sistema A3 que, debido a lo delgado de su pared, muestra un comportamiento análogo al de la estructura B4, con su mismo grosor, en lugar de hacerlo con el NT que comparte su tamaño de cavidad, el B3.

Si consideramos primero el NW, que empleamos como referencia, vemos cómo en él los estados que marcan la banda de energías prohibidas se extienden por toda la estructura, tanto en sección como axialmente (Fig. 6.9). Asociamos esta extensión axial con la gran curvatura que exhibe las bandas a las que pertenecen (Fig. 6.7). Sin embargo, una vez se retiran átomos del interior de la estructura, la distribución de carga de estos estados va reduciendo su extensión espacial (Figs. 6.10 y 6.11). Estos estados, que identificamos como los VBM y CBM del NW por su semejanza en términos de curvatura y distribución espacial, en los NTs se organizan en torno a un número menor de átomos, concentrados alrededor de la cavidad interior, y se reduce además su continuidad en la dirección axial, en consonancia con la disminución de la curvatura de sus bandas. Así pues, en lugar de tratarse de estados extensos, adoptan posiciones más localizadas sobre la superficie interior y otros átomos contiguos. Esto contrastará con lo que veremos para el HOMO (Fig. 6.12) y LUMO (Fig. 6.13) en los NTs, que estarán localizados exclusivamente en los átomos más internos. Sin embargo, es fácil ver que en los NTs con la pared más estrecha, A3 y B4, la totalidad de los átomos de la estructura forman parte o son vecinos de la superficie interior o la exterior. En este caso no tendrá sentido distinguir entre estados sobre la superficie interior y extendidos por el NT, sobre todo teniendo en cuenta que existe una barrera externa que limita la extensión de los últimos, a consecuencia de su pasivación. Así pues, estos sistemas representan un extremo en el sentido de que la superficie interna domina las características electrónicas de la estructura.

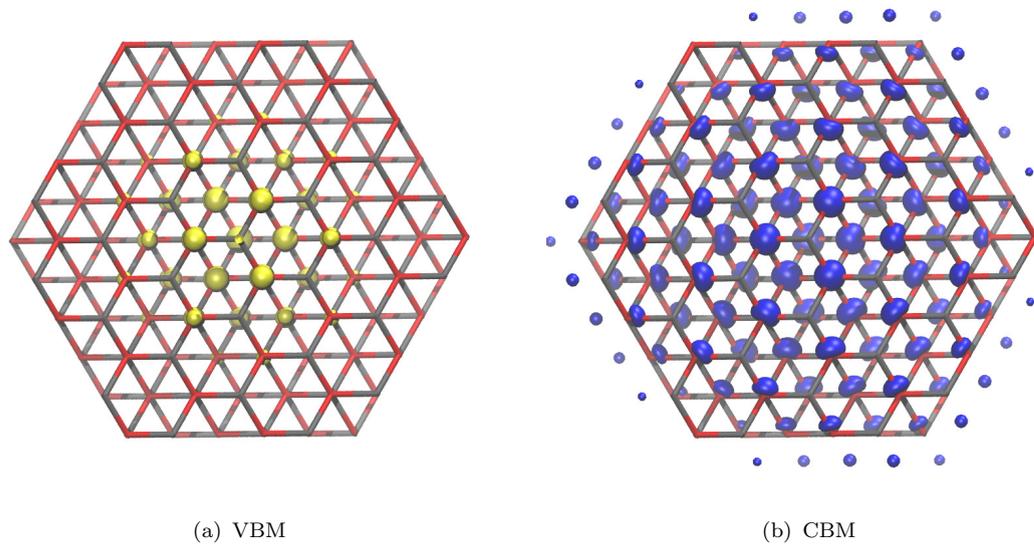


FIGURA 6.9: Orbitales asociados a los estados limítrofes con la banda de energías prohibidas para el NW de 2.35 nm de diámetro. Los últimos estados ocupados presentan un carácter orbital de tipo  $p$  y se orientan a lo largo del eje de crecimiento, mientras que los primeros desocupados se orientan de una forma más cercana a ser radial y presentan un carácter orbital dominante  $s$ . En ambos casos se encuentran centrados en el eje de la estructura y están extendidos espacialmente.

Es además notable que, especialmente para el estado que funcionaba como VBM en el NW (Fig. 6.10), la orientación de los orbitales electrónicos deja de alinearse a lo largo del eje de crecimiento para hacerlo perpendicularmente a éste. Esta situación aumenta según se incrementa el horadado de la estructura, y con ello también su superficie interna. Esta reordenación de la carga responde al creciente número de enlaces rotos en el interior de la estructura, generándose un espacio vacío que tiende a ser parcialmente ocupado por las funciones de onda de los autoestados contiguos a la banda de energías prohibidas. Dado que la frontera entre el material y la región vacía interior es perpendicular al eje de crecimiento, se favorece que la nube electrónica busque acomodo espacial ocupando estos nuevos grados de libertad no periódicos. Asimismo, cabe destacar la tónica general que veremos en todos los estados, tendiendo a localizarse en posiciones congruentes con los vértices de un triángulo. Además, los últimos estados de la banda de valencia se ordenan en una configuración tal que, si continuamos la comparación con los vértices de un triángulo, se encuentra rotada  $30^\circ$  con respecto a la de los estados vacíos. Esta situación se repite al incrementarse la cavidad interna, mientras que los estados van reduciendo su extensión espacial, con lo que disminuye así la convivencia espacial de los estados a ambos lados del *band gap* y se reduce con ello la interacción entre

estados ocupados y vacíos. Como se ha discutido anteriormente, consideramos que esto es relevante para entender la reducción del *band gap* con la reducción del grosor de la pared de InP.

Esta reordenación de los estados se suma a la desigual repartición de la carga en materiales compuestos por elementos químicos con distinta electronegatividad. Los átomos de P, más electronegativos, acumulan más carga que los de In, y esto se manifiesta en los orbitales cercanos a la banda de energías prohibidas. Los últimos estados ocupados se ordenan preferentemente alrededor de las posiciones iónicas de los átomos de P, mientras que los vacíos lo hacen en torno a las de los átomos de In. Esta situación general, junto con la distribución “en triángulo” de los estados, alternando ocupados y desocupados, y la tendencia de los orbitales a internarse en la cavidad, sirve para reorientar las posiciones iónicas más internas de los NTs (Fig. 6.5), que se desplazan evitando las acumulaciones de carga en las regiones en donde se acumulan los estados ocupados.

Ahora bien, aunque las consideraciones anteriores dan cuenta de la evolución general de los estados alrededor del *band gap*, ejemplificándola a través de los que funcionan como VBM y CBM en el NW, nos interesa también detenernos alrededor de los estados estrictamente límites con la banda de energías prohibidas en los NTs. En todas las estructuras huecas estudiadas el último estado ocupado (HOMO, (Fig. 6.12)) y el primero desocupado (LUMO, (Fig. 6.13)) son de distinta naturaleza que el VBM y el CBM del NW. Estos estados limítrofes entran en la banda de energías prohibidas al horadar el NW y están marcadamente localizados alrededor de posiciones iónicas de átomos en la superficie interior que han perdido un primer vecino al vaciar las estructuras. Aunque se organizan de forma semejante a los otros orbitales que hemos descrito, los HOMO y LUMO de todos los NTs estudiados se localizan en la superficie interior de la estructura, sin extenderse apreciablemente por el resto de la sección del material.

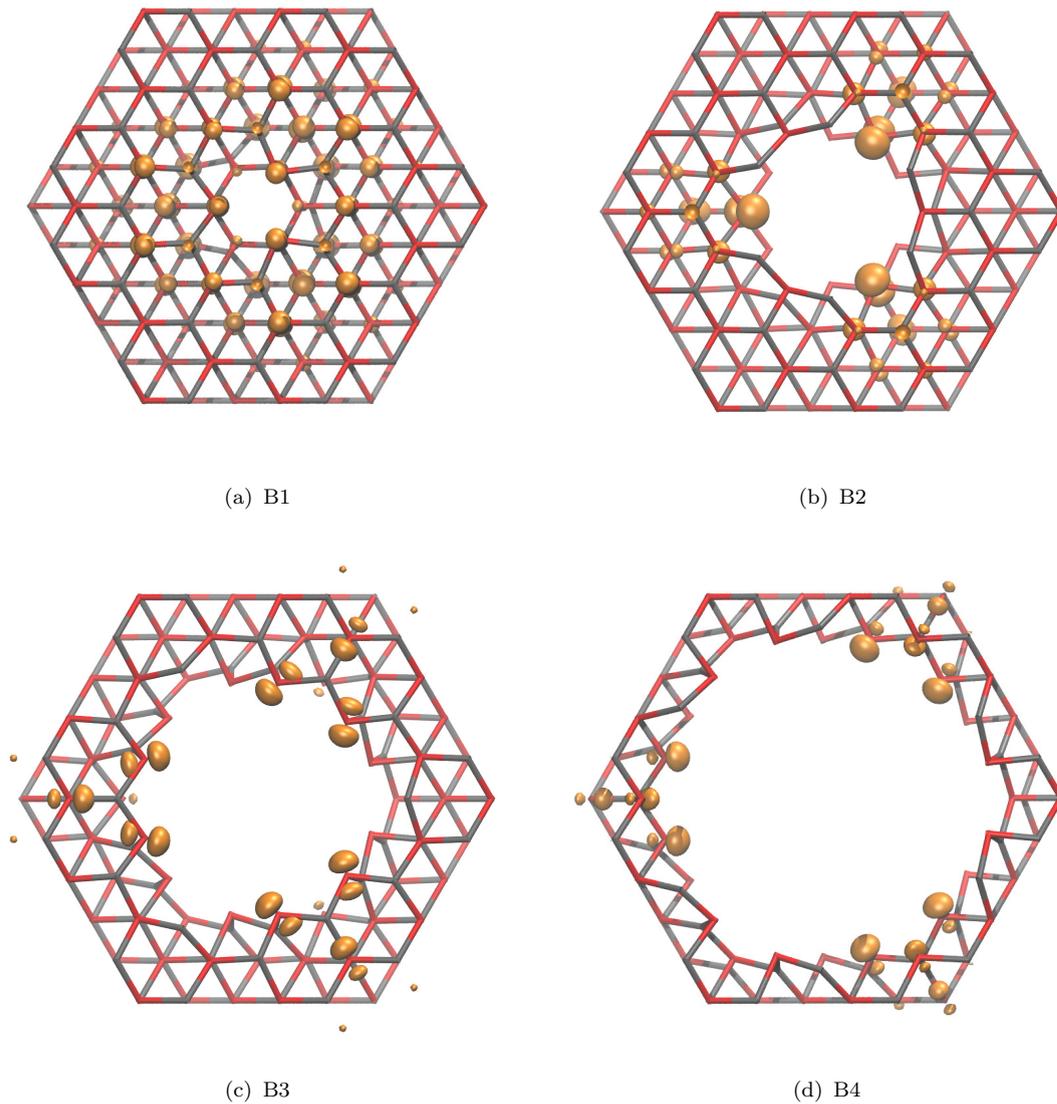


FIGURA 6.10: Evolución con el tamaño de la cavidad interna del estado que en cada estructura se corresponde en propiedades con el VBM del NW. Al horadar la estructura, el estado cambia su orientación, pasando de ser axial a orientarse de forma radial y pronto se localiza en torno a un número menor de átomos y va reduciendo su la región espacial que ocupa. Además, ésta se restringe progresivamente a tres de los seis vértices del hexágono interno. Este comportamiento es representativo de otros estados ocupados, que se concentran en las mismas posiciones.

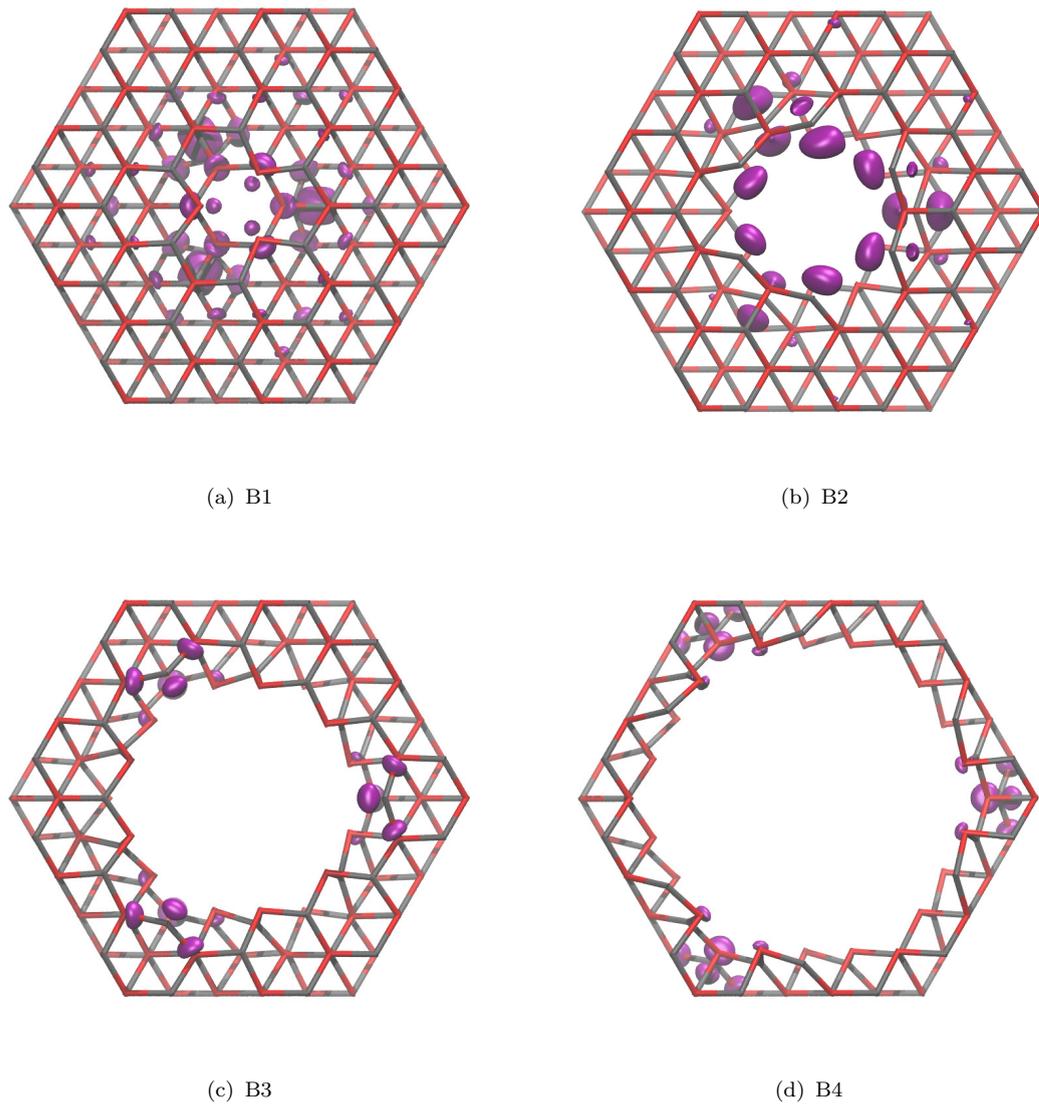


FIGURA 6.11: Evolución con el tamaño de la cavidad interna del estado que en cada estructura se corresponde en propiedades con el CBM del NW. Al horadar la estructura, el estado pronto se localiza en torno a un número menor de átomos y va reduciendo su la región espacial que ocupa. Además, ésta se restringe progresivamente a tres de los seis vértices del hexágono interno. Este comportamiento es representativo de otros estados desocupados, que se concentran en las mismas posiciones.

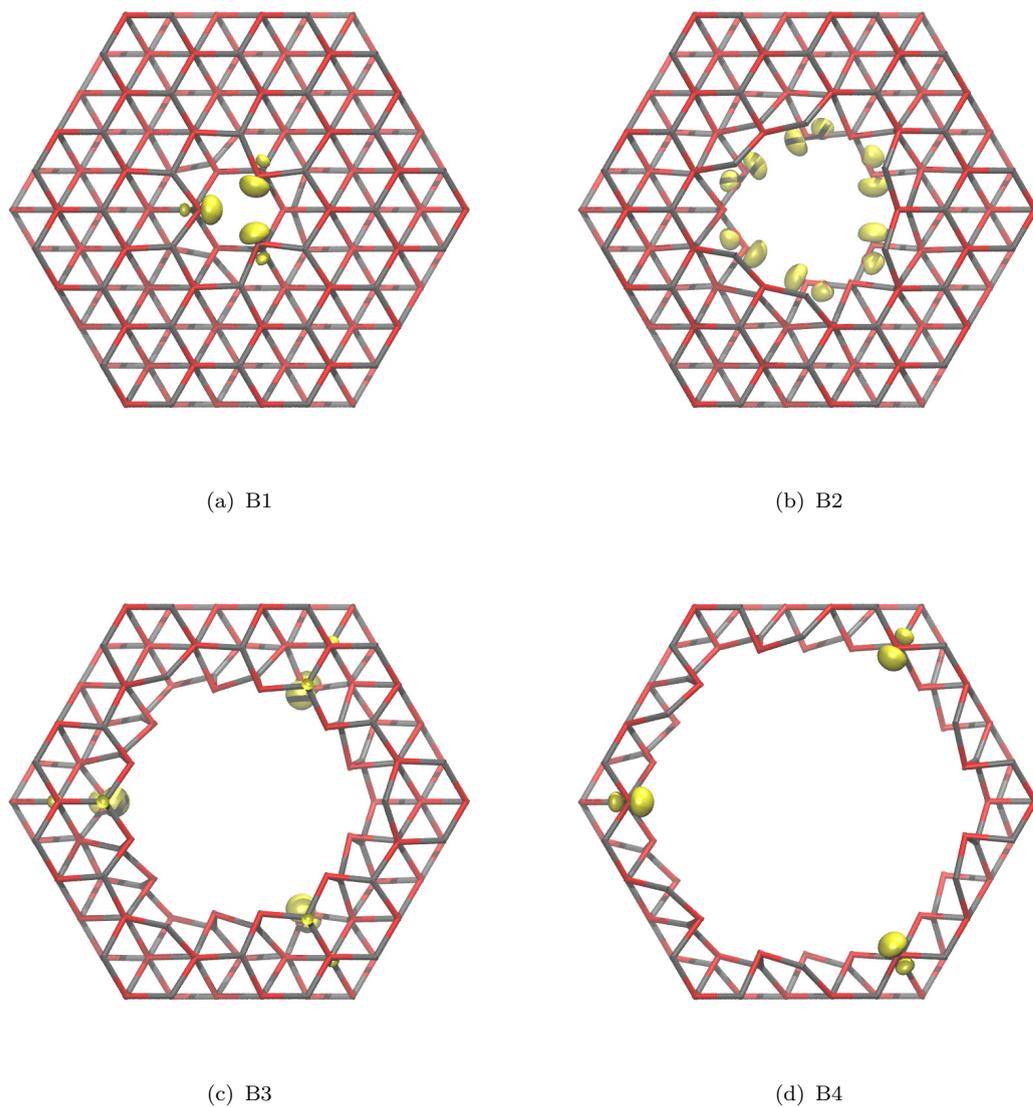


FIGURA 6.12: Extensión espacial del último estado ocupado (HOMO) en cada NT. Este estado está muy localizado espacialmente, con su función de onda concentrada alrededor de unos pocos átomos, lo que contrasta con el más extendido VBM del NW. La orientación y carácter específico del estado varía apreciablemente entre las estructuras.

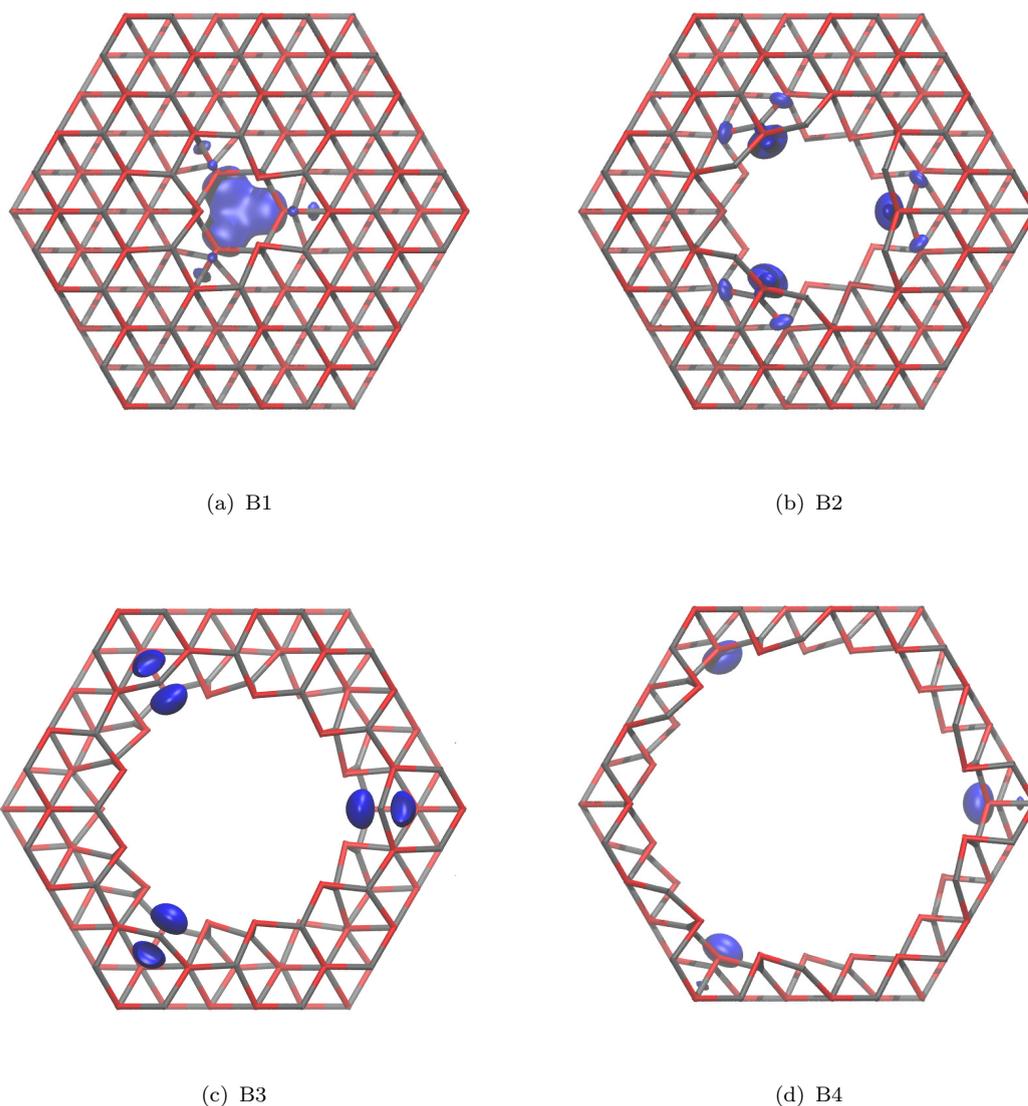


FIGURA 6.13: Extensión espacial del primer estado desocupado (LUMO) en cada NT. En todo caso se encuentra muy localizado espacialmente, con su función de onda concentrada principalmente alrededor de tres átomos, lo que contrasta con el CBM del NW, que estaba extendido por toda la estructura. Con el incremento de la cavidad interna el estado mantiene su orientación radial, aunque su carácter orbital varíe ligeramente entre las estructuras.

Asimismo, los estados HOMO y LUMO en los NTs no están tampoco extendidos a lo largo de la dirección periódica del sistema y sólo ocupan una capa de la supercelda (Fig 6.14). Ante la evidencia de que en cada estructura estos estados se encuentran en una capa atómica distinta, es claro que esta tendencia está relacionada con la distinta afinidad electrónica de las dos especies químicas. El HOMO se encuentra en la capa atómica que presente más iones de P con coordinación tres, mientras que el LUMO lo hace en la que presente más iones de In con coordinación tres. Dada la estructura cristalina del material, según se vayan retirando átomos estas condiciones se cumplirán en capas distintas, de ahí que se alterne la capa atómica en la que se sitúan estos estados. En todo caso, vemos que esta distribución es consistente con la “rugosidad” en la superficie interior que se describe en la sección 6.2, puesto que encontramos así que el HOMO tiende a presentarse en la capa con un menor diámetro interior, mientras que el LUMO lo hace en la de mayor diámetro. Sin embargo, encontramos una excepción a esta ordenación por capas con el HOMO del sistema B3, que no se sitúa en la capa con un mayor número de iones de P desligados, que en esa estructura es la central.

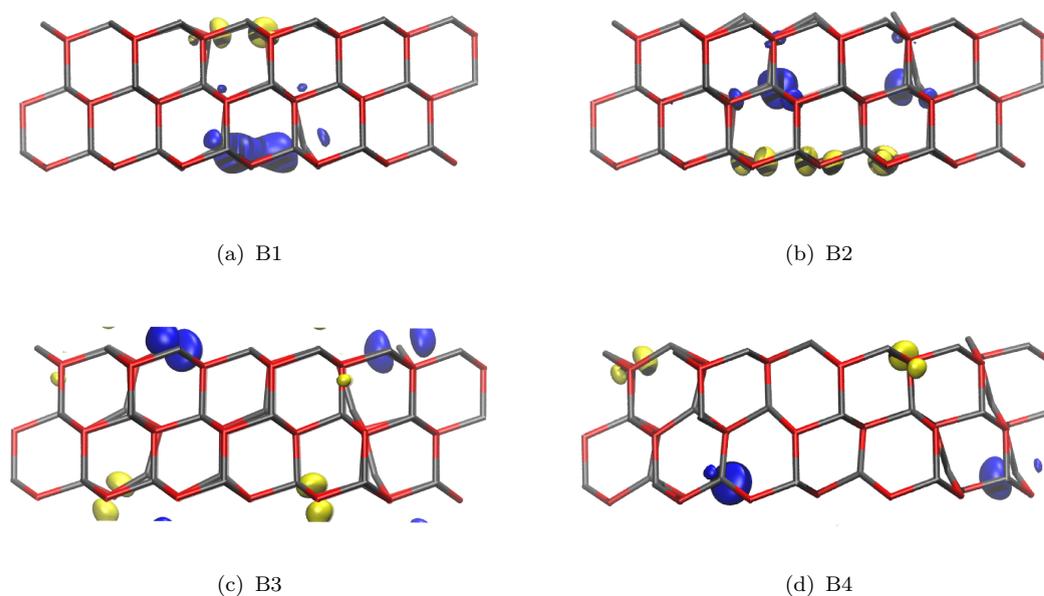


FIGURA 6.14: Extensión espacial de los estados HOMO y LUMO de los NTs estructuras con diámetro externo de 2.35 nm desde una perspectiva lateral, que permite ver su localización a lo largo de la dirección axial. Se observa que cada uno de estos estados se localiza en una sólo capa del NT, que cambia en función de cuál sea la que ofrezca la mayoría de átomos desligados de In (HOMO) y de P (estado LUMO). La estructura B3 representa una excepción, tanto en la capa que ocupa como en cuanto a su orientación, siendo más axial que en resto de los NTs.

A pesar de las semejanzas entre su comportamiento en las distintas estructuras, los estados HOMO y LUMO manifiestan también diferencias entre los distintos NTs. El carácter orbital sufre variaciones en cada iteración de vaciado, especialmente en el caso del HOMO, que en la estructura B2 se orienta de una forma más paralela a la superficie interna y en la estructura B3 rompe la tendencia con respecto a su posición axial. Estas diferencias, junto con las variaciones que exhiben las bandas de energía en las que se integran sus estados, indican que éstos dependen fuertemente de la geometría específica de la superficie interna de la estructura. Como consecuencia, se pueden apreciar desviaciones importantes de las tendencias generales, como el aumento relativo del *band gap* en la estructura B3 (Fig. 6.8). Entendemos que esto sucede debido a la granularidad de las estructuras.

# Capítulo 7

## Conclusiones

Esta tesis presenta resultados obtenidos a través de cálculos *ab initio* realizados con el código PARSEC, que implementa métodos numéricos en el espacio real basados en la Teoría del Funcional Densidad, empleando pseudopotenciales de norma conservada contruidos bajo la prescripción de Troulliers-Martins. Con ellos se ha abordado el estudio de distintas estructuras semiconductoras de baja dimensionalidad: QDs, NWs y NTs de InP con estructura de blenda de zinc y NWs de GaN con estructura wurtzita. Tanto en los QDs como en los NWs se comparan dos tipos de dopado sustitucional negativo, en posición aniónica y catiónica, para evaluar su eficiencia relativa en un régimen de confinamiento cuántico. Estudiamos el comportamiento estructural y electrónico de los NTs puros en relación con el tamaño de su cavidad. A continuación se exponen las principales conclusiones de este trabajo:

### 7.1. QDs de InP con estructura de blenda de zinc

La energía de formación de las impurezas dopantes, relativa a la del cristal macroscópico, crece monótonamente a medida que se reduce el diámetro del nanocrystal. El comportamiento es equivalente para los dos tipos de dopado, tanto en posición catiónica con  $\text{Si}_{\text{In}}$  como en posición aniónica con  $\text{Se}_{\text{P}}$ , existiendo entre ellos tan sólo una diferencia cuantitativa que indica una mayor solubilidad de la impureza aniónica. Este crecimiento es consecuencia del aumento de la energía del

estado donante, que sigue la evolución energética del LUMO ante el confinamiento cuántico debido a la semejanza entre el carácter de sus orbitales. Por tanto, la solubilidad de las impurezas sustitucionales estudiadas decrece al aumentar el confinamiento cuántico sobre el sistema.

Cuando los nanocristales son dopados por sustitución del anión no hay un cambio drástico en la posición del nivel de la impureza dentro de la banda de energías prohibidas. Esto condiciona la estabilidad de los centros DX, y encontramos que su formación es muy desfavorable energéticamente.

Mostramos que la formación de centros DX en los nanocristales dopados por sustitución del catión está favorecida energéticamente con respecto a su formación ante el dopado por sustitución aniónica. Esta diferencia tiene su origen en la significativa reducción de la energía del nivel de la impureza dentro de la banda de energías prohibidas ante la deformación iónica.

Complementando los resultados obtenidos con  $\text{Si}_{\text{In}}$  y  $\text{Se}_{\text{P}}$ , hemos realizado también cálculos sobre el sistema dopado con otros elementos ( $\text{Sn}_{\text{In}}$  y  $\text{S}_{\text{P}}$ ), encontrando un comportamiento semejante al descrito para los primeros. Puesto que los centros DX reducen el número de electrones libres en el sistema, la diferencia entre la estabilidad relativa de estos defectos al dopar en posición aniónica y catiónica muestra que el dopado de tipo  $n$  en QDs con tamaños en el orden del nanómetro resulta más eficiente al dopar sustitucionalmente en posición aniónica.

Estos resultados han sido obtenidos para QDs de InP, pero el carácter general de los argumentos iónicos y de estructura electrónica utilizados para interpretarlos pueden ser extendidos a otros nanocristales de semiconductores III-V con estructura de blenda de zinc dopados negativamente.

## 7.2. NWs de InP con estructura de blenda de zinc

Las energías de formación de las impurezas dopantes crecen monótonamente a medida que decrece el diámetro de los NW, como consecuencia del confinamiento cuántico bidimensional. Este incremento es similar para ambos dopantes,  $\text{Si}_{\text{In}}$  y  $\text{Se}_{\text{P}}$ , mostrando tan sólo una diferencia cuantitativa en favor del último en lo que respecta a su solubilidad. La tendencia común se debe al aumento de la energía del

estado donante, que sigue la evolución energética del CBM ante el confinamiento cuántico debido a la semejanza entre el carácter de sus orbitales. Por tanto, la solubilidad de las impurezas sustitucionales estudiadas decrece para ambos tipos de dopado negativo al aumentar el confinamiento cuántico del sistema.

Hemos encontrado que la formación de centros DX está favorecida cuando el dopante sustituye al catión. En esta posición, la formación del defecto implica procesos en la estructura electrónica que hundan el estado de la impureza donante en la banda de energías prohibidas.

Los resultados muestran, en cambio, que dopar en posición aniónica no favorece la estabilización de los centros DX, puesto que la diferencia en energía debida al cambio de posición del nivel de la impureza dentro del *band gap* es pequeña en comparación con la que tiene lugar al dopar en la posición catiónica.

La naturaleza anisotrópica de los NWs nos obliga a discriminar entre la formación de defectos a lo largo de las direcciones axial y radial. Encontramos que los defectos que ocurren a lo largo de la dirección de crecimiento de los NWs son más estables.

Puesto que los centros DX reducen el número de electrones libres en el sistema, nuestros resultados muestran que los NWs deben ser dopados negativamente por sustitución en el anión y no en el catión si se pretende utilizarlos en dispositivos funcionales dentro del régimen del nanómetro.

Los argumentos iónicos y de estructura electrónica utilizados para interpretar el comportamiento de los NWs de InP pueden ser extendidos, dado su carácter general, a otros nanohilos de semiconductores III-V con una estructura semejante y dopados negativamente.

Comparando los resultados obtenidos para los NWs de InP con los relativos a QDs de InP, encontramos que, tanto en términos de energía de formación como de estabilidad relativa de los centros DX, el dopado negativo de las nanoestructuras se ve desfavorecido al reducir la dimensionalidad del sistema. Al incrementar el número de dimensiones confinadas se introducen nuevos límites en la extensión espacial de las funciones de onda electrónicas, con lo que puede entenderse que este cambio aumenta el efecto neto del confinamiento cuántico.

### 7.3. NWs de GaN con estructura de wurtzita

Comparando la estructura electrónica, en ausencia de dopantes, del cristal macroscópico y la del material unidimensional mostramos que el confinamiento cuántico que sufre el sistema aumenta significativamente su *band gap*.

Dopando negativamente los NWs de GaN con impurezas de  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  y de  $\text{O}_{\text{N}}$ , estudiamos la estabilidad de las distintas configuraciones que se asocian con centros DX. Encontramos que en los sistemas dopados en posición catiónica el desplazamiento de la impureza a lo largo del eje del NW no es estable. En cambio, su desplazamiento radial sí es estable, presentando un mínimo local en su energía total comparable al del sistema no deformado. Mostramos también que el centro DX formado a través del desplazamiento axial de uno de los primeros vecinos de la impureza es metaestable. La diferencia en la estabilidad relativa de estas configuraciones viene determinada, además de por el hundimiento del nivel electrónico de la impureza, por la distorsión que la deformación estructural induce en los últimos estados de la banda de valencia.

Para los NWs dopados en posición aniónica encontramos que las configuraciones asociadas al centro DX en las que se desplaza la impureza son más estables que el sistema no deformado. La respuesta cualitativa del sistema ante el movimiento axial y radial de la impureza es equivalente, pero encontramos que el estado fundamental se corresponde con la deformación radial. En cambio, la configuración resultante del desplazamiento de un primer vecino de la impureza aniónica es altamente desfavorable y no presenta un mínimo local. Éste también es el caso del centro DX CCB, con tres átomos desplazados, que evoluciona hasta la configuración  $\alpha_{\text{O}}$ -BB.

Comparando la estabilidad relativa de los centros DX entre los dos tipos de dopado sustitucional encontramos que, en los NWs con estructura de wurtzita estudiados, su formación está más favorecida cuando se dopa en posición aniónica. Esto indica que para obtener un mayor rendimiento del dopado negativo en estos sistemas es más adecuado dopar por sustitución del catión en lugar del anión. Este resultado contrasta con lo hallado para estructuras semiconductoras III-V en blanda de zinc, en las que se observa el comportamiento contrario.

Puesto que se ha encontrado que algunas muestras de GaN se dopan negativamente de modo no intencionado con impurezas sustitucionales de O, los resultados

relativos a la estabilidad de los centros DX sugieren que, en sistemas que exhiban confinamiento cuántico, el impacto que este dopado accidental tiene sobre la densidad de portadores del sistema puede ser compensado por la propia tendencia del material a convertir las impurezas en trampas electrónicas. Esto es consecuencia de que, en términos efectivos, ante un confinamiento suficiente estas impurezas se comportan como aceptores.

## 7.4. NTs de InP con estructura de blenda de zinc

La diferencia en la energía de cohesión por átomo de los NTs con respecto al NW del mismo diámetro aumenta monótonamente al aumentar la cavidad interior. Esto pone de manifiesto que las estructuras horadadas son menos estables que la maciza y que una progresiva retirada de soporte material acentúa su inestabilidad. Encontramos que la diferencia de energía de cohesión por átomo con respecto al NW varía, en el rango de tamaños estudiado, de forma lineal con la fracción de los átomos que pierden un primer vecino con el vaciado.

La relajación de las posiciones iónicas muestra que, una vez se retiran átomos del interior de los NWs, la superficie interior de las estructuras se reordena en una configuración distinta a la estructura regular de la blenda de zinc. Entre los átomos que pierden un enlace, los de In se repliegan hacia el cristal, mientras que los de P se mueven hacia la cavidad. Según se incrementa el diámetro interno de los NTs la diferencia entre el comportamiento de ambas especies se va ampliando, tendiendo a formar enlaces planos entre los átomos de In y de P en la superficie interior. Además, puesto que las capas atómicas de la estructura presentan una alternancia en cuanto al número de átomos con coordinación tres de cada especie química, la superficie interior presenta un perfil rugoso periódico a lo largo de la dirección axial.

Los NTs mantienen el comportamiento semiconductor de los NWs de InP, pero el horadado afecta significativamente a su estructura electrónica. El muestreo de la celda de Brillouin unidimensional de las estructuras pone de manifiesto que la curvatura de las bandas decrece al disminuir el grosor de los NTs. Asimismo, el decrecimiento del grosor de la pared material tiende a discretizar las bandas de valencia y conducción, separándolas en secciones energéticamente disjuntas.

Encontramos que el *band gap* del NW de 1.88 nm es superior al del NW de 2.35 nm en 0.2 eV. Sobre esta diferencia se superpone una tendencia común al horadar las estructuras. Retirar los átomos inmediatamente sobre el eje de los NWs introduce en el *band gap* estados no extendidos que reducen éste de manera importante, aún cuando la diferencia energética entre el continuo de estados de las bandas de valencia y conducción varía en menor medida. Sin embargo, incluso sin tener en cuenta este efecto específico, encontramos una tendencia global de reducción del *band gap* a medida que aumenta el diámetro interior de los NTs.

Consistentemente con la reducción de curvatura de las bandas de energía, encontramos que los orbitales electrónicos de los NTs reducen su extensión espacial al incrementar el tamaño de la cavidad interior. Los orbitales que en el NW estaban extendidos por la estructura y alineados a lo largo de la dirección periódica de la misma tienden en los NTs a restringir su extensión y a reorientarse perpendicularmente a la superficie interior. Otros estados que se introducen en torno al *band gap* se encuentran en todo caso localizados alrededor de un número reducido de átomos en la superficie interior. Además, los estados ocupados y desocupados se ordenan de forma que ocupan regiones materiales alternantes sobre la sección hexagonal de los NTs, reduciendo la interacción entre ellos y, por tanto, favoreciendo la reducción del *band gap*.

# Bibliografía

- [1] A.A. Guzelian, J.E.B. Katari, A.V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban y A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **100**, 7212 (1996).
- [2] T. Hanada, en *Oxide and Nitride Semiconductors*, editado por T. Yao y S.-K. Hong, *Advances in Material Research* **12** (Springer, 2009).
- [3] S.V. Gaponenko, *Introduction to Nanophotonics* (Cambridge University Press, 2010)
- [4] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang y W. A. de Heer, *Science* **280**, 1744 (1998);  
R.H. Baughman, A.A. Zakhidov y W.A. de Heer, *Science* **297**, 787 (2002);  
S.K. Vashist, D. Zheng, K. Al-Rubeaan, J.H.T. Luong y F.S. Sheu, *Biotechnology Advances* **29**, 169 (2011).
- [5] E.D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J.A. van Dam, L.P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M.T. Borgstrom, O. Wunnicke, M.A. Verheijen y E.P.A.M. Bakkers, *Nano Lett.* **7**, 367 (2007);  
F. Hatami, V. Lordi, J. S. Harris, H. Kostial, W. T. Masselink, *J. Appl. Phys.* **97**, 096106 (2005).
- [6] S. Maeda, K. Tomioka, S. Hara y J. Motohisa, *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 02BN03 (2012).
- [7] X. Duan, y. Huang, R. Agarwal y C.M. Lieber, *Nature* **421**, 241 (2003);  
I.C. Sandall, P.M. Smowton, C.L. Walker, T. Badcock, D.J. Mowbray, H.Y. Liu y M. Hopkinson, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 111113 (2006);  
X. Wu, Y. Xiao, C. Meng, X. Zhang, S. Yu, Y. Wang, C. Yang, X. Guo, C.Z. Ning y L. Tong, *Nano Lett.* **13**, 5654 (2013).

- [8] J. L. Blackburn, D. C. Selmarten, R. J. Ellingson, M. Jones, O. Micic y A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 2625 (2005);  
A. Zaban, O.I. Micic, B.A. Gregg y A.J. Nozik, *Langmuir* **14**, 3153 (1998).
- [9] P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **111**, 2834 (2007);  
P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **112**, 18737 (2008);  
S. Temic, N.M. Harrison y T.S. Jones, *Opt. Quant. Electron* **40**, 313 (2008);  
J. Yang, J.Y. Kim, J.H. Yu, T.Y. Ahn, H. Lee, T.S. Choi, Y.W. Kim, J. Joo, M.J. Ko y T. Hyeon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 20517 (2013);  
M.T Borgström, J. Wallentin, M. Heurlin, S. Fält, P. Wickert, J. Leene, M.H. Magnusson, K. Deppert y L. Samuelson, *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **17**, 1050 (2011).
- [10] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh y B.E. LaForge, *Science* **297**, 2229 (2002).
- [11] Y. Cui, Q. Wei, H. Park y C.M. Lieber, *Science* **293**, 1289 (2001).
- [12] K.C. Weng, C.O. Noble, B. Papahadjopoulos-Sternberg, F.F. Chen, D.C. Drummond, D.B. Kirpotin, D. Wang, T.K. Hom, B. Hann y J.W. Park, *Nano Lett.* **8**, 2851 (2008).
- [13] W. G. van der Wiel, S. D. Franceschi, J. M. Elzerman, T. Fujisawa, S. Tarucha y L. P. Kouwenhoven, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1 (2002);  
T. Hayashi , T. Fujisawa , H. D. Cheong, Y. H. Jeong y Y. Hirayama, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 226804 (2003).
- [14] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K.-H. Kim y C.M. Lieber, *Science* **294**, 1313 (2001);  
Y. Cui y C.M. Lieber, *Science* **291**, 851 (2001);  
C. Thelander, T. Mårtensson, M.T. Björk, B.J. Ohlsson, M.W. Larsson, L.R. Wallenbert y L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2052 (2003).
- [15] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang y C.M. Lieber, *Nature* **409**, 66 (2001).
- [16] H.A. Nilsson, C. Thelander, L.E. Fröberg, J.B. Wagner y L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163101 (2006);  
M. Geller, A. Marent, T. Nowozin, D. Bimberg, N. Akçay y N. Öncan. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 092108 (2008).

- [17] M.T. Björk, B.J. Ohlsson, C. Thelander, A.I. Persson, K. Deppert, L.R. Wallenberg y L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4458 (2002);  
S. Franceschi, J.A. Dam, E.P.A.M. Bakkers, L.F. Feiner, L. Gurevich y L.P. Kouwenhoven, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 344 (2003);  
N.A. Melosh, A. Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P.M. Petroff y J.R. Heath, *Science* **300**, 112 (2003);  
D. Whang, S. Jin, Y. Wu y C.M. Lieber, *Nano Lett.* **3**, 1255 (2003);  
M.C. McAlpine, R.S. Friedman, S. Jin, K. Lin, W. U. Wang y C.M. Lieber, *Nano Lett.* **3**, 1531 (2003);  
J. Appenzeller, J. Knoch, M.T. Björk, Hl Riel, H. Schmid y W. Riess, *IEEE Trans. Electron Devices* **55**, 2827 (2008);  
J. Wallentin, J.M. Persson, J.B. Wagner, L. Samuelson, K. Deppert y M.T. Borgström, *Nano Lett.* **10**, 974 (2010).
- [18] C. S. Lent y P. D. Tougaw, *Proc. IEEE* **85**, 541 (1997);  
G. Tóth y C.S. Lent, *Phys. Rev. A* **63**, 052315 (2001);  
A.O. Orlov, I. Amlani, G. H. Bernstein, C. S. Lent y G. L. Snider, *Science* **277**, 928 (1997);  
F. Perez-Martinez, I. Farrer, D. Anderson, G. A. C. Jones, D. A. Ritchie, S. J. Chorley y C. G. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 032102 (2007);  
I. Amlani, O.A. Orlov, G. Toth, G.H. Bernstein, C.S. Lent, G.L. Snider, *Science* **284**, 289 (1999);  
G.D. Sanders, L.W. Kim y W.C. Holton, *Phys. Rev. A* **60**, 4146 (1999);  
S. Bandyopadhyay, *Phys. Rev. B* **61**, 13813 (2000);  
A. Imamoglu, D.D. Awschalom, G. Burkand, D.P. DiVincenzo, D. Loss, M. Sherwin y A. Small, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4204 (1999).
- [19] P. Mushonga, M.O. Onani, A.M. Madiehe y M. Meyer, *Journal of Nanomaterials* **2012**, 869284 (2012).
- [20] D.J. Norris, A.L. Efros y S.C. Erwin, *Science* **319**, 1776 (2008).
- [21] R.J. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 351 (1977).
- [22] M. Mizuta, M. Tachikawa, H. Kukimoto y S. Minomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L143 (1985).
- [23] D.V. Lang y R.A. Logan, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 635 (1977).
- [24] S.B. Zhang, S.-H. Wei y A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1232 (2000).

- [25] J. Li, S.-H. Wei, L.-W. Wang, Phys Rev. Lett. **94**, 185501 (2005).
- [26] D.J. Chadi y S.B. Zhang, J. Electron. Mater. **20**, 55 (1991).
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [28] W. Kohn, L.J. Sham, Phys Rev. **140**, A1133 (1965).
- [29] N. Troullier y J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [30] L. Kleinman, D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [31] J.R. Chelikowsky, N. Troullier, Y. Saad, Phys. Rev. Lett. **72**, 1240 (1994);  
J.R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, Y. Saad, Phys. Rev. B **50**, 11355 (1994).
- [32] T. L. Beck, Rev. Mod. Phys. **72**, 1041 (2000).
- [33] <http://parsec.ices.utexas.edu>;  
J.R. Chelikowsky, J. Phys. D **33**, R33 (2000).;  
L. Kronik, A. Makmal. M.L. Tiago, M.M.G. Alemany, M. Jain, X.Y. Huang,  
Y. Saad y J.R. Chelikowsky, Phys. Stat. Solidi (b) **243**, 1063 (2006);  
J.R. Chelikowsky, M.M.G. Alemany, T.-L. Chan y G.M. Dalpian, Rep. Prog.  
Phys. **74**, 046501 (2011).
- [34] M.M.G. Alemany, M. Jain, L. Kronik y J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. B **69**,  
075101 (2004);  
M.M.G. Alemany, M. Jain, M.L. Tiago, Y. Zhou, Y. Saad y J.R. Cheli-  
kowsky, Compt. Phys. Comm. **177**, 339 (2007).
- [35] D.M. Ceperley y B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [36] J.P. Perdew y A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [37] J.L. Martins y M.L. Cohen, Phys. Rev. B **37**, 6134 (1988).
- [38] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Franz Deuticke, Leipzig,  
1937);  
R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [39] W.E. Pickett, Comput. Phys. Rep. **9**, 115 (1989);  
M.C. Payne, M.P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias y J.D. Joannopoulos, Rev.  
Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).

- [40] A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* **50**, 1 (2001);  
D.V Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko, y E.V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **110**, 389 (2010), y sus citas.
- [41] D.J. Chadi y K.J. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 873 (1988);  
*Phys. Rev. B* **39**, 10063 (1989).
- [42] G. Cantele, E. Degoli, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, G. Iadonisi y S. Ossicini,  
*Phys. Rev. B* **72**, 113303 (2005).
- [43] X. Huang, E. Lindgren y J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **71**, 165328 (2005).
- [44] A.M. Morales y C.M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998).
- [45] M.M.G. Alemany, X. Y. Huang, M.L. Tiago, L.J. Gallego y J.R. Chelikowsky,  
*Nano Lett.* **7**, 1878 (2007).
- [46] K.J. Bachmann, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **11**, 441 (1981).
- [47] G.M. Dalpian y J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226802 (2006).
- [48] S.-H. Wei y S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* **66**, 155211 (2002).
- [49] C.M. Lieber y Z.L. Wang, *MRS Bulletin* **32**, 99 (2007).
- [50] L. V. Besteiro, L. Tortajada, M. L. Tiago, L. J. Gallego, J. R. Chelikowsky  
y M. M. G. Alemany, *Phys. Rev. B* **81**, 121307 (2010).
- [51] Y. Huang y C.M. Lieber, *Pure Appl. Chem.* **76**, 2051 (2004).
- [52] M.S. Gudikse, J. Wang y C.M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4062 (2001).
- [53] M. van Schilfgaarde, T. Kotani y S. Faleev, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226402  
(2006).
- [54] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [55] M.L. Tiago y J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **73**, 205334 (2006).
- [56] P. Kung y M. Razeghi, *Opto-Electron. Rev.* **8**, 201 (2000).
- [57] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Riochman y J. E. Berkeyheiser, *J. Lumin* **4**,  
63 (1971).

- [58] H. P. Maruska, W. C. Rhines y D. A. Stevenson, *Mater. Res. Bull.* **7**, 777 (1972).
- [59] S.J. Pearton, B.S. Kang, S. Kim, F. Ren, B.P. Gila, C.R. Abernathy, J. Lin y S.N.G. Chu, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R961 (2004).
- [60] K.-T. Wu, P.H. Chang, S.T. Lien, N.C. Chen, C.-A. Chang, C.F. Shih, W.C. Lien, Y.H. Wu, S.C. Chen, Y.H. Chang y C.-T. Liang, *Physica E* **32**, 566 (2006).
- [61] M. A. Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia y D. T. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1214 (1993).
- [62] J.-P. Ao, N. Kubota, D. Kikuta, Y. Naoi y Y. Ohno, *Phys. Stat. Sol. C* **0**, 2376 (2003).
- [63] A. Pérez-Tomás, M. Placidi, N. Baron, S. Chernot, Y. Cordier, J.C. Moreno, A. Constant, P. Godignon y J. Millán, *J. Appl. Phys.* **106**, 074519 (2009).
- [64] A. Di Carlo, *Phys. Stat. Sol. A* **183**, 81 (2001).
- [65] Y. Arakawa, *IEEE J. Se. Top. Quant.* **8**, 823 (2002).
- [66] Z. Wang, J. Li, F. Gao y W.J. Weber, *J. Appl. Phys.* **108**, 044305 (2010).
- [67] X. Chen, J. Xu, R.M. Wang y D. Yu, *Adv. Mater.* **15**, 419 (2003).
- [68] A. Srivastava, N. Tyagi y R. Ahuja, *Solid State Sci.* **23**, 35 (2013).
- [69] C.-C. Chen, C.-C. Yeh, C.-H. Chen, M.-Y. Yu, H.-L. Liu, J.-J. Wu, K.-H. Chen, L.-C. Chen, J.-Y. Peng y Y.-F. Chen, *J. Am. Chem Soc.* **123**, 2791 (2001).
- [70] A.H. Chin, T.S. Ahn, H. Li, S. Vaddiraju, C.J. Barea, C.-Z. Ning y M.K. Sunkara, *Nano Lett.* **7**, 626 (2007).
- [71] C.-Y. Chen, G. Zhu, Y. Hu, J.-W. Yu, J. Song, K.-Y. Cheng, L.-H. Peng, L.-J. Chou y Z.L. Wang, *ACS Nano* **6**, 5687 (2012).
- [72] S. Gradečak, F. Qian, Y. Li, H.-G. Park y C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173111 (2005).
- [73] J.C. Johnson, H.-J. Choi, K.P. Knutsen, R.D. Schaller, P. Yang y R.J. Saykally, *Nature Mat.* **1**, 106 (2002).

- [74] B.K. Meyer, D.M. Hofmann y H. Alves, *Mater. Sci. Eng. B* **71**, 69 (2000).
- [75] T.W. Kang, C.S. Park y T.W. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **180**, 81 (2001).
- [76] C.G. Van de Walle y Jörg Neugeauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- [77] C.H. Park y D.J. Chadi, *Phys. Rev. B* **55**, 12995 (1997).
- [78] C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **57**, R2033 (1998).
- [79] C. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki, J.W. Ager III, I. Grzegory y B.K. Meyer, *Physica B* **302-303**, 23 (2001).
- [80] T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. Lee, Y. Zhang, J. Goldberger y P. Yang, *Nano Lett.* **3**, 1063 (2003).
- [81] J. Zhang, L.D. Zhang, X.F. Wang, C.H. Liang, X.S. Peng y Y.W. Wang, *J. Chem. Phys.* **115**, 5714 (2001).
- [82] X. Duan y C.M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 188 (2000).
- [83] C.G. Van de Walle, C. Stampfl y Jörg Neugebauer, *J. Cryst. Growth.* **189-190**, 505 (1998).
- [84] T. Mattila y R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **54**, 16676 (1996).
- [85] J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* **339**, 687 (1994).
- [86] L.V. Besteiro, L. Tortajada, J. Souto, L.J. Gallego, J.R. Chelikowsky y M.M.G. Alemany, *Phys. Rev. B* **88**, 115310 (2013).
- [87] P. Bogusławski y J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **56**, 9496 (1997).
- [88] T. Belin y F. Epron, *Mat. Sci. Eng. B* **119**, 105 (2005).
- [89] E.T. Thostenson, Z. Ren y T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **61**, 1899 (2001).
- [90] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau y Y.K. Gun'ko, *Carbon* **44**, 1624 (2006).
- [91] S. Roy y M. Springborg, *J. Phys. Chem C* **113**, 81 (2009).
- [92] H. Shu, X. Chen, H. Zhao, X. Zhou y W. Lu, *J. Phys. Chem C* **114**, 17514 (2010).

- 
- [93] C. Tang, Y. Bando, Z. Liu y Dmitri Golberg, Chem. Phys. Lett. **376**, 676 (2003).
- [94] L.W. Yin, Y. Bando, D. Golberg y M.S. Li, Appl. Phys. Lett. **85**, 3869 (2004).
- [95] E.P.A.M. Bakkers y M.A. Verheijen, J. Am. Chem. Soc. **125**, 3440 (2003).
- [96] H.J. Monkhorst y J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).