



**Universidad de Córdoba**

Facultad de ciencias básicas  
Departamento de física y electrónica

Trabajo de grado

**Caracterización de propiedades estructurales y  
electrónicas de superficies de óxido de zinc con impureza  
de cerio**

**Presentado por**

**Ángeles Del Carmen Doria Hernández**

**Director:**

**Luis Arturo Alcalá Varilla**

*Montería- Córdoba*

**Julio 2023**

# **Caracterización de propiedades estructurales y electrónicas de superficies de óxido de zinc con impureza de cerio**

**Ángeles Del Carmen Doria Hernández**

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de:

**Físico**

Director:

**Luis Arturo Alcalá Varilla**

Línea de Investigación:

Materia Condensada

Grupo de Investigación:

Grupo de Física Teórica y Aplicada

Semillero de Investigación:

Simulaciones computacionales de sólidos

Universidad de Córdoba

Facultad de ciencias básicas

Departamento de física y electrónica

Programa de Física

Montería – Colombia

**2023**

# Dedicatoria

*Dedico este trabajo de grado a mi madre Kenia Patricia Hernández López por el apoyo incondicional que siempre me ha brindado y sobre todo por decirme que puedo lograr todos los objetivos que me proponga.*

*¡Muchas Gracias por todo!*

# Agradecimientos

A Dios por permitirme culminar mis estudios universitarios.

A la Universidad de Córdoba por permitirme hacer realidad este sueño.

Agradezco a mi tutor, el M. Sc. Luis Arturo Alcalá Varilla por su conocimiento, paciencia, dedicación, palabras motivadoras y su ayuda en las correcciones, ya que sin estas no hubiese podido alcanzar una de las metas que he puesto en mi vida.

A mis padres y hermanos por todo el apoyo y motivación que siempre me brindaron.

A todos los docentes que sin duda formaron parte de mi educación y me ayudaron a adquirir el conocimiento necesario para poder seguir avanzando.

A aquellos compañeros de la Universidad de Córdoba que sin duda alguna estuvieron en buenos y malos momentos.

A todas las personas que pusieron su granito de arena para que alcanzara este objetivo, siempre los llevaré en mi corazón.

¡Muchas Gracias!

# Índice general

Resumen.....	6
introducción .....	7
<b>1. MARCO TEORICO .....</b>	<b>8</b>
1.1 Óxido de zinc (ZnO).....	8
1.2 Cerio (Ce).....	8
1.3 Materiales conductores, Semiconductores y aislantes.....	11
1.4 Teoría del Funcional de la Densidad .....	13
1.5 Densidad electronica.....	14
1.6 Ecuaciones de Kohn-Sham .....	15
1.7 Ciclo de auto consistencia.....	16
1.8 Energía de intercambio y correlacion .....	16
1.9 Aproximacion local de la densidad y aproximacion del gradiente generalizado .....	16
1.10 Método de ondas planas.....	17
1.11 Aproximación del Pseudopotencial .....	18
1.12 El paquete Quantum Espresso.....	19
<b>2. RESULTADOS Y ANALISIS .....</b>	<b>20</b>
2.1 Detalles computacionales.....	20
2.2 Propiedades estructurales y electrónicas para la superficie 001 de ZnO.....	21
2.3 Propiedades estructurales y electrónicas para la superficie ZnO dopada con Ce en la última capa.....	23
2.4 Propiedades estructurales y electrónicas para la superficie ZnO dopada con Ce en la penúltima capa.....	25
<b>3. CONCLUSIONES .....</b>	<b>29</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>30</b>

## RESUMEN

Se realizó un estudio basado en simulaciones computacionales sobre las propiedades estructurales y electrónicas de la superficie 001 de ZnO (en fase Wurtzita) pura y dopada con Cerio ( $\text{Zn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}$ ), para determinar las posibles mejoras en la actividad fotocatalítica que produce el Ce al sistema ZnO. Los cálculos se realizaron usando la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory: DFT) dentro de la aproximación del gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation: GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) junto con pseudopotenciales atómicos ultrasuaves y una base de ondas planas como se implementa en el paquete Quantum-ESPRESSO. El nivel de concentración de dopaje considerado en este trabajo fue de 6.25% y se encontró que en la superficie pura cambiaron ligeramente las longitudes de enlace, quedando expuestos oxígenos tres veces coordinados, es decir, pierde un enlace respecto al Bulk, haciendo que estos oxígenos sean más reactivos debido al enlace que pierde y, por tanto, se espera que la superficie pura sea más reactiva. En las propiedades electrónicas encontramos que hacia la izquierda de la energía de Fermi hay electrones ocupados y a la derecha en la banda de conducción hay estados intermedios, los cuales consisten en estados desocupados que reducen su *bandgap* debido a los orbitales 2p de átomos de zinc expuestos en la superficie. Al adicionar impurezas de Ce al ZnO, distorsiona ligeramente las longitudes de enlace, debido a la pequeña diferencia de radio covalente que el átomo de Cerio tiene con respecto al Zinc, también se debe a que cuando se dopa en la última capa hay  $\frac{3}{4}$  oxígenos que ganan cargas con respecto a la superficie limpia, y esto nos indica que es probable que se pueden absorber contaminantes en futuros estudios. También se presentaron cambios en las propiedades electrónicas, ya que el cerio introduce aún más estados intermedios en el *bandgap* con respecto a la superficie limpia, es decir, hace que tenga un comportamiento más metálico. Lo anterior, puede sugerir que probablemente el sistema  $\text{Zn}_{0,9375}\text{Ce}_{0,0625}\text{O}$  pueda absorber luz visible, lo cual podría conllevar a posibles mejoras en las propiedades fotocatalíticas del material.

# INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica es uno de los mayores problemas actuales debido a la alta emisión de gases de efecto invernadero [1]. Por tanto, Las tecnologías verdes son una fuente de recursos sostenibles, en la cual el proceso de fotocatalisis es uno de los métodos más usados y prometedores que sirven principalmente para capturar, convertir y almacenar directamente contaminantes [2].

Además, el óxido de zinc está adquiriendo un gran interés debido a su actividad fotocatalítica para el tratamiento de la contaminación ambiental por su capacidad de oxidación y degradación [3, 4, 5], un interés que va ascendiendo considerablemente en los últimos años. Este semiconductor es uno de los mejores fotocatalizadores debido a su estabilidad fotoquímica, baja constante dieléctrica, alta estabilidad química, alta actividad óptica y sobre todo por su actividad fotocatalítica a temperatura ambiente y su bajo costo [6]. Sin embargo, el ZnO tiene un ancho de banda prohibida relativamente grande ( $\sim 3.3$  eV) [7], lo cual no le permite absorber la luz visible y por esta razón las propiedades foto catalíticas del ZnO podrían ser limitadas.

Por otra parte, es sabido que las propiedades de los materiales se pueden mejorar mediante el dopaje o adición de impurezas [8], por consiguiente, es válido preguntarnos si es posible mejorar las propiedades fotocatalisis de las superficies de ZnO mediante el dopaje o adición de impurezas de cerio (Ce).

Por tanto, hemos investigado las propiedades estructurales y electrónicas de la superficie 001 de ZnO puro y el sistema dopado  $Zn_xCe_{1-x}O$  mediante la teoría del funcional de la densidad para para determinar las posibles mejoras en la actividad fotocatalítica que produce el Ce al sistema ZnO. En este estudio, encontramos que al adicionar impurezas de Ce al ZnO cambiaron ligeramente los parámetros estructurales, también se presentaron cambios en las propiedades electrónicas, los cuales consisten en estados intermedios en la banda prohibida de energía, ubicados alrededor de la energía de Fermi. Lo anterior, puede sugerir que probablemente el sistema  $Zn_{0,9375}Ce_{0,0625}O$  pueda absorber luz visible, lo cual podría conllevar a posibles mejoras en las propiedades fotocatalíticas del material.

# Capítulo 1

## MARCO TEORICO

### 1.1. Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico con la fórmula ZnO, se encuentra en la naturaleza en el mineral llamado zincita y ha llamado mucha atención debido a su bajo costo y a que se puede obtener con técnicas sencillas [9]. Este semiconductor tiene varias propiedades favorables, incluyendo una buena transparencia, alta movilidad de electrones, amplia banda prohibida (alrededor de 3.37 eV [7], fuerte luminiscencia a temperatura ambiente y conductividad eléctrica controlada. Cuando se dopa con metales de transición exhibe el fenómeno ferromagnético a temperatura ambiente, y por ello ha atraído mucho interés debido a sus potenciales aplicaciones [10-15].

Se pueden encontrar tres estructuras cristalinas para el ZnO, las cuales son, hexagonal tipo wurtzita, blenda de zinc cúbica y la sal gema (o sal de Rochelle). En condiciones ambientales, la fase termodinámicamente estable es la de simetría wurtzita [16], la estructura de zinc blenda sólo puede estabilizarse mediante crecimiento sobre sustratos cúbicos, y la estructura de sal gema o sal de Rochelle únicamente puede obtenerse a presiones relativamente altas. La estructura del ZnO en fase Wurtzita (Figura 1)

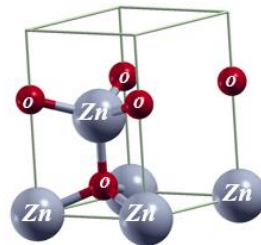


Figura 1.1: Estructura del óxido de zinc en su fase wurtzita. [17]

### 1.2. Cerio (Ce)

El cerio es un metal gris brillante, maleable y de alta densidad. Es muy reactivo y se oxida cuando se expone al aire, cuando se calienta y reacciona con el agua. También reacciona con soluciones alcalinas y puede inflamarse cuando se lo frota con otro metal.

Es el elemento más abundante entre los lantánidos y se encuentra en varios minerales, como la alanita, la cevita y, principalmente, la monacita y la bastasita: La monacita es un fosfato que, además del elemento torio, contiene un alto contenido de cerio (es la principal fuente de cerio), la bastnasita es el fluoruro de cerio y la segunda fuente comercial más importante de cerio.

El cerio en forma metálica puede obtenerse reduciendo el fluoruro de cerio con calcio y mediante electrólisis del cloruro de cerio fundido. [18, 19].

### Aplicaciones

El cerio, combinado con otros lantánidos como el lantano y el neodimio, puede utilizarse en la formación de aleaciones metálicas. Estas aleaciones aumentan la maleabilidad del hierro y la resistencia metálica de las aleaciones de aluminio y magnesio. También se utiliza como elemento de aleación para electrodos de tungsteno utilizados en soldaduras. Las aleaciones metálicas que el cerio forma con el circonio y el magnesio reducen las temperaturas de fusión de estos metales y mejoran su resistencia al calor. Con los electrodos de carbono, el cerio se utiliza para la iluminación en la industria cinematográfica y se ha utilizado en la producción de tubos de televisión a color. [20, 21, 22, 23].



### 1.3. Materiales Conductores, Semiconductores y Aislantes.

La teoría de bandas nos permite clasificar a los sólidos, dada su conductividad eléctrica en conductores, semiconductores y aislantes (figura 1.2); [24].

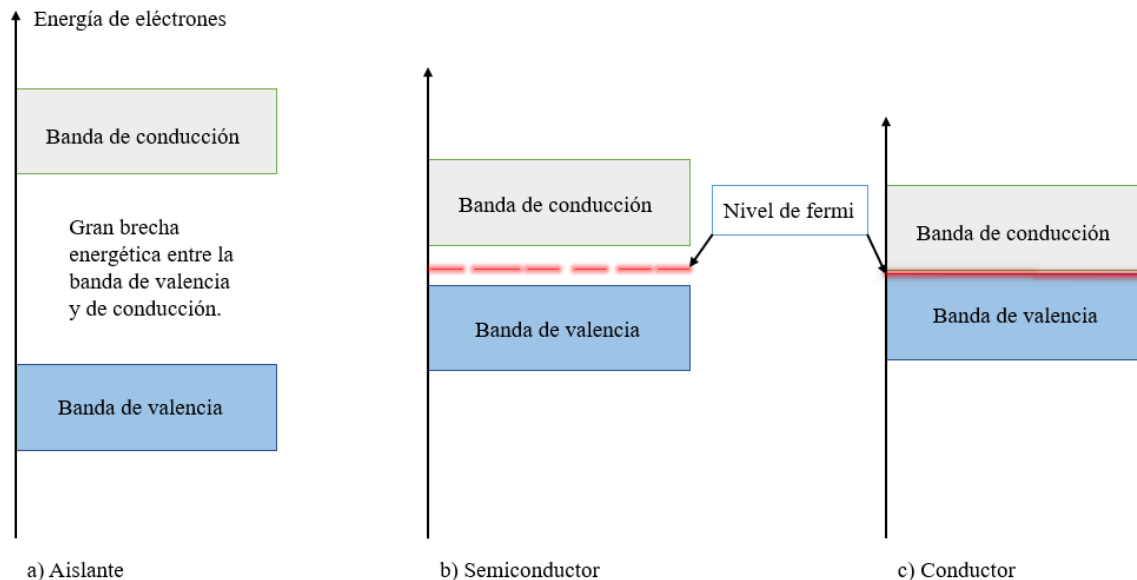


Figura 1.2: Esquema de estructura de bandas en aislantes: Una forma útil de visualizar la diferencia entre conductores (c), aislantes (a) y semiconductores (b) [25].

En la figura 1.2 se pueden observar: (a), los electrones de la banda de valencia (BV) están separados de la banda de conducción (BC), por un band gap (banda prohibida) grande, lo cual significa en últimas que a temperaturas estándares ningún electrón podrá alcanzar la BC. Por tu parte, en los conductores (figura 1.2 (c)) la BV se superpone a la BC, es decir, no hay band gap, no hay separación de banda, existe un traslape entre una banda y otra; mientras que en los semiconductores (figura 1.2 (b)), existe un band gap lo suficientemente pequeño como para que los electrones puedan saltar de la BV a la BC mediante algún tipo de excitación.

Un parámetro que también se hace crucial para el proceso de conducción es la ubicación del nivel de Fermi, respecto a la BC, dado que, en el estado fundamental, los electrones ocupan estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, correspondiente al nivel de Fermi,  $\epsilon_f$ , quedando los estados con energía mayor que  $\epsilon_f$  desocupados. Dicho de otro modo, el nivel de Fermi es el máximo de los niveles de energía de electrones disponibles a bajas temperaturas y su posición respecto a la BC es un factor fundamental en la determinación de las propiedades eléctricas del material [25].

#### Semiconductores Intrínsecos

Consideremos un semiconductor que no contenga impurezas ni defectos. Para  $T=0K$ , la conductividad eléctrica será nula, ya que en él no hay portadores de cargas libres. En efecto, la BV está totalmente ocupada por electrones y no hace aportación alguna a la conducción, y la BC está desocupada como se indica en la figura (1.3) (a).

Cuando  $T > 0K$ , surge la probabilidad de que se produzca el salto de electrones de la BV a la BC como se representa en la figura (1.3) (b). Al mismo tiempo en la BV se forman huecos. Es claro que la concentración de electrones  $n_e$  es igual a la concentración de huecos  $n_h$  [26].

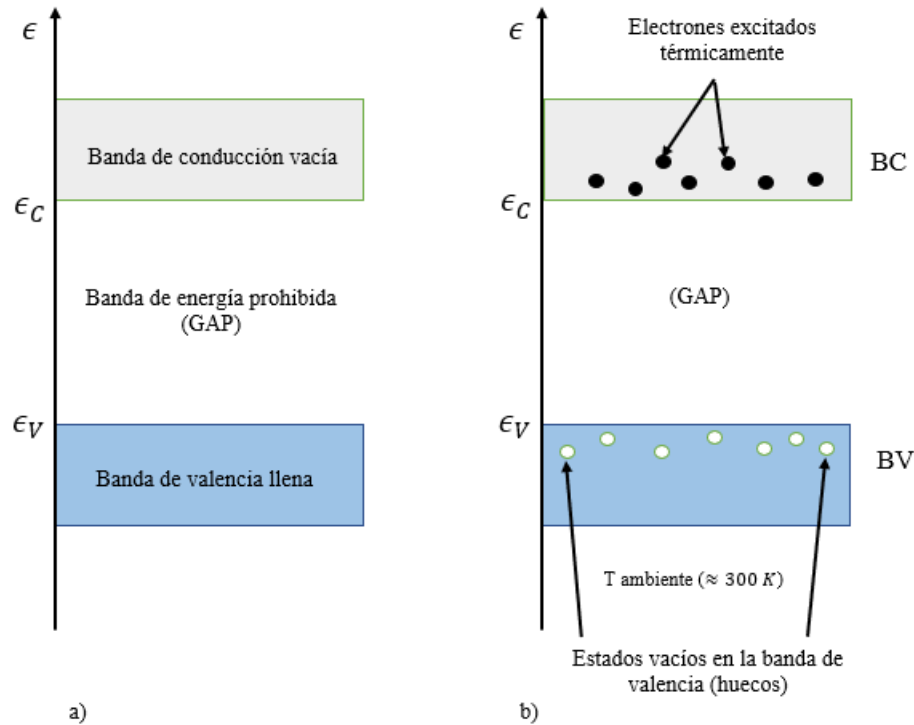


Figura 1.3: Un semiconductor intrínseco que no tiene defectos ni impurezas. (a) A  $T = 0\text{K}$  la conductividad eléctrica es nula. La BV está llena y la BC se encuentra vacía. (b) Cuando  $T > 0\text{K}$  surge la probabilidad de que se dé la transición de electrones desde la BV a la BC formándose al mismo tiempo huecos en la BV. Si al semiconductor se le aplica un campo eléctrico, se produce corriente de huecos en la BV y de electrones en la BC [26].

### Semiconductores Extrínsecos

Si en un semiconductor se introduce una impureza donadora o aceptora sus propiedades eléctricas cambian drásticamente. Los donadores (átomos pentavalentes como el P) son átomos de impurezas que pueden ceder un electrón y los aceptores (átomos trivalentes como B, Al, Ga, e In) son átomos que aceptan electrones procedentes de la BV con el objeto de completar los enlaces covalentes con los átomos vecinos dejando huecos en la banda [25]

El electrón ligado al átomo donador puede ser trasladado del nivel donador a la BC, como en la figura (1.4) (a). Cuanta más alta sea la temperatura, tanto más donadores cederán sus electrones. Con la elevación de la temperatura, naturalmente, aumenta la probabilidad de las transiciones entre las bandas. Pero en este semiconductor la cantidad de electrones que hay en la BC es mucho mayor que la cantidad de huecos que hay en la BV. En virtud de esto, la conductividad del semiconductor que contiene donadores es electrónica. A este semiconductor se le llama semiconductor por exceso (o de tipo n) [25]

En el semiconductor que contiene impureza aceptora, como en la figura (1.4) (b), el número de huecos que hay en la BV es mucho mayor que el de electrones libres que se forman a expensas de las transiciones de la BV a la BC. En este caso, la conductividad tiene carácter de conducción por huecos y se le denomina semiconductor por defecto (o de tipo p).

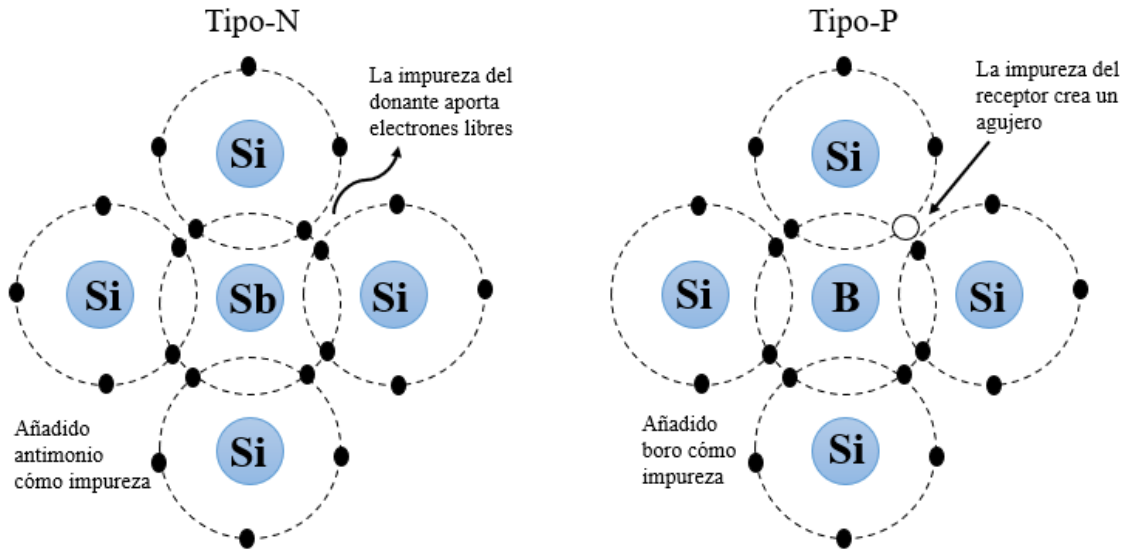


Figura 1.4: Semiconductores tipo p y n. (a) la adición de impurezas pentavalentes como el antimonio, arsénico, o fósforo, aportan electrones libres, aumentando considerablemente la conductividad del semiconductor intrínseco. (b) la adición de impurezas trivalentes tales como boro, aluminio, o galio a un semiconductor intrínseco, crean unas deficiencias de electrones de valencia, llamadas "huecos" [25].

#### 1.4. Teoría del Funcional de la Densidad.

Presentamos ahora la descripción cuántica del sólido y los tópicos relacionados a ella y que permiten conocer su estado base, en particular, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En efecto, el objetivo de la Física Computacional del Estado Sólido es, resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de muchos cuerpos

$$\hat{H} \psi = E \psi \tag{1.1}$$

Sin embargo, como ya se mencionó, una descripción teórica de las propiedades de un sistema físico de estas dimensiones no es nada sencillo, ya que se trata de un sistema de muchos cuerpos. Para un sistema molecular constituido por  $N$  electrones y  $M$  núcleos o iones la ecuación 3.1 puede escribirse como:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{1.2}$$

Donde  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$  son las coordenadas electrónicas,  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$  son las coordenadas nucleares y el hamiltoniano  $\hat{H}$ , que engloba todas las interacciones que sufre el sistema está dado de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \tag{1.3}$$

En el cual  $\hat{T}_n$  representa la energía cinética de los núcleos atómicos,  $\hat{T}_e$  representa la energía cinética de los electrones,  $\hat{V}_{nn}$  representa la energía potencial (de repulsión) entre núcleos,  $\hat{V}_{ne}$  representa la energía potencial (de atracción) entre núcleos y electrones y  $\hat{V}_{ee}$  representa la energía potencial (de repulsión) entre electrones; siendo sus respectivos valores en la representación de coordenadas ( $\mathbf{p} \rightarrow i\hbar\nabla$ ):

$$\hat{T}_n = \sum_{k=1}^M \frac{p_k^2}{2M_k} = \frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_{k=1}^M \nabla_{R_k}^2 \tag{1.4}$$

$$\hat{T}_e = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2M_e} = \frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{k=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.7)$$

$$\hat{V}_{ne} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i|} \quad (1.8)$$

Recordemos que en el sistema se están considerando dos tipos de partículas:

- Núcleos: se tienen M núcleos, cada uno ubicado en la posición  $\mathbf{R}_k$ , con carga  $Z_k e$ , masa  $M_k$  y momentum  $\mathbf{P}_k \rightarrow -i\hbar\nabla_{\mathbf{R}_k}$
- Electrones: se tienen N electrones, la posición de la i-ésima partícula está dada por  $\mathbf{r}_i$  y tiene un momento  $\mathbf{p}_i \rightarrow -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_i}$ , todos los electrones tienen la misma carga  $-e$  y masa  $m_e$ .

Sustituyendo las ecuaciones 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8 en 1.3 obtenemos entonces el hamiltoniano para un sistema de muchos cuerpos:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_{k=1}^M \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{k=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} \\ & - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Este hamiltoniano se simplifica un poco al utilizar el sistema de unidades atómicas (*ua*) de Hartree, a saber:  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$  (1.10)

En efecto,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M_k} \sum_{k=1}^M \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^M \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.11)$$

Ahora bien, la energía del estado base, imprescindible para analizar este sistema, se obtiene resolviendo la ecuación 1.1. Sin embargo, dada la forma de  $\hat{H}$  (ecuaciones 1.9 y 1.11), este problema presenta muchas dificultades. Una de ellas, es el hecho de que la naturaleza de las interacciones electrostáticas presentes en 1.11 hacen que la ecuación de Schrödinger sea no separable, es decir, la función de onda no se puede escribir en factores multiplicativos y la ecuación 1.1 no se puede desacoplar en ecuaciones independientes entre sí. Razón por la cual se hace necesario recurrir a aproximaciones.

La primera de ellas, se denomina aproximación adiabática (Born-Oppenheimer) [27], la cual permite considerar que los núcleos son mucho más pesados y, correspondientemente, se mueven más lentamente que los electrones,

y despreciar así sus movimientos, tomándose como estáticos, y considerar solo el movimiento de los electrones. Dicho de otro modo, los electrones “ven” a los núcleos inmóviles y los núcleos a los electrones como si estos fuesen una nube de carga [28].

Esto permite, en virtud de que las posiciones de los núcleos ahora son fijas (se consideran los núcleos en reposo), hacer el término correspondiente a la energía cinética nuclear igual a cero ( $\hat{T}_n = 0$ ) y además el término correspondiente a la repulsión nuclear se hace constante ( $\hat{V}_{nn} = cte$ ). Y así, el problema se reduce solo a la parte electrónica del sistema, donde el hamiltoniano (llamado hamiltoniano electrónico) ahora tiene la forma:

$$\hat{h}_e = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq l=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i|} \quad (1.12)$$

Y la ecuación de Schrödinger en términos electrónicos toma la forma

$$\hat{h}_e \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.13)$$

La función de onda electrónica es solo función de  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$  es solo un parámetro.

Sin embargo, incluso considerando las simplificaciones de la aproximación de Born Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger sigue siendo extremadamente complicada de resolver para algunos sistemas, como para los sistemas multielectrónicos, debido principalmente a la presencia del término de interacción electrón-electrón,  $\hat{V}_{ee}$ . Hay que recurrir a más aproximaciones.

Cómo se mencionó antes, existen ciertos métodos llamados de primeros principios (o ab – inicio) para poder determinar el estado base de un sistema de muchos cuerpos. Estos métodos o aproximaciones pueden ser clasificados en tres grupos principales [29]

- El primero es la aproximación de Hartree – Fock, la cual descansa sobre una rigurosa aproximación que consiste en considerar a la nube electrónica como un problema de un electrón.
- la segunda está basada en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), la cual ofrece una metodología exacta sobre el problema de muchos cuerpos, pero que solo puede ser resuelto haciendo aproximaciones en el término de intercambio y correlación electrónica.
- el tercer método ofrece un enfoque un poco diferente, utilizando técnicas de física estadística tales como métodos cuánticos de Monte Carlo.

En este trabajo se utiliza un método del segundo tipo, es decir, la DFT para poder modelar y estudiar el material en cuestión, dentro de la aproximación de gradiente generalizado de Perdew – Burke – Ernzerhof junto con pseudopotenciales atómicos y una base de ondas planas, tal como se implementa en el paquete computacional Quantum ESPRESSO.

La teoría funcional de la densidad (DFT) es uno de los cálculos de primeros principios más apreciados para describir y comprender las propiedades de los materiales en su estado fundamental [30].

La base inicial de esta teoría fue propuesta en 1928 por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi, que estudiaron en su trabajo un gas de electrones en interacción. Pero sólo a partir de 1964 se empezó a construir esta teoría a partir de dos teoremas fundamentales propuestos por Pierre Hohenberg y Walter Kohn, hecho que les valió el Premio Nobel de Química 1998, y el desarrollo de un conjunto de ecuaciones deducidas por Walter Kohn y Lu J. Sham [31, 32].

## 1.5. Densidad electrónica.

Para un sistema electrónico el número de electrones por unidad de volumen para un estado estacionario corresponde a la densidad electrónica, esta cantidad se designa por  $\rho(r)$  su fórmula en términos de la función de ondas es:

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1.14)$$

Sin embargo, dado que los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar cualquier electrón en esta posición es solo  $N$  multiplicada por la probabilidad de un electrón en particular. Claramente,  $\rho(\vec{r})$  es una función no negativa de solo tres variables espaciales que desaparece al infinito y se integra al número total de electrones (condición de normalidad):

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (1.15)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.16)$$

La energía es separable en sus componentes cinética y potencial. Si uno decide una prioridad para tratar de evaluar la energía molecular usando sólo la densidad del electrón como una variable, el acercamiento más simple es considerar que el sistema es clásico, en tal caso los componentes de energía potenciales son más sencillo de determinar. La atracción entre la densidad y el núcleo es:

$$V_{elec-nuc} = \iint \dots \int \sum_{i=1}^{N_{nuc}} |\psi_e|^2 \vartheta(r_i) dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1.17)$$

$$V_{elec-nuc} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \rho(r_i) \vartheta(r_i) dr \quad (1.18)$$

$$\mathbf{E} = T|\psi_e| + V_{elec-nuc}|\psi_e| + V_{elec-elec}|\psi_e| = \mathbf{F}|\psi_e| + V_{elec-nuc}[\vartheta, \rho] \quad (1.19)$$

$$\mathbf{F}|\psi_e| = T|\psi_e| + V_{elec-elec}|\psi_e| \quad (1.20)$$

El término  $\mathbf{F}|\psi_e|$  corresponde a la energía electrónica interna total y podría plantearse si es posible escribirlo como un funcional de la densidad, el cual sería universal y en consecuencia podría utilizarse en cualquier problema de energía electrónica [33].

## 1.6. Teoremas de Hohenberg-Kohn.

Los fundamentos de la DFT se deben a Hohenberg y Kohn-Sham (1964) [34], y establecen que, para un sistema con  $N$  electrones en interacción con Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) \quad (1.21)$$

En el que la densidad electrónica  $\rho(\vec{r}_i)$  se puede obtener de una función de onda multielectrónica antisimétrica (ya que los electrones son fermiones)  $\psi(\vec{r})$  en la manera habitual:

$$\rho(\vec{r}_i) = N \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (1.22)$$

Se cumple que

- Cualquier observable correspondiente a un estado fundamental estacionario no degenerado esta irrevocablemente determinado por la densidad electrónica del estado base  $\rho_o(\vec{r})$  y, por tanto, puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica.

- Es posible definir un funcional de la densidad  $E[\rho_o(\vec{r})]$  en la forma:

$$E_{V_{ext}} = [\rho_o(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{t} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (1.23)$$

De cuya minimización respecto a la densidad se obtiene la densidad del estado fundamental  $\rho_o$  y la energía del estado fundamental  $E_o$ .

El funcional de la densidad  $F_{HF} = [\rho_o(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{t} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$  contiene las partes de energía cinética y de interacción entre electrones, y es universal, en el sentido de que es independiente del potencial externo. Estos dos teoremas muestran la posibilidad de determinar el estado fundamental de un sistema electrónico si se conoce la densidad electrónica de su estado base [35].

## 1.7. Ecuaciones de Kohn-Sham.

En el formalismo de Kohn-Sham [36], se establece que para un sistema poli electrónico descrito por una densidad  $\rho(r)$  existe otro sistema equivalente de electrones no interactuantes con la misma densidad  $\rho(r)$  y proponen además expresar la energía del sistema real como un funcional de la densidad del sistema no interactuante, siendo entonces posible reescribir el funcional universal de Hohenberg-Kong  $F_{HF}[\rho]$  de la ecuación 3.23, obteniendo un funcional de energía total de Kohn-Sham:

$$E_{KS}[\rho] = T_o[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.24)$$

Donde  $T_o[\rho(\vec{r})]$  es el funcional de energía cinética de los electrones del sistema no interactuante,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  es el funcional de energía generada por la repulsión coulombiana de los electrones,  $E_{ext}[\rho(\vec{r})]$  es el funcional de energía de interacción ion-electrón y el último término  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  es el funcional de energía de intercambio y correlación, en el cual se incluyen todas aquellas contribuciones energéticas de las cuales no se conoce una expresión simple dependiente de la densidad electrónica. La energía total del sistema en el estado base se obtiene calculando la densidad del estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$ , para lo cual, se resuelve un conjunto de ecuaciones que minimizan el funcional de energía total conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham (K-S), para un solo electrón no interactuante:

$$\left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.25)$$

Donde  $V_r = V_{ext} + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$  se conoce como potencial efectivo o de referencia. A partir de la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham  $\psi_i(\vec{r})$  puede obtenerse la densidad electrónica a través de la expresión:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i \psi_i^* \quad (1.26)$$

la Teoría Funcional de la Densidad no se conoce la expresión universal del funcional de intercambio y correlación, sin embargo cabe destacar que el esfuerzo en encontrar formas convenientes para expresar el potencial (XC) ha permitido que en la actualidad existan excelentes aproximaciones como Local Density Approximation (LDA) y Generalized Gradient Approximation, posicionando a la DFT en un lugar privilegiado dentro de los métodos más utilizados en sistemas moleculares y materia condensada [37].

## 1.8. Energía de intercambio y correlación

Para describir los efectos de la correlación e intercambio en un gas de electrones, la teoría del funcional de la densidad, desarrollada por Hohenberg y Kohn (1964) [34], y Kohn y Sham (1965) [36], proporciona un método relativamente sencillo. En sus teoremas Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total de un gas de electrones tiene un funcional de la densidad electrónica único y el valor mínimo del funcional de la energía total es el valor de la energía del estado base del sistema.

Por otro lado, la demostración formal de como un sistema equivalente de ecuaciones unielectrónicas auto consistentes puede reemplazar el problema de muchos cuerpos también fue realizada por Kohn y Sham [34].

Debido a que los electrones son fermiones, la función de onda de un sistema multielectrónico debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones cualquiera, así la energía de intercambio es la correspondiente reducción energética del sistema electrónico debido a la anti-simetría de la función de onda. Entre los electrones que tienen el mismo spin se produce una separación espacial debida a la anti-simetría de la

función de onda, tal separación reduce la energía Coulombiana. Cuando la energía de intercambio se agrega en un cálculo de energía total, se le hace referencia como la aproximación de Hartree-Fock [38].

La energía del sistema electrónico bajo la aproximación de Hartree-Fock se puede reducir si los electrones con espines opuestos también están espacialmente separados, esto ocasiona que la diferencia entre energía calculada con la aproximación de Hartree-Fock y la energía de un sistema multi electrónico corresponda a la energía de correlación [39].

### 1.9. Ciclo de auto consistencia.

En la figura 1.5 se ilustra un diagrama de flujo que muestra el proceso que debe llevarse a cabo para obtener la solución auto consistente de las ecuaciones de Kohn Sham [40].

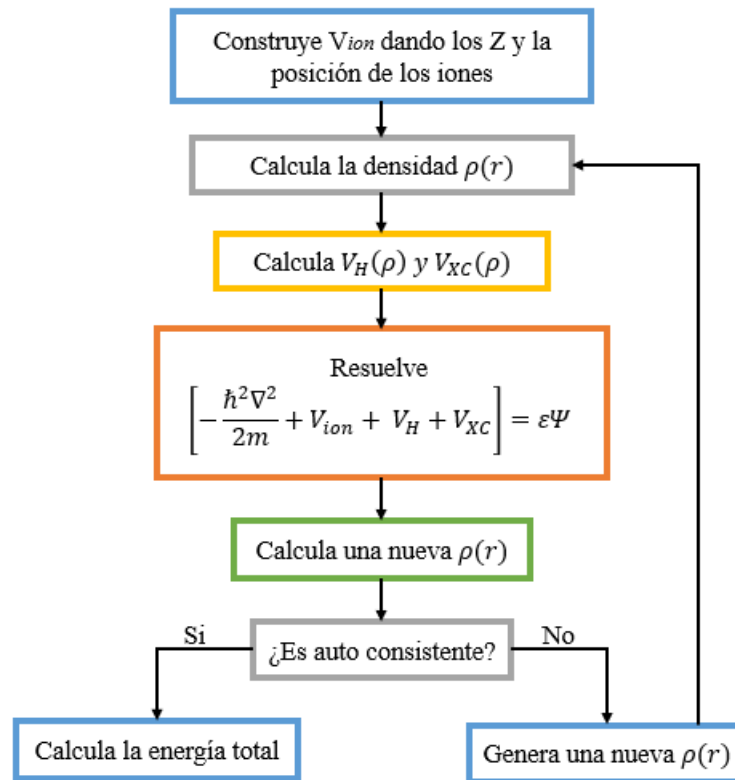


Figura 1.5: Diagrama esquemático del ciclo auto consistente en el cálculo de energía total mediante DFT [40].

Primero se construye el potencial iónico  $V_{ion}$ , definiendo los números atómicos y las posiciones de los iones. Se selecciona la energía de corte para la base de ondas planas y se calcula una densidad electrónica inicial con la que se establecen los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación, para obtener una nueva densidad electrónica al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Se comparan las densidades electrónicas inicial y final, si las densidades no son similares se repite el ciclo usando la densidad obtenida al solucionar las ecuaciones, si la solución es auto consistente (la densidad electrónica no varía significativamente con respecto a la generada en el ciclo) el proceso termina computando la energía total [40].

### 1.10. Aproximación local de la densidad y aproximación de gradiente generalizado: LDA y GGA.

Debido a que las propiedades de los enlaces químicos no pueden ser predichas de forma exacta con el modelo de gas electrónico, se desarrolló la aproximación local de la densidad (LDA). Fue la primera aproximación formulada para los efectos de correlación electrónica en DFT, propuesto por Kohn-Sham [36].



$$E_{XC}^{LSDA} = \int d\vec{r}_l \rho(\vec{r}_l) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}_l)) \quad (1.27)$$

En esta aproximación se plantea que la energía de intercambio-correlación por partícula del sistema real  $\varepsilon_{XC} \vec{r}_l$  se aproxima localmente por la de un sistema homogéneo de electrones interactuantes (distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente), con la misma densidad local  $\rho(\vec{r}_l)$  que el sistema real en el punto  $\rho(\vec{r}_l)$ ,  $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}_l))$ .

Los resultados obtenidos a partir de LDA son bastante correctos a pesar del carácter de aproximación. Sin embargo, entre sus mayores problemas debe mencionarse la sobre estimación de las energías de enlace entre los átomos del sólido, que produce parámetros de celda inferiores a los experimentales (alrededor de un 5 %) [36, 41].

Con la incorporación de términos que tengan en cuenta que la densidad del medio no es homogénea se logró mejorar los resultados arrojados por la LDA. Esto es lo que hacen las diferentes formas de la aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation, GGA), en las que se introduce dependencia de la energía de canje y correlación con la densidad y su gradiente. Esta aproximación fue ideada por Perdew, Burke y Ernzerhof (parametrización-PBE) [42], quienes consideraron que la energía de intercambio y correlación no es sólo un funcional de la densidad en un punto, sino también de la variación de esta alrededor de ese punto, es decir, de la magnitud del gradiente de la densidad.

En este sentido, las correcciones del gradiente constituyen un acercamiento semilocal, donde el funcional de intercambio y correlación puede expresarse como sigue:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho|\nabla\rho] = \int \rho(\vec{r}) F_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.28)$$

Actualmente existen diferentes parametrizaciones para GGA, algunas de los funcionales  $F_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}$  más empleados son los propuestos por [27]: Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) o por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Este último funcional es uno de los implementados en el presente trabajo, debido a que proporciona buenos resultados para el cálculo de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de semiconductores con metales de transición.

En general, la aproximación GGA tiene tendencia a subestimar el enlace, esto significa un aumento de los parámetros de celda de un orden similar a la disminución de la LDA, otras propiedades de determinados sólidos pueden aparecer mejor descritas empleando GGA al compararla con LDA, sin embargo, al trabajar en un sistema distinto puede ocurrir lo contrario [41]. Por ende, suelen realizarse cálculos con ambos métodos para determinar cuál arroja los mejores resultados ante la investigación de las propiedades de un nuevo material.

Con el desarrollo de la DFT se han formulado diferentes métodos para definir las bases con objetivo de expandir las funciones de onda de las partículas (funciones de Kohn-Sham), uno de los más ampliamente utilizados es el método de Ondas Planas (PW) y el pseudopotencial.

### 1.11. Método de ondas planas.

El Teorema de Bloch [43], establece que la función de onda electrónica para un sistema periódico puede escribirse como una expansión en una base de ondas planas de términos discretos [44], que resulta ser el producto de la parte periódica de la red con la parte ondulatoria, es decir:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \left( e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \right) \quad (1.29)$$

Para expandir la función de onda electrónica se necesita un número infinito de ondas plana 3.29. Sin embargo, en el cálculo computacional se debe establecer una selección de ondas planas. Los coeficientes  $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$  son más importantes para ondas planas (PW) con energías cinéticas bajas  $E^{PW} = \left(\frac{1}{2}\right) |\vec{k} + \vec{G}|^2$ , que para energías cinéticas altas. Así se establece una energía de corte (cut-off energy) obteniendo una base de ondas planas finitas:

$$E^{PW} = \left(\frac{1}{2}\right) |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut}^{PW} \quad (1.30)$$

Al aumentar el valor del parámetro de corte se controla y mejora de forma sistemática el número de ondas planas que se emplean en la expansión. Con la ecuación 6.29, la ecuación de Kohn-Sham en el espacio recíproco toma la forma:

$$\sum_{\vec{G}} \left[ \left(\frac{1}{2}\right) |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}-\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] \dots$$

$$\dots C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') = \varepsilon_n C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \quad (1.31)$$

Donde los potenciales se expresan como sus transformadas de Fourier y la energía cinética resulta ser diagonal, de esta manera se trata ahora con un conjunto de ecuaciones lineales (en lugar de ecuaciones diferenciales) y las integrales de volumen se reemplazan por sumas sobre los vectores de la red recíproca. Una vez conocidas las componentes de Fourier de la densidad electrónica en el espacio recíproco,  $n(\vec{G})$  puede calcularse el potencial de Hartree. Para el potencial de intercambio y correlación que es función de la densidad en el espacio real, se calcula  $n(\vec{r})$  en una red de puntos en la celda unitaria mediante una transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) de  $n(\vec{G})$ ; posteriormente el potencial de intercambio y correlación se evalúa en dichos puntos y se vuelven a transformar al espacio recíproco  $V_{xc}(\vec{G})$ . Para calcular la densidad electrónica la ecuación 1.20 debe resolverse para un gran número de vectores  $\vec{k}$  lo cual es un problema costoso de realizar. Sin embargo, este cálculo se puede aproximar de forma correcta realizándolo en unos pocos puntos especiales distribuidos en la Zona de Brillouin, que pueden obtenerse utilizando la teoría de grupos. Para esto se requiere otro parámetro de corte que debe seleccionarse de forma conveniente denominado el número de k-points.

La ecuación 1.20 se resuelve diagonalizando la matriz del Hamiltoniano cuyos elementos vienen dados por los términos dentro de los corchetes. Para sistemas reales, el problema se vuelve intratable dado que el tamaño de la matriz viene dado por la energía de corte  $E^{PW} = \left(\frac{1}{2}\right) |\vec{k} + \vec{G}|^2$ , lo cual genera cálculos muy grandes para la obtención de la energía total, por ello, se utiliza la aproximación de los pseudopotenciales que se describe a continuación.

## 1.12. Aproximación del Pseudopotencial.

Para representar con una base de ondas planas las funciones de onda de los electrones en las proximidades del núcleo se necesitarían un gran número de ondas planas para lograr reproducir de forma adecuada las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Por ende, se acude a la aproximación del pseudopotencial para simplificar los cálculos de energía total.

Las propiedades del sólido dependen, principalmente de los enlaces. Los átomos de un sólido están compuestos por:

1. Los electrones de valencia, correspondientes a las capas externas semillenas de los átomos son responsables de casi todas las propiedades químicas, ópticas, y estructurales del material. La densidad de carga de los electrones de valencia del átomo varía considerablemente, según este aislado o en su estado fundamental.
2. El Core conformado por el núcleo y los electrones internos fuertemente ligados a él, correspondientes a las primeras capas completamente llenas, son orbitales más profundos y cercanos al núcleo. Tienen una interacción con los átomos vecinos prácticamente nula, y pueden por tanto no considerarse explícitamente, manteniéndolos “congelados” (frozen-core Approximation) con el núcleo atómico. El requerimiento de que las funciones de onda de valencia sean ortogonales a los estados de Core desaparece cuando se eliminan estos estados, así las formas adoptadas por estas funciones de onda constituyen una forma más suave, sin nodos [27].

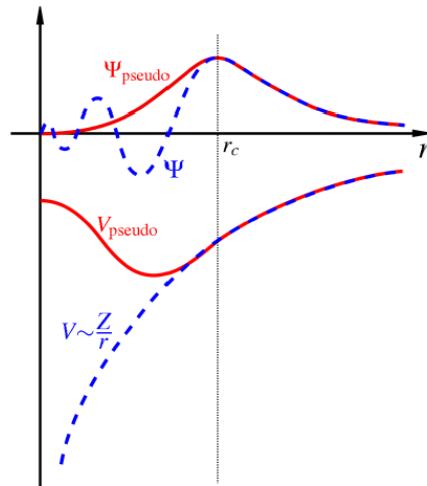


Figura 1.6. Representación de un potencial iónico, la función de onda de valencia (línea punteada) y los correspondientes pseudopotencial y pseudofunción de onda (línea roja) [40].

En la figura 1.6, se ilustran los Pseudopotenciales de un electrón. En la gráfica se observa la función de onda  $\psi_\gamma$  que oscila rápidamente cerca al core a causa de un potencial iónico fuerte en esa región. Igualmente se observa la función que representa al Pseudopotencial  $\psi$  pseudo, y que reemplaza la función de onda  $\psi_\gamma$ . Se puede observar que la pseudofunción es idéntica a la función de onda electrónica fuera del radio del Core  $r_c$ . Igual situación muestran el potencial real y el pseudopotencial. Las ecuaciones de Kohn-Sham pueden resolverse una vez se escoge una aproximación para el potencial de intercambio y correlación y una base adecuada en la cual se puedan expandir las funciones de una partícula [40].

### 1.13. El paquete Quantum Espresso.

El paquete Quantum-ESPRESSO es un software multipropósito y multiplataforma para cálculos ab-initio y de sistemas de materia condensada (periódico y desordenada). Los códigos en el paquete son basados en la Teoría del Funcional Densidad y en una descripción de ondas planas/pseudopotencial del estado electrónico fundamental y es idealmente apropiado para las optimizaciones estructurales (ambos bajo cero y en la temperatura infinita), cálculos de repuesta lineal (fotones, constantes elásticas, dieléctrico y tensores Raman, etc.) y la dinámica molecular de alta temperatura [45].

## Capítulo 2

### RESULTADOS Y ANALISIS

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de los detalles computacionales, de las propiedades estructurales y electrónicas de las estructuras ZnO y ZnO/Ce en fase wurtzita.

#### 2.1. Detalles Computacionales

En este trabajo se implementó la teoría funcional de densidad (DFT) con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [30]. Todas las simulaciones se realizaron con el código Quantum-Espresso [45], empleando expansión de onda plana y pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt [46].

#### Creación de la superficie 001 de Oxido de Zinc

Para la realización de nuestra superficie se tomaron las posiciones atómicas y parámetros de red, donde la convergencia de la energía total para el Bulk del ZnO, se ha logrado utilizando una energía de corte de 85 y 850 Ry para las funciones de onda, y una malla de puntos k ( $2 \times 2 \times 1$ ) [47].

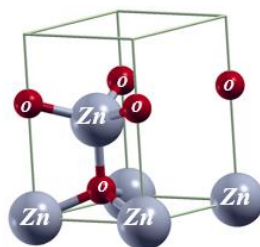


Figura 2.1.1: Estructura del Bulk de óxido de zinc en su fase wurtzita. [17]

La superficie (001) de Oxido de Zinc ha sido modelada con un estudio de vacío en función de la energía total como se muestra en la figura 2.1.2

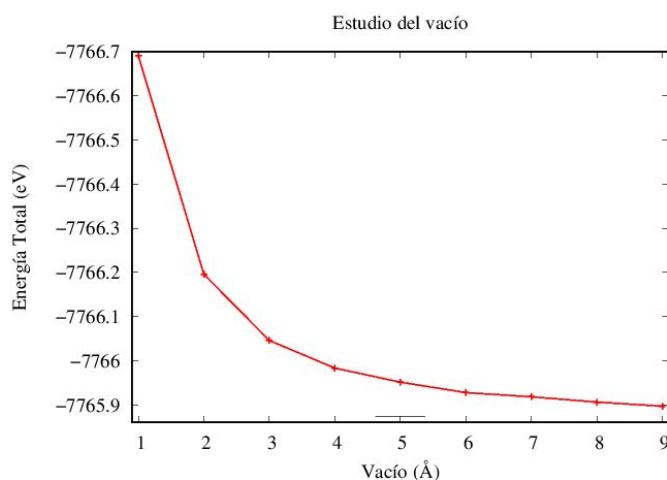


Figura 2.1.2: Estudio del vacío en función de la energía total.

Donde se fue aumentando el vacío de un angstrom en un angstrom hasta que se determinó un vacío de  $9\text{Å}$ , garantizando así, que no haya interacción atómica entre imágenes periódicas.

Posteriormente se realiza un estudio de la energía de la superficie en función del número de capas como se muestra en la figura 2.1.3, donde se tomaron 4 capas, debido a que la variación es no mayor a  $200\text{eV}/\text{Å}^2$ , que es poco comparado con el valor promedio, entonces se puede tomar que desde la cuarta capa se ve una tendencia hacia el valor de la estabilidad.

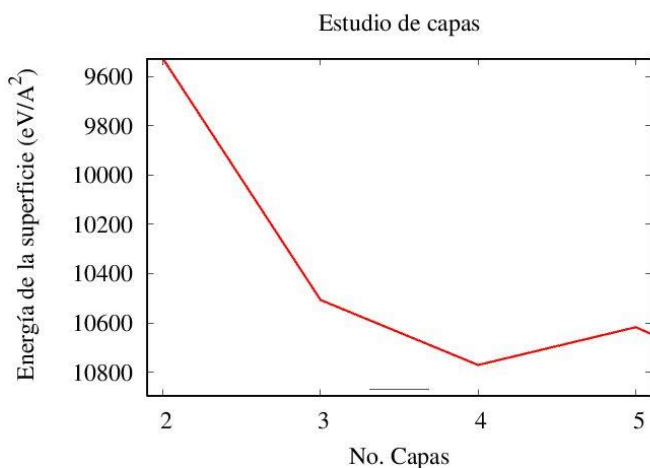


Figura 2.1.3: Estudio del número de capas en función de la energía de la superficie.

Después de optimizar el vacío y el número de capas procedimos a crear la supercelda  $2 \times 2$  de cuatro capas, donde fijamos la capa inferior y se hizo un cálculo de relajación, esta supercelda  $2 \times 2$  cuenta con un espesor de  $8,306 \text{ Å}$  que consta de 32 átomos, donde 16 átomos son de Zinc (color gris) y 16 átomos de Oxígeno (color rojo) cómo se muestra en la figura 2.1.4

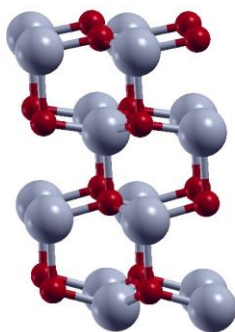


Figura 2.1.4: Supercelda  $2 \times 2$  de la superficie de ZnO.

## 2.2. Propiedades estructurales y electrónicas para la superficie 001 de ZnO.

En esta sección se estudian las propiedades estructurales de la superficie 001 de Oxido de Zinc (ZnO), la cual es una supercelda  $2 \times 2$  de cuatro capas con un espesor de  $8,306 \text{ Å}$  que consta de 32 átomos, donde 16 átomos son de Zinc (color gris) y 16 átomos de Oxígeno (color rojo). Para mejor visualización de la superficie se observa una supercelda  $4 \times 4$  cómo se muestra en la figura 2.2.1 donde se presentan oxígenos 3 veces coordinados y zinc tres veces coordinados con longitudes de enlace iguales en cada uno de los átomos mostrados en la figura 2.2.1, estas longitudes de enlace son:  $Zn - O$ ,  $O - Zn$  y un ángulo  $\alpha$  formado por  $Zn - O - Zn$ .

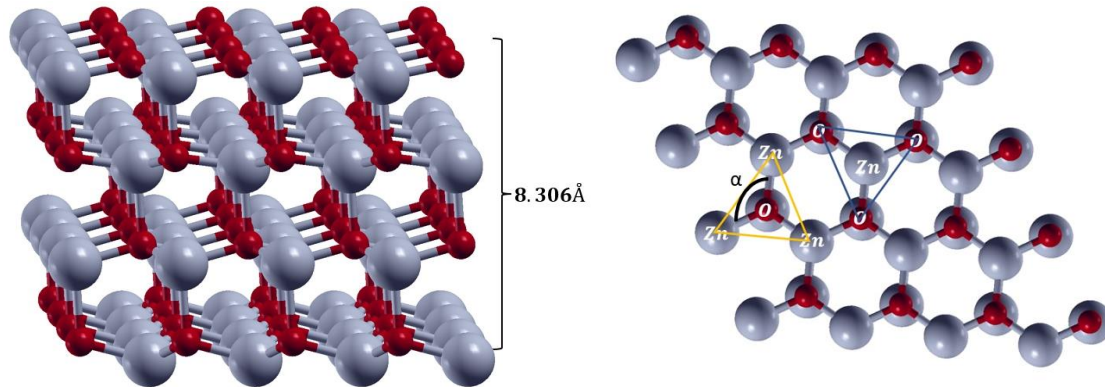


Figura 2.2.1: Superficie 001 de Oxido de Zinc desde una vista lateral y una vista desde arriba.

Se puede observar en la tabla 1 las longitudes de enlace y ángulo entre los átomos reportados.

Tabla 1: Parámetros estructurales para la superficie 001 de ZnO.

Referencia	Ex CF	$\frac{O - Zn}{[\text{Å}]}$	$\frac{Zn - O}{[\text{Å}]}$	$\frac{\alpha}{[^\circ]}$
Superficie limpia	<i>sp - PP - PBE GGA</i>	1,912	1,912	118,058

Los acrónimos utilizados aquí son: *sp* (spin polarizado), *PP* (pseudo potenciales), *PBE* (Perdew Burke-Ernzerhof), *GGA* (aproximación del gradiente generalizado).

Ahora, se estudian las propiedades electrónicas de la superficie 001 de Oxido de Zinc. En la figura 2.2.2 se observa la densidad de estados (DOS) y las contribuciones PDOS, donde el nivel de Fermi está ubicado en el origen de la gráfica.

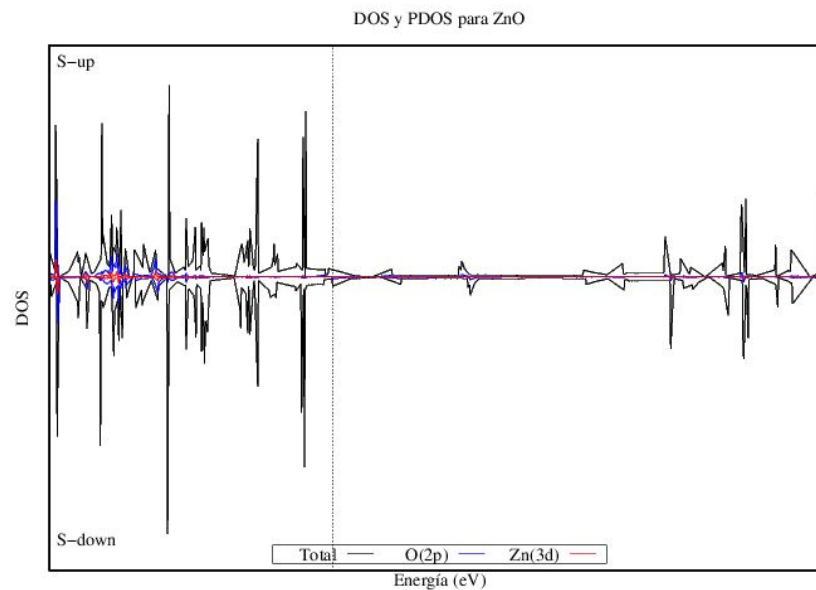


Figura 2.2.2: DOS y PDOS para la superficie de ZnO.

De la figura 2.2.2, podemos observar que hay un solapamiento entre las banda lo que nos indica que puede ser conductor, donde los orbitales que más contribuyen a la densidad son los orbitales 2p del átomo de Oxígeno y los orbitales 3d del átomo de Zinc, también presenta una pequeña magnetización de 0,21 magnetones de Bohr por celda.

posteriormente, hacemos un estudio de las cargas de Lowdin para observar que ocurre en la superficie limpia, exactamente en los átomos en los que deseamos que absorban contaminantes en futuros estudios. En la figura 2.2.3 podemos observar los átomos a los que le medimos las cargas.

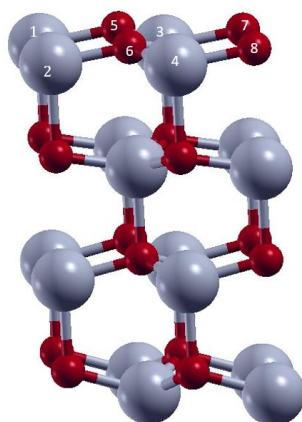


Figura 2.2.3: Cargas de Lowdin para la superficie ZnO en la última capa.

En la tabla 2, se pueden observar las cargas de Lowdin para los átomos reportados.

Tabla 2. Cargas de Lowdin para la superficie ZnO en la última capa.

Átomo # 5 (O)	6,5725
Átomo # 6 (O)	6,5725
Átomo # 7 (O)	6,5725
Átomo # 8 (O)	6,5725
Átomo # 1 (Zn)	11,3342
Átomo # 3 (Zn)	11,3342
Átomo # 4 (Zn)	11,3342
Carga total  e	60,2926

Estos datos los usaremos como referencia para hacer una comparación cuando se realice el dopado.

### 2.3. Propiedades estructurales y electrónicas para la superficie de $Zn_xCe_{1-x}O$ en la capa superior para $x=6,25\%$

En esta sección se estudian las propiedades estructurales de la superficie (001) de ZnO dopada con Cerio en la capa superior, la cual es una supercelda 2x2 de 4 capas con un espesor de 8,948 Å, que consta de 32 átomos, donde 15 átomos son de Zinc (color gris), 16 átomos de Oxígeno (color rojo), y un átomo de Cerio (Color azul). Para mejor visualización de la superficie se observa una supercelda 4x4 como se muestra en la figura 2.3.1, donde se presentan oxígenos cuatro veces coordinados con longitudes de enlace  $Zn - O$ ,  $O' - Zn$  y  $O - Ce$ , donde los zinc están ubicados a una misma distancia; también se presenta un ángulo  $\alpha$  formado por  $Zn - O - Zn$  y un ángulo  $\beta$  formado por  $Zn - O - Ce$ .

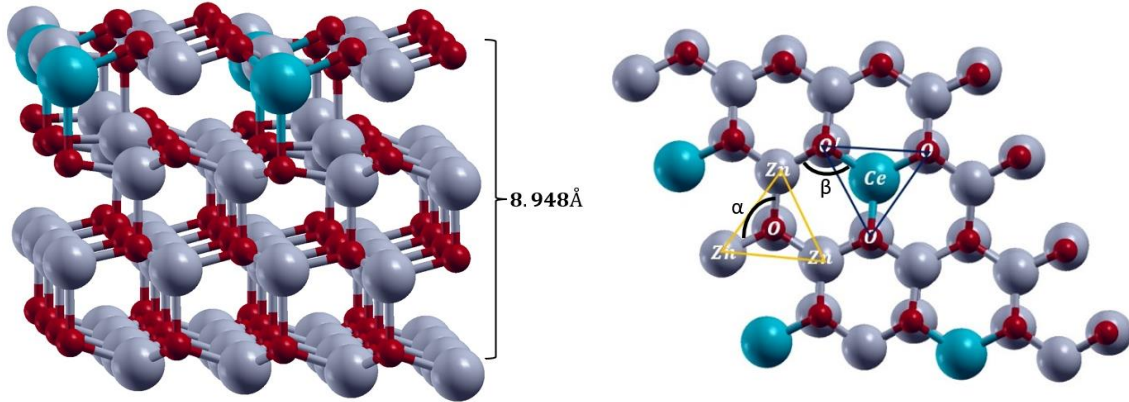


Figura 2.3.1: Superficie 001 de Oxido de Zinc dopada con Ce en la capa superior desde una vista lateral y una vista desde arriba.

Se puede observar en la tabla 2 las longitudes de enlace y ángulos entre los átomos reportados.

Tabla 3: Parámetros estructurales para la superficie 001 de ZnO dopada con Ce en la capa superior.

Referencia	Ex CF	$O' - Zn$ [Å]	$Zn - O$ [Å]	$O - Ce$ [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]
Superficie dopada en la última capa	<i>sp</i> – <i>PP</i> – <i>PBE</i> <i>GGA</i>	1,886	1,946	2,183	119,262	107,892

Los acrónimos utilizados aquí son: *sp* (spin polarizado), *PP* (pseudo potenciales), *PBE* (Perdew Burke-Ernzerhof), *GGA* (aproximación del gradiente generalizado).

Seguidamente se procede a hacer una comparación de los datos obtenidos en este trabajo sobre las longitudes de enlace del material ZnO con respecto al ZnCeO que se reportan en la tabla 3.

Tabla 4. Longitudes y ángulos de enlace para ZnO y ZnCeO en la capa superior.

Referencia	Ex CF	$O' - Zn$ [Å]	$Zn - O$ [Å]	$O - Ce$ [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]
Superficie ZnO	<i>sp</i> – <i>PP</i> – <i>PBE</i> <i>GGA</i>	1,912	1,912	-----	118,058	-----
Superficie dopada ZnCeO en la capa superior	<i>sp</i> – <i>PP</i> – <i>PBE</i> <i>GGA</i>	1,886	1,946	2,183	119,262	107, 892

En la tabla 4, se puede observar cómo las longitudes de enlaces y ángulos de enlace cambian solo un poco, esto se debe a la pequeña diferencia de radio covalente ( $R_c$ ) que posee el átomo de Zn con respecto al átomo Ce, el  $R_c$  del Zn es de 1,4175Å y el del Ce es de 1,6275Å estos radios covalentes son los reportados por el programa utilizado Quantum ESPRESSO.

Ahora, se estudian las propiedades electrónicas de la superficie 001 de Oxido de Zinc dopada con Ce en la capa superior. En la figura 2.3.2 se observa la densidad de estados (DOS) y las contribuciones PDOS, donde el nivel de Fermi está ubicado en el origen de la gráfica.



### DOS y PDOS para ZnCeO

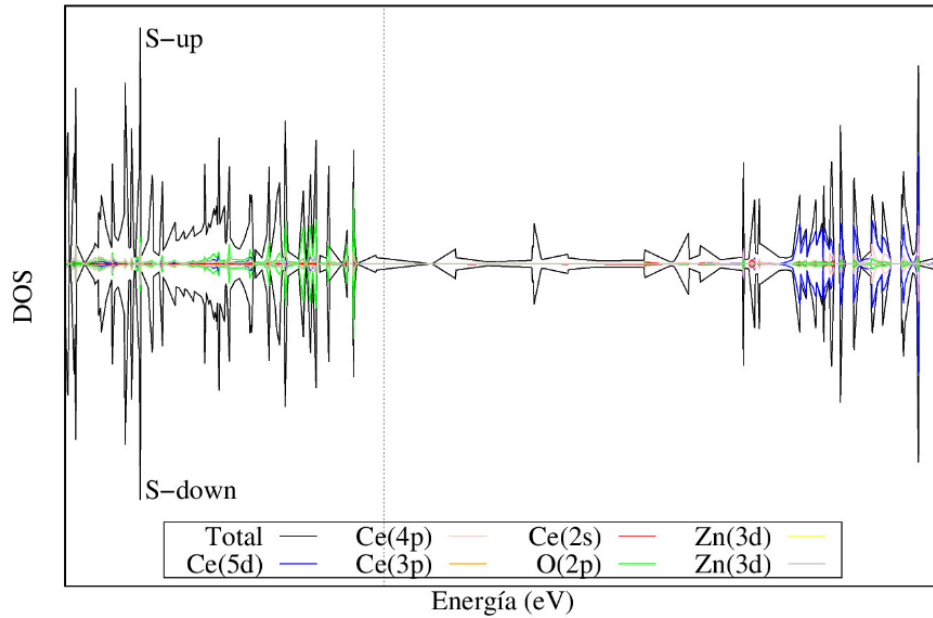


Figura 2.3.2: DOS y PDOS para la superficie de ZnCeO en la capa superior.

De la figura 2.3.2 podemos observar que hay un solapamiento entre las banda lo que nos indica que tiene comportamiento metálico, donde los orbitales que más contribuyen son los orbitales  $2p$  del átomo de Oxígeno y los orbitales  $5d$  del átomo de Cerio, donde se presenta una simetría para el spin up y el spin down lo cual indica que no tiene propiedades magnéticas.

Posteriormente, hacemos un estudio de las cargas de Lowdin para observar que ocurre en la superficie limpia y en la superficie dopada, exactamente en los átomos donde vemos que cambian las longitudes de enlace en los que deseamos que absorban contaminantes en futuros estudios. En la figura 2.3.3 podemos observar los átomos a los que le medimos las cargas.

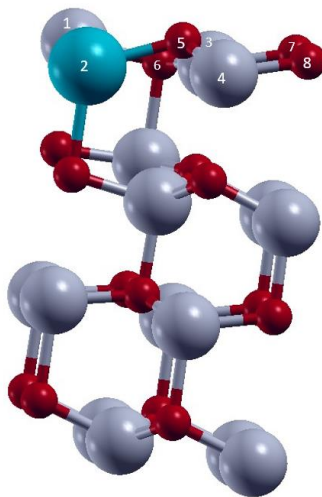


Figura 2.3.3: Cargas de Lowdin para la superficie ZnCeO en la capa superior.

En la tabla 5, se pueden observar las cargas de Lowdin para los átomos reportados.

Tabla 5. Cargas de Lowdin para la superficie ZnCeO en la capa superior.

Superficie	ZnO	ZnCeO
Átomo # 5 (O)	6,5725	6,5506
Átomo # 6 (O)	6,5725	6,5822
Átomo # 7 (O)	6,5725	6,5506
Átomo # 8 (O)	6,5725	6,5506
Átomo # 1 (Zn)	11,3342	11,3825
Átomo # 3 (Zn)	11,3342	11,3825
Átomo # 4 (Zn)	11,3342	11,3825
Carga total  e	60,2926	60,3815

Podemos notar, que los tres átomos de zinc que están en la superficie dopada en la capa superior pierden carga, contrario a lo que ocurre en los oxígenos, donde hay tres que ganan una pequeña fracción de carga (átomos 5, 7 y 8) logrando que el enlace sea mayor, también hay uno que pierde (átomo 6) carga, haciendo que haya una disminución en las longitudes de enlace, es por eso por lo que el átomo de oxígeno número 6 se comporta diferente a los demás, tiende a enlazarse más.

#### 2.4. Propiedades estructurales y electrónicas para la superficie de $Zn_xCe_{1-x}O$ en una capa intermedia para $x=6,25\%$

En esta sección se estudian las propiedades estructurales de la superficie (001) de ZnO dopada con Cerio en una capa intermedia, la cual es una supercelda  $2 \times 2$  de 4 capas con un espesor de  $8,908 \text{ \AA}$ , que consta de 32 átomos, donde 15 átomos son de Zinc (color gris), 16 átomos de Oxígeno (color rojo), y un átomo de Cerio (Color azul). Para mejor visualización de la superficie se observa una supercelda  $4 \times 4$  como se muestra en la figura 2.4.1, donde se presentan oxígenos tres veces coordinados con longitudes de enlace  $O - Zn$  de  $1,9604$  en el dopado,  $O - Zn$  de  $3,3762$  en la dirección  $Z$ ,  $Zn - O$ ,  $O - Ce$  y  $Zn - Ce$ ; también se presenta un ángulo  $\alpha$  formado por  $Zn - O - Zn$ .

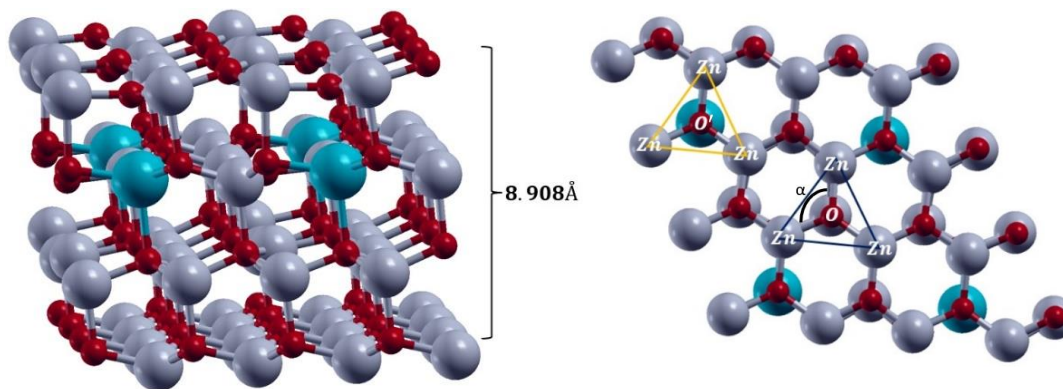


Figura 2.4.1: Superficie 001 de Oxido de Zinc dopada con Ce en una capa intermedia desde una vista lateral y una vista desde arriba.

Se puede observar en la tabla 3 las longitudes de enlace y ángulo entre los átomos reportados.

Tabla 6: Parámetros estructurales para la superficie 001 de ZnO dopada con Ce en una capa intermedia.

Referencia	Ex CF	$\frac{O - Zn}{[\text{Å}]}$	$\frac{Zn - O}{[\text{Å}]}$	$\frac{O - Ce}{[\text{Å}]}$	$\frac{\alpha}{[^\circ]}$
Superficie dopada en una capa intermedia	<i>sp - PP - PBE GGA</i>	1,883	1,960	2,584	118,921

Los acrónimos utilizados aquí son: *sp* (spin polarizado), *PP* (pseudo potenciales), *PBE* (Perdew Burke-Ernzerhof), *GGA* (aproximación del gradiente generalizado).

Seguidamente se procede a hacer una comparación de los datos obtenidos en este trabajo sobre las longitudes de enlace del material ZnO con respecto al ZnCeO en una capa intermedia que se reportan en la tabla 6.

Tabla 7: Longitudes y ángulos de enlace para ZnO y ZnCeO en una capa intermedia.

Referencia	Ex CF	$\frac{O' - Zn}{[\text{Å}]}$	$\frac{Zn - O}{[\text{Å}]}$	$\frac{O - Ce}{[\text{Å}]}$	$\frac{\alpha}{[^\circ]}$
Superficie ZnO	<i>sp - PP - PBE GGA</i>	1,912	1,912	-----	118,058
Superficie dopada ZnCeO en una capa intermedia	<i>sp - PP - PBE GGA</i>	1,883	1,960	2,584	118, 921

En la tabla 7, se puede observar cómo las longitudes de enlaces y ángulos de enlace cambian un poco, esto se debe a la pequeña diferencia de radio covalente ( $R_c$ ) que posee el átomo de Zn con respecto al átomo Ce, el  $R_c$  del Zn es de 1,4175Å y el del Ce es de 1,6275Å estos radios covalentes son los reportados por el programa utilizado Quantum ESPRESSO.

Ahora, se estudian las propiedades electrónicas de la superficie 001 de Oxido de Zinc dopada con Ce en una capa intermedia. En la figura 2.4.2 se observa la densidad de estados (DOS) y las contribuciones PDOS, donde el nivel de Fermi está ubicado en el origen de la gráfica.

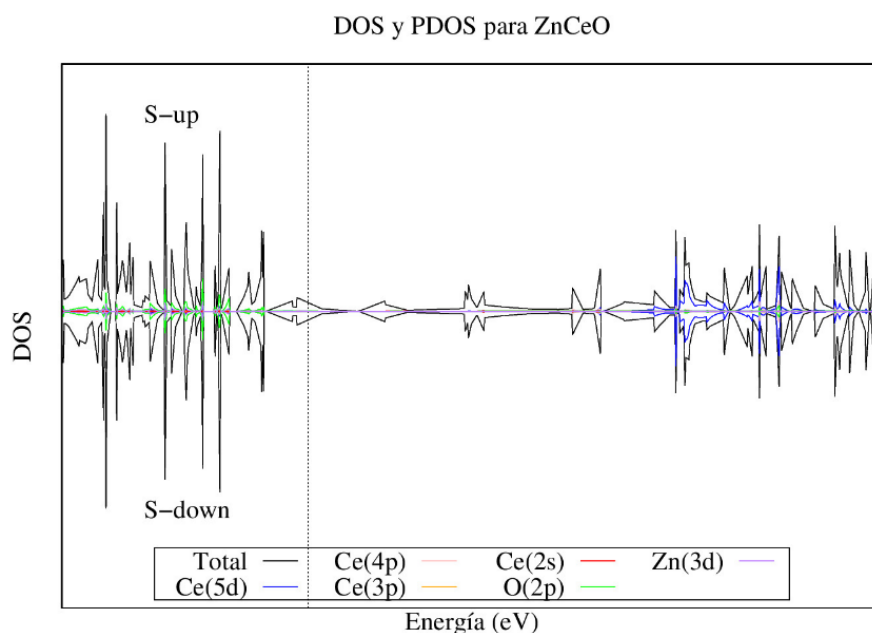


Figura 2.4.2: DOS y PDOS para la superficie de ZnCeO en una capa intermedia.

De la misma forma podemos observar que en la figura 2.4.2 hay un solapamiento entre las bandas lo que nos indica que tiene comportamiento más metálico, donde los orbitales que más contribuyen son los orbitales  $5d$  del átomo de Cerio y los orbitales  $2p$  del átomo de Oxígeno, donde presenta simetría para el spin up y el spin down lo cual indica que no tiene propiedades magnéticas.

Posteriormente, hacemos un estudio de las cargas de Lowdin para observar que ocurre en la superficie limpia y en la superficie dopada en una capa intermedia exactamente en los átomos donde vemos que cambian las longitudes de enlace en los que deseamos que absorban contaminantes en futuros estudios. En la figura 2.4.3 podemos observar los átomos a los que le medimos las cargas.

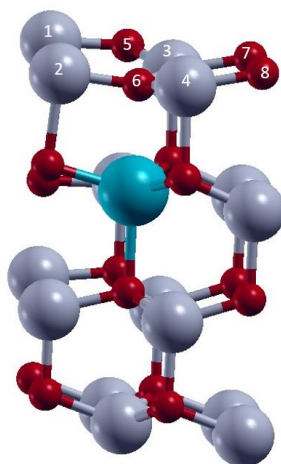


Figura 2.4.3: Cargas de Lowdin para la superficie ZnCeO en la capa superior.

En la tabla 8, se pueden observar las cargas de Lowdin para los átomos reportados.

Tabla 8. Cargas de Lowdin para la superficie ZnCeO en la capa superior.

Superficie	ZnO	ZnCeO
Átomo # 5 (O)	6,5725	6,5836
Átomo # 6 (O)	6,5725	6,6012
Átomo # 7 (O)	6,5725	6,6012
Átomo # 8 (O)	6,5725	6,6012
Átomo # 1 (Zn)	11,3342	11,3382
Átomo # 3 (Zn)	11,3342	11,3498
Átomo # 4 (Zn)	11,3342	11,3498
Carga total  e	60,2926	60,425

Podemos notar que cuando hacemos la comparación respecto a la superficie pura, en la capa intermedia todos los átomos expuestos en la superficie pierden cargas haciendo que los átomos se enlacen más, es decir, que su enlace es menor respecto a la superficie pura.

## Capítulo 3

### CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo con éxito un estudio sobre los efectos de adicionar impurezas de Ce sobre las propiedades estructurales y electrónicas de la superficie 001 de ZnO, del cual se pueden hacer las siguientes conclusiones:

Se encontró que en la superficie pura cambiaron ligeramente las longitudes de enlace, quedando expuestos oxígenos tres veces coordinados, es decir, pierde un enlace respecto al Bulk, haciendo que estos oxígenos sean más reactivos debido al enlace que pierde y, por tanto, se espera que la superficie pura sea más reactiva.

Al adicionar impurezas de Ce al ZnO, distorsiona ligeramente las longitudes de enlace, debido a la pequeña diferencia de Radio covalente que el átomo de Cerio tiene con respecto al Zinc, también se debe a que cuando se dopa en la última capa hay  $\frac{3}{4}$  oxígenos que ganan cargas con respecto a la superficie limpia, y esto nos indica que es probable que se pueden absorber contaminantes en futuros estudios.

Al tener una concentración del 6,25 % de Ce en la superficie ZnO, los orbitales que más aporte hacen a la BV son los orbitales  $3d$  de los átomos de Zinc y los orbitales  $2p$  de los átomos de O, evidentemente, en la BC se presenta un gran cambio, esto se debe al efecto que produce la impureza del átomo de Ce en la superficie ZnO, siendo así los orbitales  $5d$  del átomo de Ce el que mayor aporte hace en la BC, donde presenta simetría para el spin up y el spin down lo cual indica que no tiene propiedades magnéticas. Lo anterior, puede sugerir que probablemente el sistema  $Zn_{0,9375}Ce_{0,0625}O$  pueda absorber luz visible, lo cual podría conllevar a posibles mejoras en las propiedades fotocatalíticas del material.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tolba, M. K. (1992). Agotamiento del ozono. In *Salvemos El Planeta* (pp. 13-22).
- [2] dríguez, S. M., & Blanco, J. (1997). Procesos foto catalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en agua. In *Recursos naturales y medio ambiente en el sureste peninsular* (pp. 49-62). Instituto de Estudios Almerienses.
- [3] Campos castellanos, e. d. u. a. r. d. o. (2020). síntesis, caracterización y uso de fotocatalizadores de ZnO y mno a partir de residuos de pilas.
- [4] Herrera Ruiz, J. M. H., & José, R. E. J. (2019). Efecto del dopado con hierro a semiconductores de óxido de zinc sobre su actividad fotocatalítica para la descontaminación de agua.
- [5] Rojas Michea, C. V. (2016). Actividad fotocatalítica de nanoestructuras ZnO y ZnO: M (M: Fe, Cu, Ag).
- [6] Ochoa, D.A.;" Desarrollo de un material compósito de óxido de zinc impregnado en un soporte granular que presente actividad fotocatalítica". 2015.<https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/10364/3/CD-6163.pdf>.
- [7] Castillo Jauregui, L.A.: Efecto de la temperatura de síntesis en el tamaño y ancho de banda prohibida de nanopartículas de ZnO producidas por sol-gel (2011).
- [8] Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J.L.: ZnO–nanostructures, defects, and devices. *Materials today* 10(5), 40–48 (2007).
- [9] Mohammed H. Mohammed, Falah H. Hanoon. Zinc oxide nanosheet as a career to various anticancer drugs delivery by utilizing DFT method. Volume 77, June 2022, Pages 291-299.
- [10] Litton, C. W., Collins, T. C., Reynolds, D. C., Capper, P., Kasap, S., & Willoughby, A. *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*: Wiley
- [11] Shalaka C. Navale, V. R., I.S. Mulla. (2009). Investigations on Ru doped ZnO: Strain calculations and gas sensing study. Elsevier, 139, 466-470. Doi: 10.1016/j.snb.2009.03.068.
- [12] Cheng, C., Liu, B., Yang, H., Zhou, W., Sun, L., Chen, R., Fan, H. J. (2009). Hierarchical Assembly of ZnO Nanostructures on SnO<sub>2</sub> Backbone Nanowires: Low-Temperature Hydrothermal Preparation and Optical Properties. *ACS Nano*, 3(10), 3069- 3076.
- [13] Wang, Z. L., & Song, J. (2006). Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays (Vol. 312, pp. 242-246).
- [14] Gao, P. X., & Wang, Z. L. (2005). Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 97(4), 044304-044307.
- [15] Godlewski, M., Guziewicz, E., Kopalko, K., Luka, G., Lukasiewicz, M. I., Krajewski, T. Gieraltowska, S. Zinc oxide for electronic, photovoltaic, and optoelectronic applications. *Low Temperature Physics*, 37(3), 235-240.
- [16] Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S. Morkoc, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 041301-041103.

- [17] A. Kokalj, Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2) (2003) 155–168. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00104-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00104-6).
- [18] L. M. Aguilar Echeverría. *Materiales de tierras raras: Producción, propiedades, aplicaciones industriales y necesidad tecnológica*. 2022.
- [19] R. P. Reboredo. Las tierras raras, una pieza clave en el puzle de la energía. In *Energía y Geoestrategia 2021*, pages 309–378. Instituto Español de Estudios Estratégicos, 2021.
- [20] Reyes, Y., Durán, A., & Castro, Y. (2015). Recubrimientos vítreos de cerio para la protección activa de aleaciones de aluminio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 54(1), 28-36.
- [21] Sigüenza, M. D. P. Y. (2009). Caracterización de óxidos mixtos de ce, pr y zr con propiedades redox de interés en catálisis. Estudio del origen de las modificaciones redox producidas por envejecimiento químico-térmico (Doctoral dissertation, Universidad de Cádiz).
- [22] Sorbello, C. (2016). Diseño de óxidos mixtos Ce (IV)-Ln (III) de textura controlada y sus aplicaciones en fotoluminiscencia y catálisis heterogénea (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales).
- [23] Pepe, A., Aparicio, M., Durán, A., & Ceré, S. (2004). Recubrimientos sol gel dopados con iones Ce depositados sobre metales de aplicación industrial. *Anales CONAMET/SAM*.
- [24] Farrera, I. L. (2008). *CONDUCTORES SEMICONDUCTORES Y AISLANTES*. Universidad Autónoma. México. Recuperado de: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/\\_27503.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_27503.pdf).
- [25] C. R. Nave. *Energy Bands for Solids*. HyperPhysics (Condensed Matter)., 2010.
- [26] Jiménez, R. (2016). *Curso de Estado Sólido*. Universidad de Córdoba, Departamento de Física y Electrónica. Colombia.
- [27] Kohanoff, J. (2006). *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge university press.
- [28] Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.
- [29] David, J., Guerra, D., & Fuentealba, P. (2017). *Teoría de las funcionales de la densidad [Material del aula]*. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Departamento de Física. Santiago, Chile.
- [30] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [31] Pringborg, M. (2000). *Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids*.
- [32] Toffoli, H. (2009). *Principles of Density Functional Theory [Lecture notes]*. Middle East Technical University.
- [33] Núñez de los Reyes Wilmer, Estudio de Clústeres de Cobre ( $\text{Cu}_n\text{N} = 2 - 5$ ) como almacenadores de  $\text{CO}_2$  usando métodos de primeros principios, 2020.
- [34] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [35] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. Hashemifar, H. Rashid, and H. Akbarzadeh, *Commun. Theor. Phys.* (Beijing, China) 52, 527–533, (2009).
- [36] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev* 140, A1133, (1965).

- [37] R.O. Jones y O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [38] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [39] W. Kohn. *Electronic Structure of Matter -Wave functions and Density Functionals*. Nobel Lecture (1999).
- [40] Castaño González, E. E. (2017). Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del compuesto semiconductor GaSb dopado con Mn (Master's thesis, Universidad del Norte).
- [41] M. Fuchs, J.L.F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 65, 245212 (2002).
- [42] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [43] N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [44] D. Singh and L. Nordstrom. *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*. Springer, (2006).
- [45] Scandolo S, Giannozzi P, Cavazzoni C, de Gironcoli S, Pasquarello A, Baroni S. First-principles codes for computational crystallography in the Quantum ESPRESSO package. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 2004.
- [46] Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* 1990, 41, 7892.
- [47] Ortíz Romero, J. (2023). Efectos de impurezas de cerio sobre las propiedades estructurales y electrónicas del óxido de zinc.