



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio teórico de las propiedades electrónicas de nanoalambres
semiconductores de SiC pasivados con grupos –NH₂ y –NO₂.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

EDUARDO NOLASCO ROSARIO



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: FRANCISCO MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTINEZ**

VOCAL: **Profesor: EMMA GONZALEZ CHIMEO**

SECRETARIO: **Profesor: ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA**

1er. SUPLENTE: **Profesor: JULIO MARTIN ESPINOSA CASARES**

2° SUPLENTE: **Profesor: HECTOR DOMINGUEZ CASTRO**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA

SUSTENTANTE:

EDUARDO NOLASCO ROSARIO

Estudio teórico de las propiedades electrónicas de nanoalambres semiconductores de SiC pasivados con grupos –NH₂ y –NO₂.

Índice

1. Introducción.....	5
2. Objetivos.....	6
2.1 Objetivo General.....	6
2.2 Objetivos Específicos	6
3. Antecedentes.....	7
3.1 Nanotecnología.....	7
3.2 Nanoalambres	9
3.3 Cristales.....	13
3.4 Carburo de Silicio (SiC)	17
3.5 Teoría electrónica de bandas.....	19
3.6 Semiconductores	20
3.7 Mecánica cuántica.....	22
3.8 Teoría de los Funcionales de la Densidad.....	24
4. Metodología	32
4.1 Método de superceldas	32
4.2 Pasivación y dopaje químico	35
4.3 Propiedades con las que se realizara el análisis.....	37
4.3.1 Diagrama de bandas.....	37
4.3.2 Densidades de estados (DOS).....	38
4.3.3 Energía de Ionización.....	38
4.3.4 Afinidad Electrónica	38
4.3.5 Índices de reactividad	39
5. Resultados y análisis	42
5.2 Energía total.....	44
5.3 Energía de formación.....	46

5.4	Análisis de índices de reactividad para nw1	49
5.5	Análisis de índices de reactividad para nw2	55
5.6	Análisis de índices de reactividad para nw3	65
5.7	Gap electrónico	69
6.	Conclusiones	72
7.	Referencias	74

1. Introducción

Trabajos previos[1],[2] han reportado a los nanoalambres β -SiC como sistemas de brecha directa a diferencia del comportamiento que presenta el material en bulto. Esta característica hace de estas nanoestructuras candidatos prometedores para aplicaciones en el área de la optoelectrónica. Uno de los parámetros para medir la posible eficacia de los nanoalambres en este tipo de aplicaciones es la relativa movilidad de los electrones, dicho parámetro varía al modificar la densidad electrónica en los extremos de las bandas, de tal manera que cambios en la densidad electrónica conllevan cambios en la eficacia de la excitación electrónica y en el tiempo de duración de dicha excitación. En este trabajo se propone modificar las propiedades electrónicas de nanoalambres de β -SiC al doparlos con grupos donadores y/o aceptores de densidad electrónica, provocando cambios tanto en la población electrónica como en la forma de los extremos de las bandas lo que podría representar una mejoría en la conducción electrónica. De esta manera, el proyecto pretende contribuir con el conocimiento de las propiedades electrónicas de nanoalambres de carburo de silicio para su posible aplicación tecnológica.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Llevar a cabo el modelado de nanoalambres de β -SiC y estudiar las propiedades electrónicas, estructurales y energéticas de los mismos.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudiar los efectos energéticos, estructurales y de estructura electrónica debido a la presencia de grupos donadores de electrones ($-\text{NH}_2$) en la superficie de nanoalambres de β -SiC.
- Estudiar los efectos energéticos, estructurales y de estructura electrónica debido a la presencia de grupos aceptores de electrones ($-\text{NO}_2$) en la superficie de nanoalambres de β -SiC.
- Estudiar los efectos energéticos, estructurales y de estructura electrónica debido a la presencia de ambos grupos: donadores ($-\text{NH}_2$) y aceptores de electrones ($-\text{NO}_2$) en la superficie de nanoalambres de β -SiC.

3. Antecedentes

3.1 Nanotecnología

Cuando en 1959 Richard Feynman consideró la posibilidad de manipular átomos individuales de manera directa[3] para la construcción de diminutas herramientas nadie se imaginó lo que esta idea traería como consecuencia algunos años después con la aplicación de sus ideas.

En 1974 el profesor Norio Taniguchi inventó el termino *nanotecnología*, pero fue en 1986 gracias a una publicación de Eric Drexler[4] que la comunidad científica, inspirada en la posibilidad de poder desarrollar dispositivos de escala cada vez más reducida y con una exactitud atómica, inició el estudio y desarrollo de esta área científica.

De acuerdo a *National Nanotechnology Initiative* (NNI)[5], la nanotecnología es ciencia, ingeniería y tecnología aplicada a escala nanométrica, que es alrededor de 1 a 100 nanómetros

A estas escalas, la materia presenta fenómenos cuánticos que difieren de los efectos de los materiales a escala macroscópica. Es por esta razón que la nanotecnología, además de ser un logro tecnológico, pasó a ser un área de investigación ya que se necesita de un mayor desarrollo científico para poder comprender estas propiedades que hacen a los nanomateriales poseedores de características que los hacen únicos.

En los últimos años, una de las tendencias más marcadas en el desarrollo tecnológico, en especial en el campo de los dispositivos electrónicos, es la miniaturización, cuyo objetivo es tener dispositivos cada vez más pequeños y eficientes[6], esta tendencia se puede ver en la ley de Moore, llamada así en honor a George Moore quien fue de los primeros en observar esta transformación, la cual establece que el número de transistores en circuitos integrados aumenta aproximadamente el doble cada dos años[7], en la gráfica mostrada en la figura 1, puede apreciarse que en 2011, cuarenta años después del desarrollo del primer

microprocesador, la nanotecnología ha evolucionado hasta lograr el diseño de un procesador de seis núcleos. A la fecha, ya se ha logrado diseñar procesadores de hasta 12 núcleos, cuyo rendimiento es cada vez más asombroso.

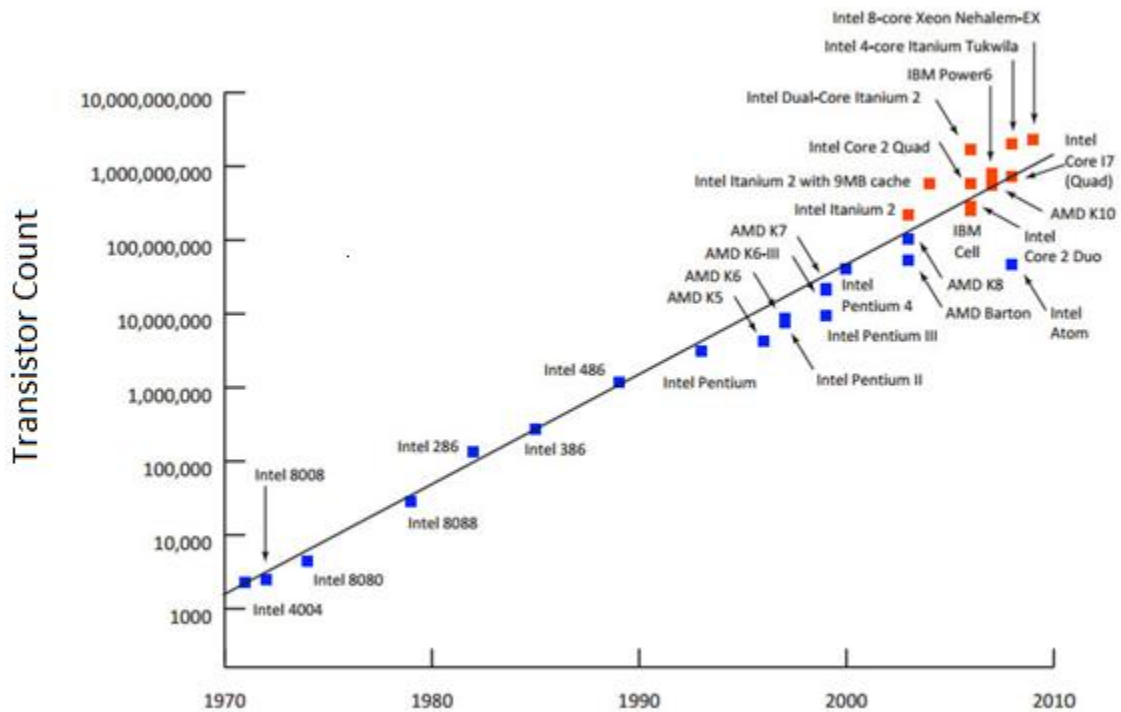


Fig. 1 Gráfico ejemplificando la ley de Moore.

Las aplicaciones de la nanotecnología están presentes en nuestra vida cotidiana, en usos tan variados como la microelectrónica o la medicina. Desde los microprocesadores de las computadoras, que están conformados por millones de diminutos dispositivos semiconductores, hechos a base de silicio o las pantallas táctiles de los teléfonos celulares de hoy en día, que tiene una película delgada de óxido de indio y estaño (ITO, en inglés)[\[8\]](#) la cual actúa como conductora de la señal eléctrica que emite nuestro cuerpo al tocar la pantalla del celular, hasta su uso médico como agentes en quimioterapia para suministrar de manera más específica el medicamento a las células cancerígenas[\[9\]](#).

Aunque la nanotecnología ofrece muchas oportunidades de aplicaciones para hacer nuestra vida más cómoda también presenta ciertos problemas, ya que

existen productos que cuentan con este tipo de tecnología y que al no ser tratados una vez que se desechan pueden causar daños a la salud o al ambiente. Es por esta razón que se necesita estudiar a estos materiales desde diferentes ángulos, no sólo cuando estén funcionando sino aún después de haber cumplido su ciclo de vida útil.

3.2 Nanoalambres

Como ya se mencionó, estos sistemas presentan propiedades sustancialmente diferentes a aquellas de materiales a escala macroscópica, este efecto se debe a un fenómeno conocido como confinamiento cuántico, que se presenta cuando los electrones de un material están confinados en una región del espacio muy reducida. Cuando las dimensiones de los materiales se reducen, los electrones se encuentran cada vez más localizados, hasta llegar a restringir su movimiento en ciertas direcciones, a esta escala la Mecánica Clásica no puede describir adecuadamente a estos sistemas, por lo que se tiene que recurrir a la Mecánica Cuántica. Es gracias a este comportamiento cuántico que las propiedades de los sistemas a escala nanométrica, tales como la conductividad eléctrica, difieren drásticamente de las de los materiales en bulto.

En estas escalas la dimensión tiene un papel importante ya que es una forma de poder clasificar los diferentes tipos de materiales. Hay estructuras a las que se les considera de dimensión cero (0-D), como es el caso de los puntos cuánticos (quantum dots en inglés)[\[10\]](#), que son nanocristales con tamaños que van desde decenas hasta cientos de átomos.

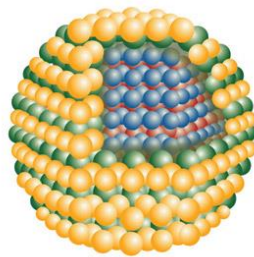


Fig. 2 Representación esquemática de un punto cuántico.

Las nanoestructuras unidimensionales (1-D) son arreglo de átomos que crecen en una sola dirección, ejemplos de estas son los nanotubos (nanotubes), nanoalambres (nanowires) o los nanocinturones (nanobelts)[\[11\]](#).

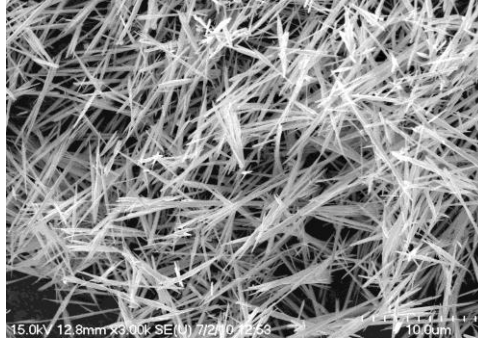


Fig. 3 Nanoalambres de titanato de plomo (Harp Engineering).

Las estructuras bidimensionales (2-D) pueden ser una sola superficie o un conjunto de superficies de capas de átomos que tienen desde uno hasta varios átomos de grosor[\[12\]](#), ejemplos de estos materiales son los pozos cuánticos (quantum wells).

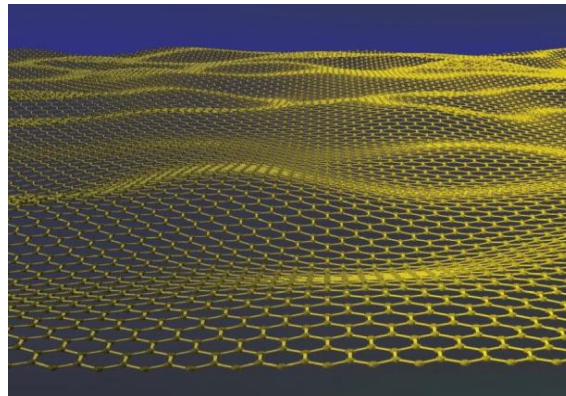


Fig. 4 Representación de una superficie de grafeno.

Finalmente se consideran como estructuras tridimensionales (3-D) a las estructuras que presentan un arreglo periódico en todas las direcciones de crecimiento, tales como los cristales, en este tipo de arreglo, al tener mayores dimensiones que las demás, el comportamiento cuántico desaparece.

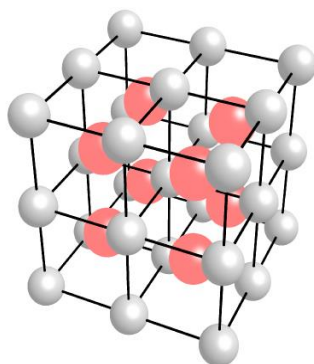


Fig. 5 Representación de una estructura cristalina.

Desde los primeros reportes de la síntesis de nanotubos de carbono[13], las estructuras unidimensionales han recibido especial interés ya que representan un buen sistema para investigar el transporte electrónico y propiedades mecánicas a escala nanométrica, además, se espera que jueguen un papel importante en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y electroquímicos[14]. Dentro de las estructuras unidimensionales los ejemplos más conocidos son los nanoalambres y los nanotubos. A diferencia de los nanoalambres, los nanotubos presentan una sección vacía en su interior, los de carbono generalmente están hechos de capas de grafeno que están unidas en los extremos para darle forma cilíndrica al material, éstos tienen como desventaja que sus propiedades electrónicas dependen de la orientación en que los átomos de carbono están enlazados, lo cual es un parámetro difícil de controlar. Estas dificultades han hecho que se lleve a cabo mayor investigación en otro tipo de estructuras, tales como los nanoalambres[15].

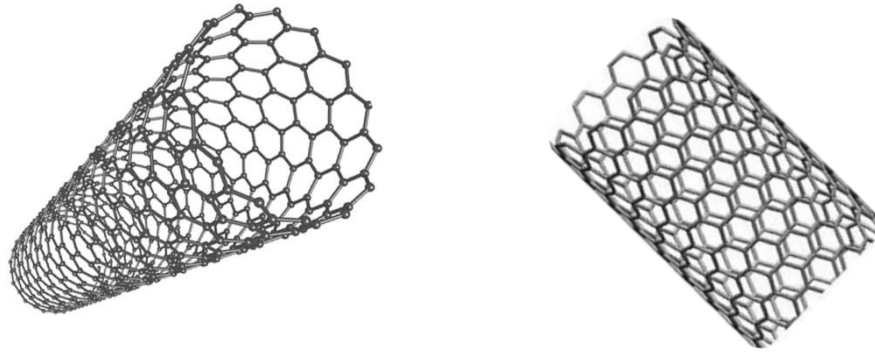


Fig. 6 Nanotubos de carbono desde diferentes perspectivas.

Los nanoalambres son estructuras cuyo diámetro es del orden de nanómetros (10^{-9} metros), y cuyo largo puede variar desde algunos nanómetros hasta alcanzar longitudes en las que su relación longitud/diámetro llegue a ser mayor a 1000[16]. Debido a esta característica, la superficie de los nanoalambres tiene un papel crucial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas. Uno de los problemas que presenta el trabajar con nanoalambres es precisamente controlar un fenómeno conocido como reconstrucción superficial, que se explicará a continuación. En la superficie de los nanoalambres los átomos no presentan el mismo número de coordinación que los átomos en el centro. Al tener electrones sin compartir, la nanoestructura presenta una gran reactividad química en su superficie, estos electrones no compartidos son conocidos en inglés como *dangling bonds*, término que algunas veces es traducido como “enlaces sueltos” la presencia de los mismos ocasiona el mencionado fenómeno de reconstrucción superficial. Esto sucede de manera natural en el transcurso de la síntesis experimental y es difícil de controlar, el fenómeno está guiado por el tipo de átomos que estén disponibles, comúnmente oxígeno y gases precursores en la formación del nanoalambre. En el área del modelado computacional de nanoalambres, para evitar la reconstrucción se recurre a un método conocido como pasivación química, el cual consiste en aparear a los electrones libres superficiales agregando átomos o grupos de átomos, una vez formados estos nuevos enlaces, se obtiene una estructura químicamente estable.

3.3 Cristales

Un cristal es un sólido cuya estructura atómica tiene un arreglo periódico en todas direcciones. Matemáticamente este arreglo se define por tres vectores primitivos de traslación \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 de tal manera que el arreglo de los átomos de un cristal sea el mismo visto desde el punto \mathbf{r} que del punto \mathbf{r}' trasladado un número entero u_1 , u_2 , u_3 de los vectores de traslación[36].

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$$

Ec. 1 Expresión matemática de una estructura cristalina.

El conjunto de los puntos \mathbf{r}' determinados por la ecuación 1 definen una red cristalina. Al paralelepípedo de menor volumen que se puede formar con los vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 se le llama celda unitaria, esta es la base a partir de la cual se forma la estructura cristalina. Un punto de red puede representar un átomo o una molécula. Si la celda unitaria es un paralelepípedo en donde en cada uno de los ocho vértices hay un punto de red, cada celda comparte ese punto con otras ocho celdas, el número de puntos de red totales para esa celda unitaria es $8 * 1/8 = 1$.

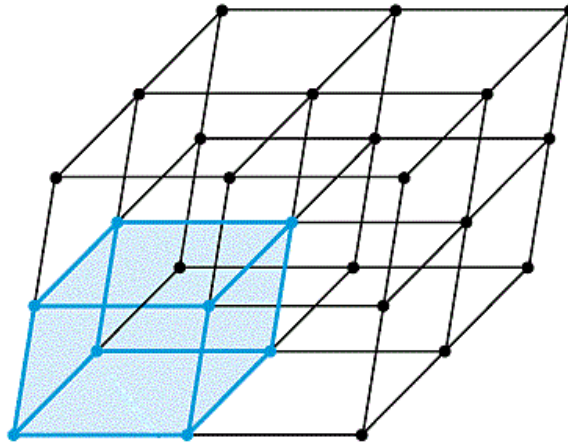


Fig. 7 Proyección de una red cristalina con celda unitaria.

La celda unitaria de la red cúbica simple está conformada por un solo punto de red, el cual es compartido por 8 celdas adyacentes. Situando el origen de las

coordenadas en una de las esquinas de la celda, las direcciones de sus vectores primitivos están dadas por:

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$$

$$\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\mathbf{a}_3 = a\hat{z}$$

Ec. 2 Vectores primitivos de una celda cúbica simple.

La celda unitaria de la red cúbica centrada en las caras (face centered cubic, fcc) es una celda en comparte 8 puntos en cada esquina y 6 puntos en cada centro de las caras que son compartidos por dos celdas cada uno lo que da un total de $(8 \cdot 1/8) + (6 \cdot 1/2) = 4$ puntos de red. Las coordenadas de sus vectores primitivos son:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z})$$

Ec. 3 Vectores primitivos de una celda cúbica centrada en las caras.

Un cristal se puede representar como un conjunto de planos equidistantes y paralelos que pasen por los puntos de red de la celda unitaria, a los cuales se les llama planos de red. Miller propuso un método para indicar los planos de un cristal por medio de los índices $(h k l)$, llamados índices de Miller. Para determinar los índices de Miller de una estructura cristalina se siguen los siguientes pasos:

- Dados los puntos de red que forman el plano, se encuentra la intersección entre este último y los ejes en términos de los vectores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$.
- Se toma el recíproco de estos números y se multiplican por un mínimo entero tal que el resultado sea una sucesión de números enteros $(h k l)$.

Por ejemplo, para un plano que intercepta a los ejes en los puntos (4,1,2), su recíprocos son $\frac{1}{4}$, 1, $\frac{1}{2}$, en este caso el mínimo entero por el que se tiene que multiplicar para que sean números enteros es 4, de tal manera que $4 * \frac{1}{4} = 1$, $4 * 1 = 4$, $4 * \frac{1}{2} = 2$, por lo que los índices de Miller para esta estructura cristalina serían (1 4 2). Si el plano cortara en el lado negativo de los ejes, al índice se le pone un signo menos; si en el ejemplo el plano hubiera interceptado en los puntos (4,-1,2) los índices de Miller serian (1 -4 2). Para expresar la dirección de crecimiento de una cristalina cúbica se utilizan los mismos índices de Miller sólo que esta vez se encierran en corchetes. En el ejemplo anterior, la dirección del cristal es [1 4 2].

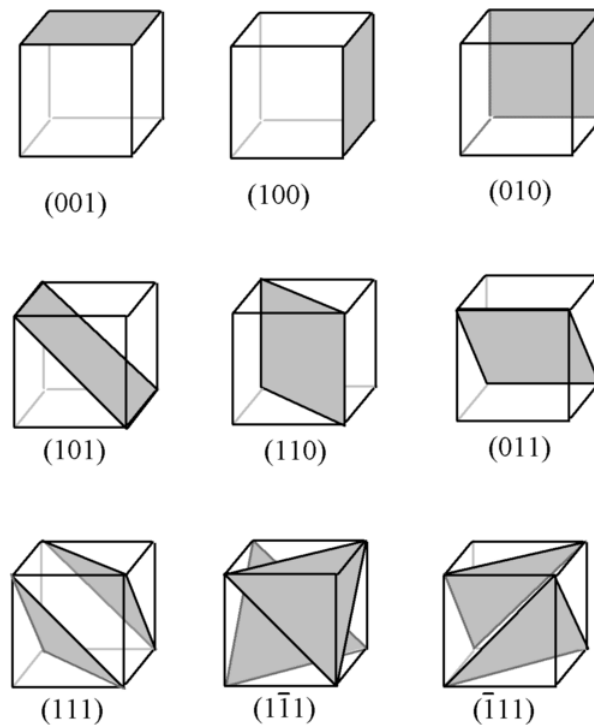


Fig. 8 Algunos planos cristalinos con los índices de Miller.

Un cristal es invariante ante cualquier traslación de la forma descrita por la ec. 10. Cualquier propiedad física del cristal, tales como la concentración de carga o la densidad electrónica es invariante bajo esa misma traslación. Debido a la periodicidad de ciertas propiedades en el cristal se puede realizar un análisis de Fourier para la misma. Por medio de este análisis se obtienen puntos de red en el espacio de Fourier también llamado red recíproca del cristal. Esta no es una red

física dentro del cristal sino una abstracción matemática que permite describir con mayor facilidad las propiedades periódicas del cristal. Para poder describir la red recíproca se necesita, al igual que la red cristalina, un conjunto de vectores en el espacio recíproco.

La construcción de los vectores primitivos de la red recíproca \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 se construyen a partir de los vectores primitivos de la red cristalina \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 de la siguiente manera:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

Ec. 4 Expresiones para la obtención de los vectores primitivos de la red recíproca.

Cada vector de la ec. 11 es ortogonal a dos ejes de la red cristalina, por lo que \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 tienen la propiedad:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Ec. 5 Ortogonalidad entre los vectores primitivos.

Donde $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ o $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$.

Por lo tanto, la red recíproca se construye a partir de un conjunto de vectores de la forma:

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$$

Ec. 6 Vectores de la celda recíproca.

Si los vectores de la red cristalina tienen dimensiones de [longitud], los vectores en la red recíproca tienen dimensiones de [1/longitud]

La primera zona de Brillouin es un tipo de celda primitiva en el espacio recíproco y se obtiene de la siguiente manera:

1. Dado un punto de la red recíproca se trazan vectores hasta los puntos vecinos de la misma red.

2. Se dibujan las mediatrices de cada uno de los vectores trazados en el punto anterior.
3. El volumen más pequeño delimitado por estas líneas es la primera zona de Brillouin.

La segunda zona de Brillouin se construye de la misma forma que la primera con la exclusión de la primera zona. Este proceso se repite en la construcción de las demás zonas. El equivalente a la zona de Brillouin en la red cristalina es el espacio conocido como celda de Wigner-Seitz.

3.4 Carburo de Silicio (SiC)

El carburo de silicio (SiC), también llamado carborundo, es un compuesto cristalino cuya estructura química corresponde a un agregado de átomos de silicio enlazados a átomos de carbono de forma periódica.

Debido a la dificultad de encontrar estructuras de SiC de manera natural, se ha reportado su aparición en meteoritos [17], toda su producción se lleva a cabo de manera artificial. Su síntesis se acredita a Goodrich Acheson quien en 1890 calentó una arcilla de silicato de aluminio y carbón por medio del paso de una corriente eléctrica[18].

En los últimos años el estudio de las propiedades del carburo de silicio (SiC) ha tenido un gran auge debido a sus extraordinarias propiedades físicas. Debido a su dureza, resistencia a la oxidación y corrosión y a su baja densidad el SiC tiene un gran potencial en aplicaciones industriales y medicas; entre las cuales se ha usado como medio de refuerzo en matrices de cerámica de vidrio[19], como materiales con biocompatibilidad para producir implantes ortopédicos o dentales[20], o como detector de gases[21].

Sin embargo, el SiC en forma de nanoalambres es el material que ha recibido una mayor atención. En particular, las propiedades electrónicas que presenta hacen posible su uso en una enorme gama de aplicaciones; por ejemplo, como

sensores biológicos[22], así como también en dispositivos fotovoltaicos[23], instrumentos que convierten la radiación solar en electricidad, las celdas solares son un ejemplo de este tipo de sistemas que tienen un gran impacto social y ambiental ya que presentan una alternativa al uso de combustibles fósiles.

El SiC es un compuesto que presenta polimorfismo, una propiedad de los cristales debido a la cual un material puede presentar diferentes arreglos atómicos en su estructura cristalina. Se han reportado más de 250 diferentes politipos de carburo de silicio[24]. De entre todas estas diferentes estructuras se ha puesto especial atención a dos de ellas; el politipo alfa (α -SiC, 6H-SiC) con una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita que se describe como una estructura hexagonal de aniones con la mitad de cationes ubicados en los huecos tetraédricos de la estructura cuya estequiometría es de 1:1 y la coordinación de los cationes y aniones es tetraédrica, y la estructura tipo beta (β -SiC, 3C-SiC), que corresponde a un arreglo cristalino cúbico tipo blenda de zinc, en el cual se presenta un empaquetamiento compacto de aniones con la mitad de los huecos tetraédricos ocupados por cationes, es una estructura con estequiometría 1:1 cuya coordinación es tetraédrica. Estos politipos han recibido más atención por las propiedades eléctricas y mecánicas que presentan[25][26], sin embargo, últimamente el politipo β -SiC ha recibido más interés debido a su mayor movilidad electrónica respecto a la estructura α -SiC [27][28]. Por esta razón se decidió trabajar con esta estructura.

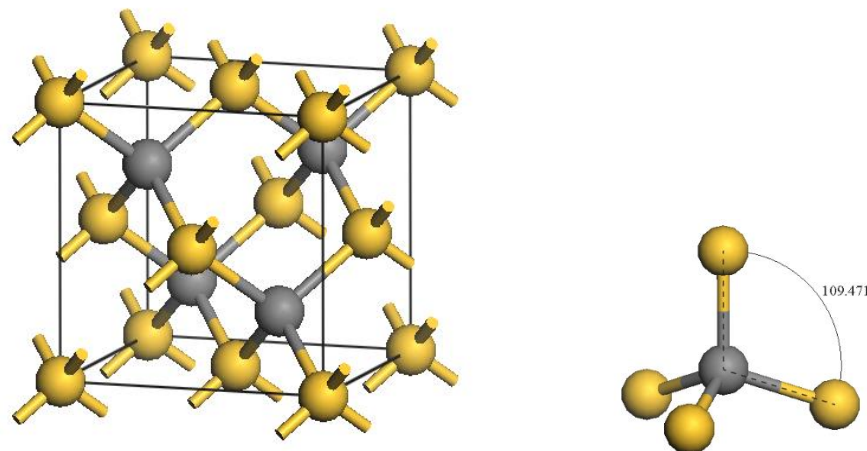


Fig. 8 a) Celda unitaria y **b)** ángulo de enlace del β -SiC.

En esta estructura los átomos de carbono y de silicio presentan una hibridación tipo sp^3 , sus enlaces forman un ángulo de 109.5° , esto quiere decir que presenta la misma estructura cristalográfica que el diamante, de ahí la dureza de este material.

3.5 Teoría electrónica de bandas

El comportamiento electrónico de los sólidos se puede explicar con la teoría electrónica de bandas. Esta teoría es análoga a la teoría de orbitales moleculares.

Dentro de un sólido los electrones de cada uno de los átomos ocupan orbitales atómicos los cuales forman estados cuantizados de energía. En un agregado de átomos cada uno contribuye con sus estados energéticos, conforme más átomos se agreguen al sistema sus orbitales atómicos se combinan para formar orbitales moleculares, los cuales generan una mayor densidad de estados energéticos. En un sólido es tanta la cantidad de átomos juntos que los estados de energía de cada uno están tan cercanos que se hace un estado continuo de energía, a estos continuos se les llama bandas.

Es en estas bandas donde se localizan los electrones, los cuales obedecen el principio de exclusión de Pauli, que establece que dos electrones no pueden tener el mismo estado cuántico; los electrones ocupando estas bandas desde el estado de menor energía hasta llegar a una última banda con el mayor nivel de energía, llamada banda de valencia. Al avanzar en la escala energética se presenta una brecha de energía prohibida (band gap), cuya magnitud dependerá de la naturaleza intrínseca del enlace que se lleve a cabo entre los átomos. Posteriormente se encuentra el primer estado desocupado con la mínima energía, a esta banda se le llama banda de conducción. Para que un material presente propiedades de conducción eléctrica, al menos a un electrón de la banda de valencia se le debe suministrar energía, ya sea térmica o por medio de un potencial eléctrico externo, igual o mayor a la energía de la brecha de energía prohibida para que éste pueda pasar a la banda de conducción.

3.6 Semiconductores

De acuerdo a su conductividad eléctrica un material se puede clasificar como aislante, semiconductor o conductor. Esta conductividad se puede explicar de acuerdo a la teoría de bandas.

Un aislante es un material en cuyo interior la carga eléctrica no puede fluir libremente, por lo que el transporte de carga es muy difícil de realizarse. La diferencia de energía entre la banda de valencia y el extremo de la banda de conducción en estos materiales es demasiado grande, comúnmente, mayor a 7 eV, esto impide que el electrón, aun aplicándole energía pase del estado basal al primer estado excitado. Como ejemplos de aislantes se tiene al vidrio, el papel o el aire. Su principal aplicación es como protección, ya que a los cables se les pone una capa de estos materiales para aislar del exterior la corriente eléctrica que llevan por dentro.

Un material conductor es aquel que tiene una estructura electrónica de tal manera que la nube de electrones se puede mover fácilmente, lo cual lleva a la transferencia de carga eléctrica, sin embargo, algunas veces la carga puede ser transportada por iones positivos. En estos materiales las bandas de valencia y la de conducción están tan cerca que no se necesita mucha energía para mover al electrón de un nivel energético a otro. Los metales presentan este comportamiento, uno de sus principales usos es como material de elaboración de cables eléctricos, como es el caso del cobre o del oro.

Un semiconductor se caracteriza por tener una conductividad intermedia entre un aislante y un conductor. El ancho de su banda de energía prohibida es mayor que el de un conductor pero menor que el de un aislante. Una de las características más importantes de los semiconductores es que modificando su estructura (por medio de dopaje o inclusión de otros átomos en su estructura interna) se puede alterar la brecha de energía prohibida (semiconductores extrínsecos), generalmente reduciéndola, esto se logra al aumentar el número de electrones que pueden conducir (semiconductor tipo n) los cuales crean posibles estados

energéticos cerca de la banda de conducción o causando un defecto de carga (semiconductor tipo p) que agrega estados cerca de la banda de valencia. Es gracias a esta manipulación de los estados de energía que los semiconductores tienen mayor interés por las posibles aplicaciones tecnológicas que presentan.

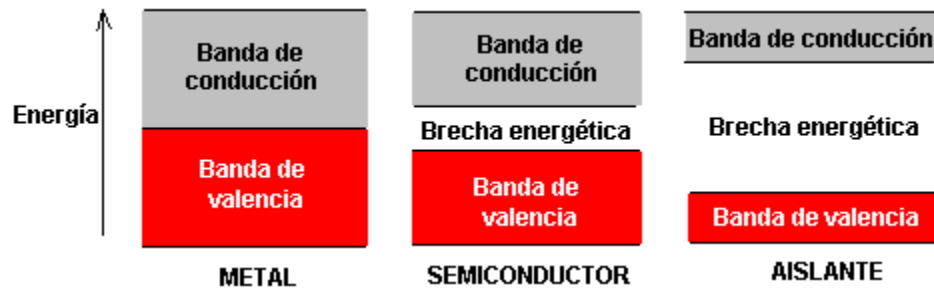


Fig. 9 Esquema de los diagramas de bandas de un metal, semiconductor y aislante respectivamente.

Los materiales a partir de los cuales están hechos los semiconductores son diferentes a aquellos de los conductores; los elementos más usados para su fabricación son el silicio y el germanio, compuestos como arseniuro de galio o el carburo de silicio, óxidos como el óxido de indio y estaño o semiconductores orgánicos que son usados en los OLED (Organic Light-Emitting Diode) como los polímeros poli-fenilenos-vinilenos[29].

Los semiconductores son la base de la electrónica moderna ya que debido a su gran riqueza en propiedades, es posible modificar sus propiedades de conducción. Se pueden fabricar dispositivos que puedan amplificar, cambiar o convertir la energía eléctrica.

3.7 Mecánica cuántica

La mecánica cuántica es el área de la ciencia que estudia los fenómenos físicos a escalas nanoscópicas, en dicha escala los cambios en las propiedades de la materia cambian, la cuantización es un fenómeno mucho más evidente para las nanoestructuras que para materiales convencionales. El ejemplo más claro es el de la energía; a escalas macroscópicas, en teoría, un cuerpo podría tener cualquier cantidad de energía, sin embargo en el mundo cuántico, este comportamiento no existe, a esta escala, la materia sólo puede tener cierto valor de energía, lo que quiere decir que la energía está cuantizada.

Para un sistema cuántico (átomos, moléculas) la descripción de sus estados está dada por la ecuación de Schrödinger. Las partículas presentan un comportamiento ondulatorio porque la ecuación de Schrödinger, es un tipo de ecuación de onda. Esta ecuación es el pilar de la Mecánica Cuántica, así como las ecuaciones de Newton son el pilar de la Mecánica Clásica[30].

$$\left[V(r, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t)$$

Ec. 7 Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

En la ecuación 7 el operador entre corchetes es el Hamiltoniano (\hat{H}) del sistema, el cual describe la energía total; donde $V(r, t)$ representa la energía potencial y el laplaciano ∇^2 está asociado a la energía cinética. Por lo que la ecuación 7 se puede escribir de la forma

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

Ec. 8 Ecuación de Schrödinger.

Las soluciones de la ecuación 8 son las funciones de onda del sistema.

Debido a lo complejo que resulta resolver esta ecuación, sólo hay unos pocos sistemas en los que se puede llegar a una solución exacta, uno de ellos es el problema de la partícula en una caja de potencial unidimensional. Este problema

describe una partícula en movimiento en un espacio reducido rodeado por barreras de potencial, en escala nanométrica esta partícula sólo puede ocupar ciertos niveles de energía que están dados por la siguiente expresión:

$$E(n) = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Ec. 9 Energía para una partícula en una caja de potencial unidimensional.

En la expresión 9 n representa el número cuántico principal, h es la constante de Planck, m es la masa de la partícula y L es la longitud del espacio en donde se mueve. A partir de esta ecuación se puede apreciar que entre menor sea el espacio L en donde se localice esta partícula, mayor será la diferencia de energía entre los diferentes niveles energéticos. Así, a escala nanométrica la diferencia energética de los diferentes niveles es mayor que a escala macroscópica, dicho comportamiento representa la cuantización de la energía.

Debido a su simplicidad, este modelo es útil para hacer aproximaciones de sistemas físicos donde una partícula esté confinada en una región de espacio reducida entre barreras de energía potencial, tal es el caso de los nanoalambres en donde los electrones de la superficie están confinados a una región espacial muy reducida.

Como ya se mencionó, la ecuación de Schrödinger se puede resolver analíticamente para ciertos sistemas de una sola partícula (en el átomo de hidrógeno se hace una aproximación en la cual se considera al núcleo fijo y sólo se toma al electrón teniendo presente el potencial originado por el protón, por lo que el problema se simplifica a tener un sistema de una sola partícula), sin embargo, cuando se tienen sistemas con dos o más partículas ya no es posible resolver la ecuación de manera analítica por lo que se recurren a aproximaciones, al planteamiento de la ecuación de Schrödinger para sistemas con más de un electrón se le denomina problema de muchos cuerpos.

3.8 Teoría de los Funcionales de la Densidad

El átomo de hidrógeno es un sistema de dos cuerpos, el cual se puede resolver usando el método descrito en la sección anterior. Sin embargo, este procedimiento no es útil para tratar moléculas, sistemas donde se tienen más de dos partículas. Una de las primeras aproximaciones para el estudio de moléculas es la aproximación de Born-Oppenheimer.

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en ubicar a los núcleos como puntos fijos, esto debido a que son más masivos que los electrones y como consecuencia se mueven a una menor velocidad. Con esta consideración es posible reescribir la ecuación de Schrödinger separando el movimiento nuclear de la descripción del movimiento electrónico[31].

Para una molécula, el Hamiltoniano tiene la forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Ec. 10 Hamiltoniano molecular.

Donde α, β representan a los núcleos y i, j representan a los electrones. El primer término del Hamiltoniano describe la energía cinética de los núcleos. El segundo término es el operador de la energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de repulsión de los núcleos α y β con números atómicos Z_{α} y Z_{β} los cuales se encuentran separados una distancia $r_{\alpha\beta}$. El cuarto término describe la atracción entre los electrones y los núcleos, siendo $r_{i\alpha}$ la distancia del electrón i al núcleo α . El último término es la energía de repulsión de los electrones i y j que se encuentra a una distancia r_{ij} . Como se puede observar la ecuación de Schrödinger para una molécula es suficientemente complicada y no puede resolverse analíticamente. Al usar la aproximación de Born-Oppenheimer para separar el movimiento nuclear del electrónico, se puede omitir el término cinético de los núcleos de la ecuación 10 con lo cual la ecuación 8 queda de la forma:

$$(\hat{H}_{el} + V_N)\psi = U\psi$$

Ec. 11 Energía electrónica.

Donde el nuevo Hamiltoniano es:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Ec. 12 Hamiltoniano electrónico.

El término de repulsión nuclear está dado por:

$$V_N = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

Ec. 13 Término de repulsión nuclear.

El término U de la ecuación 11 es la energía electrónica que incluye la repulsión nuclear. Las posibles combinaciones de arreglos nucleares son infinitas, sin embargo, para cada arreglo molecular se puede resolver la ecuación 11 para obtener la energía electrónica. De esta manera las únicas variables de esta ecuación son las posiciones de los electrones del sistema ya que el término V_N es constante para cierta configuración nuclear.

En 1964, Hohenberg y Kohn probaron que la función de la densidad electrónica ρ_0 de un sistema en estado basal es una característica suficiente para describir al sistema. Por lo que se puede decir que la energía del estado basal del sistema se puede escribir como función de ρ_0 [32]. Este es la metodología en la que se basa la Teoría de los Funcionales de la densidad (DFT).

$$E_0 = E_0[\rho_0]$$

Ec. 14 Relación del funcional de la densidad electrónica con la energía.

Esta teoría representa una alternativa para trabajar con átomos, moléculas y sólidos, en donde la cantidad central es la densidad electrónica y no la función de

onda como tal. Tomando en cuenta las diversas interacciones electrónicas y nucleares se obtiene una nueva expresión para la energía de forma:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]$$

Ec. 15 Expresión para la energía del estado basal.

En la expresión 15 todos los términos de la energía son dependientes de la densidad electrónica. E_v es la energía que depende del potencial externo, el término de la energía cinética electrónica es $T[\rho_0]$, las interacciones de todos los electrones con todos los núcleos está representado por $V_{ne}[\rho_0]$, el potencial debido a la repulsión electrostática está dado por $V_{ee}[\rho_0]$.

Una de las desventajas de que no resuelve los teoremas de Hohenberg y Kohn es que se desconoce una forma sistemática para obtener ρ_0 sin tener que utilizar la función de onda, por lo que se hace necesario recurrir a distintas aproximaciones. Para resolver este problema Kohn y Sham propusieron un método para calcular la densidad ρ_0 y a partir de ella encontrar la energía E_0 . La ecuación de Kohn-Sham es la alternativa a la ecuación de Schrödinger para un sistema ficticio de electrones que no interactúan pero que cumplen con tener exactamente la misma densidad electrónica del sistema real de electrones interactuantes[33]. Las diferencias entre el sistema real y este nuevo sistema se definen como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$$

Ec. 16 Diferencia de la energía cinética.

$T_s[\rho]$ es la energía cinética de los electrones no interactuantes con densidad electrónica igual al del sistema real. También se define una diferencia de la energía potencial electrónica como:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$$

Ec. 17 Diferencia de la energía potencial electrónica.

La cantidad que involucra la doble integral es la expresión clásica de la repulsión electrostática de los electrones. Tomando en cuenta la ecuación 16 y la ecuación 17 se puede reescribir la expresión 15 de manera:

$$E_v[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + \Delta T[\rho] + T_s[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$$

Ec. 18 Energía del sistema Kohn-Sham.

En esta ecuación los términos $\Delta T[\rho]$ y $\Delta V_{ee}[\rho]$ no se conocen. A partir de estas cantidades desconocidas se define el funcional de energía de intercambio y correlación:

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Ec. 19 Funcional de energía de intercambio y correlación.

La energía de intercambio relaciona el efecto de las partículas cuánticas idénticas que son sometidas a un intercambio de simetría, lo que quiere decir que cuando dos partículas son intercambiadas su función de onda puede permanecer igual (simetría) o cambiar de signo (antisimetría). El término de correlación toma en cuenta que los electrones tienen interacciones instantáneas entre ellos mismos ya que tienden a repelerse, lo que origina la correlación entre estos. De esta manera se vuelve a reescribir la ecuación 15 de la forma:

$$E_v[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]$$

Ec. 20 Expresión para la energía.

Los tres primeros términos de la expresión 20 se pueden evaluar a partir de la densidad electrónica. Sin embargo, se vuelve a presentar una nueva dificultad en este método, el término de $E_{XC}[\rho]$ no es conocido por lo que para determinarla se debe recurrir a aproximaciones que a continuación se analizan[34].

La aproximación de la densidad local (LDA) considera un gas de electrones homogéneo, eléctricamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de

electrones no interactuantes en donde se usa el potencial evaluado en la densidad local sin tomar en cuenta la densidad electrónica del resto del sistema. Hohenberg y Kohn demostraron que si la densidad ρ varía de manera lenta con la posición, el término $E_{XC}[\rho]$ está dado por la expresión:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho] dr$$

Ec. 21 Energía de intercambio y correlación para LDA.

El término $\varepsilon_{XC}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación para un electron del gas hipotético que se puede expresar como la suma de la energía de intercambio y la de correlación:

$$\varepsilon_{XC}[\rho] = \varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho]$$

Ec. 22 Energía de intercambio y correlación para un electrón.

El término de la energía de intercambio está definido como:

$$\varepsilon_X[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3}$$

Ec. 23 Energía de intercambio.

El término $\varepsilon_C[\rho]$ ha sido calculado numéricamente y se han reportado los resultados. De esta manera, se puede encontrar $E_{XC}[\rho]$ y resolver la ecuación 20. Esta aproximación es utilizada en sistema de capa cerrada, moléculas en donde todos los electrones de valencia están apareados.

La aproximación local de la densidad de espín (LSD), a diferencia de LDA, considera sistemas donde no todos los electrones de la capa de valencia están apareados (sistemas de capa abierta) por lo que se tiene que considerar la densidad electrónica $\rho^\alpha(r)$ generada por los electrones con espín α y $\rho^\beta(r)$ debido a los electrones de espín β . Con esto se define a E_{XC} como:

$$E_{XC}^{LSD} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$$

Ec. 24 Energía de intercambio y correlación para LSD.

Los cálculos se realizan de manera similar que para LDA separando los espines.

Las aproximaciones LSD y LDA consideran el gas de electrones homogéneo, sin embargo, en la realidad la densidad electrónica de una molécula no es homogénea debido a los diferentes tipos de enlaces químicos existentes, a la electronegatividad de los átomos, entre otros aspectos, por lo que se tiene que tomar en cuenta la variación de la densidad electrónica con la posición, esto se logra considerando el gradiente de la densidad electrónica y de espín por lo que a este nuevo método se le conoce como aproximación de gradiente generalizado (GGA).

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) dr$$

Ec. 25 Energía de intercambio y correlación para GGA.

Donde f es una función de la densidad de espín y sus gradientes. Al igual que en los otros casos, E_{XC}^{GGA} se divide en las partes de intercambio y de correlación de la forma siguiente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

Ec. 26 Contribuciones de la energía de intercambio y de correlación.

Haciendo consideraciones teóricas así como también tomando en cuenta parámetros empíricos se han desarrollado varias aproximaciones a estos funcionales. Un caso especial es combinar la parte de un funcional de correlación con el funcional de intercambio, a estos funcionales se les llama funcionales híbridos.

Se han desarrollado diferentes funcionales que son de la forma GGA como el BLYP, que es una combinación del funcional de intercambio de Becke del año 1988 (B88) con el de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP) de ese mismo año.

Uno de los funcionales GGA más común es el de Perdew y Wang de 1991 (PW91), el cual es una mejora de otro realizado por los mismos autores en 1986 (PW86), este funcional es capaz de dar energías de enlace razonables. Un funcional derivado del PW91 es el de Perdew, Becke y Ernzerhof (PBE) desarrollado en 1996, este funcional obtiene los mismos resultados que el PW91 pero con menos parámetros, lo que hace del PBE un funcional más sencillo [35].

Una parte notable del PBE es la incorporación de un parámetro k ($k=0.84$), este parámetro afecta la parte del intercambio del PBE de la siguiente manera:

$$E_x[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho]dr = \int \rho(r)\varepsilon_x^{LDA}[\rho] F_x(s(r))dr$$

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}$$

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho(r)^{4/3}}$$

Ec. 27 Forma de la energía de intercambio del funcional PBE.

El PBE revisado (RPBE) cambia el valor del parámetro k ($k=1.245$) lo que ayuda a mejorar las energías de atomización para un gran número de moléculas pequeñas y también ayuda a describir los procesos de quimisorción de átomos y moléculas en superficies de metales de transición. El RPBE se asemeja al PBE pero con una formulación alternativa de la función $F_x(s)$.

La ventaja de DFT es que el cálculo de la energía y de otras propiedades de un sistema se basa en parámetros que se obtienen más fácilmente, para un sistema de N átomos el tiempo de computo crece de la forma de $N^{2.5}$ para el caso en donde se utiliza DFT y de hasta N^7 para otros métodos, Aun con las aproximaciones que tiene el método, los cálculos basados en DFT, en especial para sistemas de estado sólido, concuerdan con datos experimentales que se tiene para dichos sistemas.

Para encontrar la estructura más estable, de acuerdo con el modelo químico seleccionado, para cada propuesta de estructuras se hizo un cálculo de optimización de geometría. Este método consisten en calcular la energía del sistema, posteriormente se hacen ligeros desplazamientos de los átomos de la estructura y se vuelve a calcular su energía, este proceso se lleva a cabo hasta que se encuentra la configuración espacial que sea energéticamente más favorable o hasta que se cumpla con ciertos criterios de convergencia.

4. Metodología

Se trabajó con la suite de programas de modelado molecular *Materials Studio*, desarrollado por la empresa Accelrys. El paquete está diseñado para el diseño y el estudio de las propiedades fisicoquímicas de materiales, tanto a niveles microscópicos como macroscópicos. El estudio se realizó mediante el programa de cálculos de estructura electrónica CASTEP[37]. El método está basado en DFT. El estudio se llevó a cabo usando el funcional RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof)[38]. Éste utiliza la aproximación tipo GGA y está basado en el funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), el cual es una aproximación libre de parámetros empíricos. Se ha demostrado que, a comparación de LSD, la aproximación tipo GGA tiende a mejorar el valor calculado para la energía total[39]. Diferentes pruebas usando este funcional han demostrado que propiedades que son dependientes de la energía total tienen un buen resultado comparado con los experimentos [40].

Los electrones de capas internas son descritos usando el pseudopotencial ultrasuave “ultrasoft” de Vanderbilt[41]. La energía cinética de corte para la base de ondas planas es de 300 eV. La energía de corte (cut-off energy) es un valor arbitrario del máximo o mínimo de energía usado para el cálculo y ya no se consideran ondas planas que lleven a un valor de energía superior. Se modeló la primera zona de Brillouin con un conjunto de puntos k de alta simetría usando una malla de 1x1x3 puntos, de acuerdo con el esquema de Monkhorst y Pack [42]. Las estructuras se someten a un proceso de optimización de geometría de manera que se relaje la energía total[43], el mínimo se alcanza cuando todas las fuerzas que actúan sobre los nanoalambres son menores de 0.03 eV/Å.

4.1 Método de superceldas

A partir de una celda unitaria del β -SiC en bulto, se construyeron celdas de mayor tamaño conocidas como superceldas. Se crearon celdas cristalinas que fueron usadas como celdas unitarias las cuales fueron el bloque de construcción de los

nanoalambres. A partir de ellas fue posible construir estructuras crecidas en la dirección [001]. A continuación se describe con más detalle esta técnica de construcción de nanoalambres.

Se construyó una celda unitaria en el β -SiC crecido en la dirección [001] con una longitud de sus vértices de 3.07 Å de base por 4.38 Å.

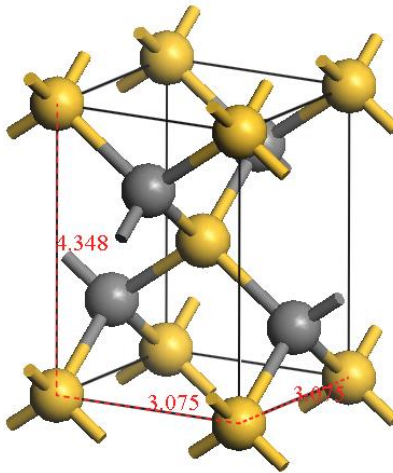


Fig. 10 Celda unitaria de β -SiC crecido en la dirección [001].

A partir de la celda unitaria de β -SiC se creó una red más grande sobre los vectores \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 , que definen las posiciones de los átomos en el cristal dentro de la celda unitaria. Este tratamiento da como resultado un sistema cristalino más grande, el cual se toma como una nueva celda unitaria.

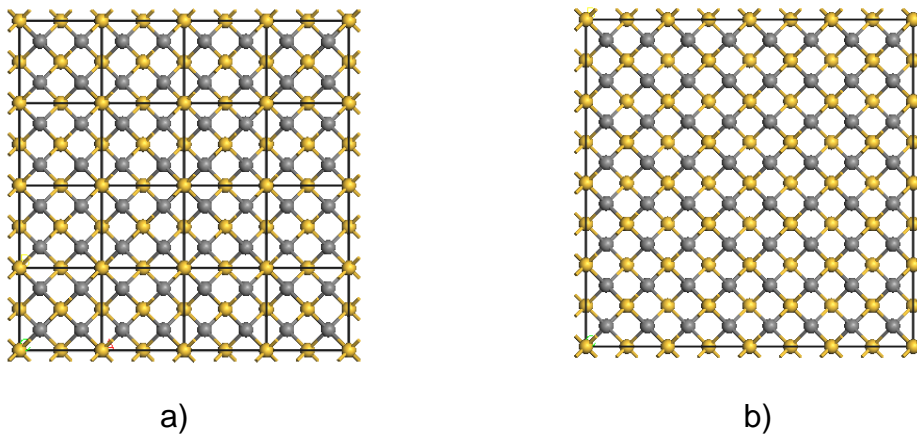


Fig. 11 a) Construcción de una supercelda de β -SiC a partir de múltiples celdas unitarias de β -SiC, b) supercelda de β -SiC.

En esta nueva celda, se eliminan átomos de las orillas hasta tener el nanoalambre del diámetro que se desea modelar. Debido a que el modelo empleado considera condiciones a la frontera periódicas, para evitar interacciones entre el nanoalambre de la celda unitaria y su réplica en cualquier dirección se busca que exista una distancia de mínimo 10 Å entre el nanoalambre y la frontera de la celda, de esta manera se garantiza que las únicas interacciones que existirán en el arreglo, son aquellas que ocurren a lo largo del eje de crecimiento. Las interacciones en el plano x, y debidas a la periodicidad no existen.

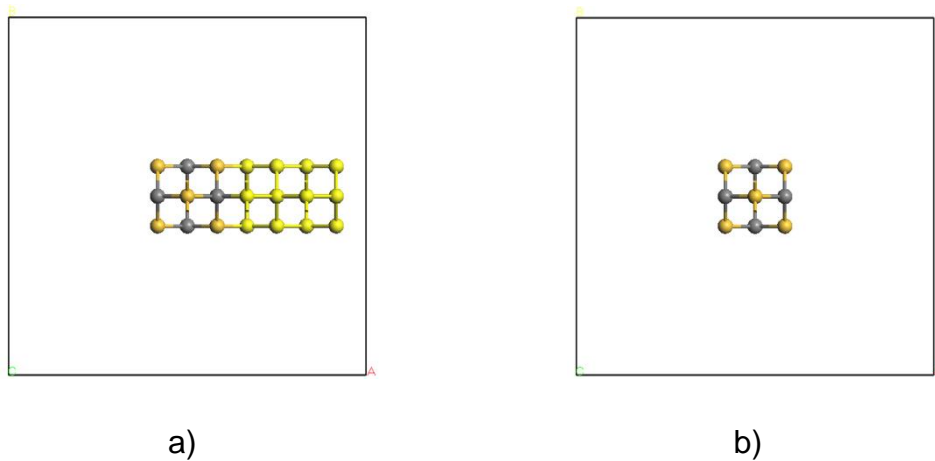


Fig. 12 a) Eliminación de los átomos de la supercelda para la construcción del nanoalambre más pequeño en la dirección de crecimiento [001], b) Celda unitaria del nanoalambre más pequeño.

Usando esta técnica, fueron eliminados diferentes números de átomos de la celda unitaria y se construyeron nanoalambres de tres diferentes diámetros: de 3.1 nm, 6.1 nm y de 9.2 nm; esto se hizo para analizar la dependencia que tienen las propiedades electrónicas de los nanoalambres respecto al diámetro de cada estructura.

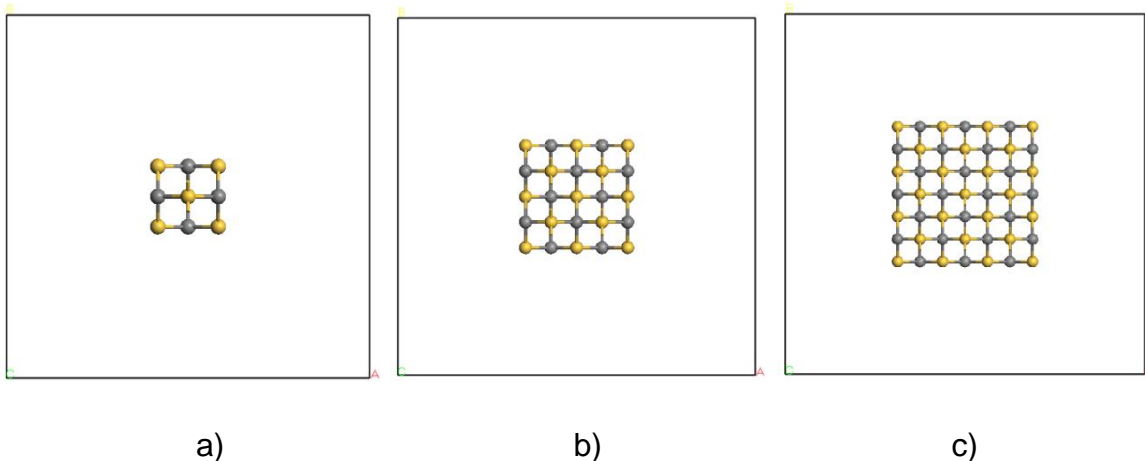


Fig. 13 Nanoalambres de β -SiC con diámetro de a) 3.1 nm, b) 6.1 nm, c) 9.2nm.

	nw1	nw2	nw3
C	4	12	24
Si	5	13	25

Tabla 1. Composición química de los nanoalmbres modelados.

A partir de la tabla 1 se observa que todas las nanoestructuras son ligeramente ricas en Si.

4.2 Pasivación y dopaje químico

Tanto el átomo de carbono (C) como el átomo de silicio (Si) son tetravalentes, por tal motivo, cada uno de estos átomos deben tener cuatro enlaces para completar su octeto y que estén electrónicamente estables. Sin embargo en la superficie de las nanoestructuras tanto los átomos de C y de Si no tienen completo su octeto debido a que no están enlazados con cuatro átomos vecinos, por lo tanto quedarían electrones libres, lo que da origen a que haya sitios en la superficie del nanoalambre altamente reactivos lo que provocaría que se pierda la estabilidad energética del nanoalambre. Para solucionar este problema se recurre a la pasivación química, la cual consiste en agregar átomos de otra especie en la superficie para que de esta manera los electrones libres de los átomos de C y Si tengan otros electrones con los cuales puedan formar enlaces y así poder completar su valencia, de esta forma también se logra eliminar la alta reactividad

de la estructura teniendo como resultado estructuras energéticamente estables. En un primer paso, la pasivación se llevó a cabo con átomos de hidrógeno (H).

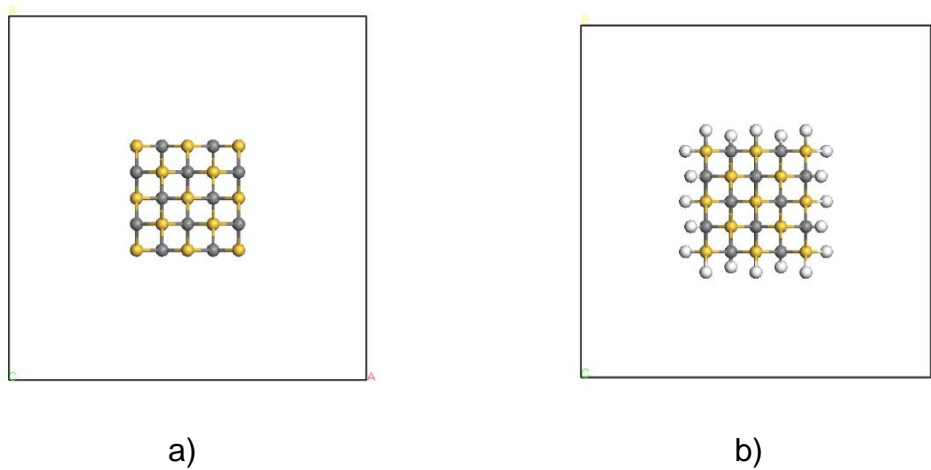


Fig. 14 a) Nanoalambre antes de la pasivación química b) después de la pasivación química.

Posteriormente se llevó a cabo el dopaje de los nanoalambres. Se eligió la especie -NH_2 , debido al par libre de electrones del nitrógeno (N) tiene carácter de donador de electrones. Una vez que este grupo se enlazó en la superficie se llevó a cabo la pasivación con H en los demás átomos superficiales.

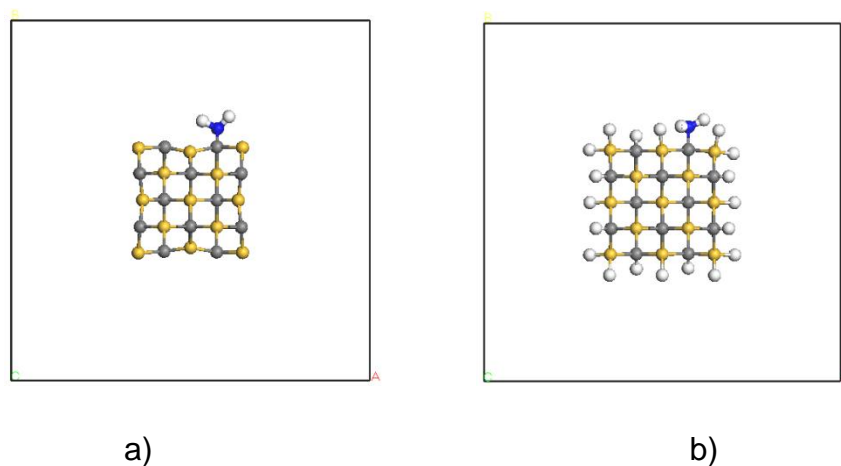


Fig. 15 Nanoalambre 2 con -NH_2 a) sin átomos de hidrógeno; b) con átomos de hidrógeno.

Una vez construidos los nanoalambres se hace una optimización de la geometría. Un cálculo se realiza a partir de una geometría conocida construida a partir de datos experimentales tales como longitudes de enlace, ángulos de torsión, entre otros. Esta primera geometría se optimiza de tal manera que se encuentra un punto estacionario en la superficie de energía potencial. La búsqueda de este punto estacionario se le llama minimización. Un proceso de optimización concluye cuando se han alcanzado criterios de convergencia previamente establecidos, que en esencia son cuando las fuerzas son ceros y el siguiente paso en la optimización produce cambios pequeños.

Para cada estructura se calcula una especie anionica, una neutra y otra catiónica, con la finalidad de calcular índices de reactividad. La carga a cada una de las estructuras se le da al momento de calcular la energía y demás propiedades.

Los índices de reactividad que se abordaron en este estudio fueron el potencial químico, la dureza química, la electronegatividad y la afinidad electrónica para cada una de las especies.

4.3 Propiedades con las que se realizara el análisis.

4.3.1 Diagrama de bandas

Una de las herramientas para poder describir la naturaleza electrónica de un material es a partir de su diagrama de bandas. Los átomos tienen estados discretos de energía (energía cuantizada), esto quiere decir que solo absorben ciertos niveles de energía, cuando se trata de estructuras solidas periódicas tales como los cristales en las que hay muchos átomos, los estados discretos de energía de todos los átomos pasan a ser una banda de energía en la que se encuentran todos los electrones de ese estado, en el caso de que se tratara de los electrones de valencia de los átomos de ese sistema estaríamos hablando de la banda de valencia de esa estructura. Además de las bandas energéticas ocupadas, hay bandas desocupadas que representan los niveles energéticos disponibles que pueden tomar los electrones del sistema, a estas bandas se les

conoce como bandas de conducción ya que cuando los electrones se encuentran en ese nivel energético es posible la conducción electrónica. Para que un sistema presente características de conducción electrónica los electrones deben de pasar de la banda de valencia a la primera banda desocupada. Estas dos bandas están separadas por una brecha de energía prohibida (gap, en inglés), dependiendo del tamaño de esta brecha será más fácil o difícil la transición de un nivel de energía a otro de los electrones.

4.3.2 Densidades de estados (DOS)

Los diagramas de densidad de estados describe el número de estados por intervalo de energía que están disponibles para ser ocupados por los electrones del sistema. Una alta densidad de estados ocupados implica una gran concentración de electrones en ese valor de energía. Si la banda está desocupada y es muy grande, implica que es un estado con una gran probabilidad de que los electrones accedan a ese nivel energético.

4.3.3 Energía de Ionización

Es la energía necesaria para separar un electrón de un sistema. De acuerdo al teorema de Koopmans[44] establece que la energía del nivel más alto ocupado es igual al negativo de la energía de ionización (EI), así mismo por el método de diferencias finitas se obtiene que EI es la diferencia entre la energía entre la especie catiónica y la especie neutra.

$$EI = E_{A^+} - E_{A^0} = -E_{HOMO}$$

Ec. 28 Energía de ionización.

4.3.4 Afinidad Electrónica

Es la energía que libera el sistema cuando captura un electrón formando un anión. Esta energía se puede calcular como el negativo del orbital más bajo desocupado o como la diferencia de energía entre la especie anionica y la especie neutra.

$$AE = E_{A^0} - E_{A^-} = -E_{LUMO}$$

Ec. 29 Afinidad electrónica.

4.3.5 Índices de reactividad

Los conceptos proporcionados de la DFT han hecho posible el entendimiento de algunos aspectos de la estructura molecular y de la reactividad química. Dicha reactividad se expresa mediante diversos índices de reactividad tales como el potencial químico, la dureza global, entre otros, son cantidades fundamentales para estudiar reacciones químicas.

Para un sistema de N electrones, densidad $\rho(r)$ y con potencial externo $V(r)$, la energía puede escribirse como función cuyas variables sean N y $V(r)$, por lo que quedaría expresada de la forma $E = E(N, V(r))$. El potencial químico se define como la primera derivada de la energía[45].

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)}$$

Ec. 30 Potencial químico.

Otra forma de aproximar numéricamente el potencial químico es a partir de la energía de ionización (EI) y de la afinidad electrónica (AE) o de las energías de la especie anionica (E^-) y de la especie catiónica (E^+) es la siguiente:

$$\mu = \frac{E^- - E^+}{2} = -\frac{EI + AE}{2}$$

Ec. 31 Potencial químico.

El potencial químico es un parámetro global, pues caracteriza a todo el sistema y describe la tendencia de los electrones a escapar, es decir, la dirección y cantidad de transferencia de carga durante una interacción química.

En el marco de la DFT, la electronegatividad está definida como el valor negativo de la primera derivada de la energía respecto al número de electrones.

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} = -\mu$$

Ec. 32 Electronegatividad.

Así mismo también existe la aproximación numérica de dicha propiedad.

$$\chi = \frac{E^+ - E^-}{2} = \frac{EI + AE}{2}$$

Ec. 33 Electronegatividad.

La segunda derivada de la energía es:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{V(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V(r)} = EI - AE = \eta$$

Ec. 34 Dureza química.

La dureza química describe la resistencia del sistema al intercambio de carga con el ambiente, es decir, la resistencia a sufrir un cambio o deformación, por lo que es una propiedad que cuantifica la resistencia a la redistribución de electrones dentro del sistema.

El flujo máximo de electrones (ΔN) es una propiedad que nos indica que tanta ha sido la transferencia de electrones en un proceso[46]. Una de las maneras para calcular este flujo es de la siguiente manera:

$$\Delta N = -\frac{\mu}{\eta}$$

Ec. 35 Flujo máximo.

La electrofilicidad representa la capacidad de una especie química para atraer electrones. La electrofilicidad de un sistema está definida como:

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

Ec. 36 Electrofilicidad.

Este concepto es equivalente a la potencia eléctrica ($P = V^2/R$) ya que ambas relacionan el cuadrado del potencial del sistema entre la resistencia que tiene el

sistema a cambiar. Este parámetro describe la estabilidad energética cuando el sistema adquiere una cantidad máxima de carga dada por la ecuación 35.

Una manera de medir estos dos parámetros ha sido propuesta por Gázquez y colaboradores[47]. Se ha establecido un modelo de la transferencia de carga y se ha analizado la respuesta de la molécula que se ha inmerso en un ambiente ideal el cual puede donar o aceptar carga. Estos parámetros han sido evaluados en términos de la energía de ionización (EI) y afinidad electrónica (AE) de la molécula.

La tendencia a donar carga, llamado poder electrodonador, se define como:

$$\omega^{-} = \frac{(3EI + AE)^2}{16(EI - AE)}$$

Ec. 37 Poder electrodonador.

La tendencia a aceptar carga, designada como poder electroceptor está definida por:

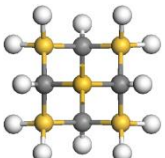
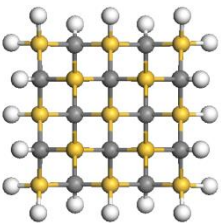
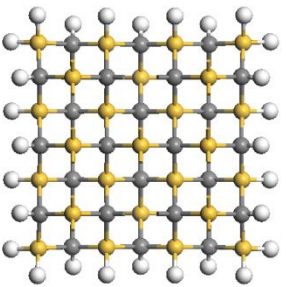
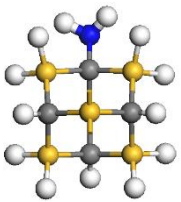
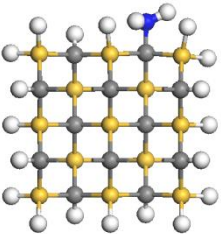
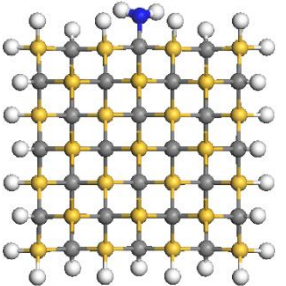
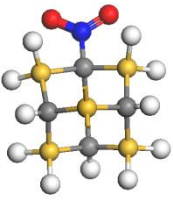
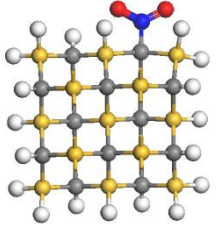
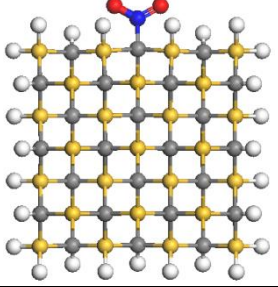
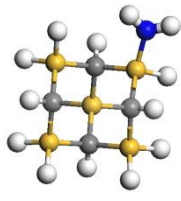
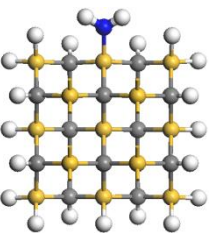
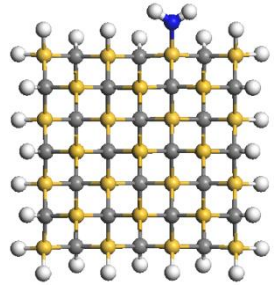
$$\omega^{+} = \frac{(EI + 3AE)^2}{16(EI - AE)}$$

Ec. 38 Poder electroceptor.

Para el caso del poder electrodonador, cuando se tienen valores bajos de este parámetro implica una mayor capacidad para donar carga. En el caso del poder electroceptor, valores altos de este parámetro indican mayor capacidad para aceptar carga.

5. Resultados y análisis

5.1 Esquemas de las estructuras modeladas

	Nanoalambre		
	nw1	nw2	nw3
H			
C-D			
C-A			
Si-D			

	Nanoalambre		
	nw1	nw2	nw3
Si-A			
C-A, C-D			
Si-A, Si-D			
Si-A, C-D			
Si-D, C-A			

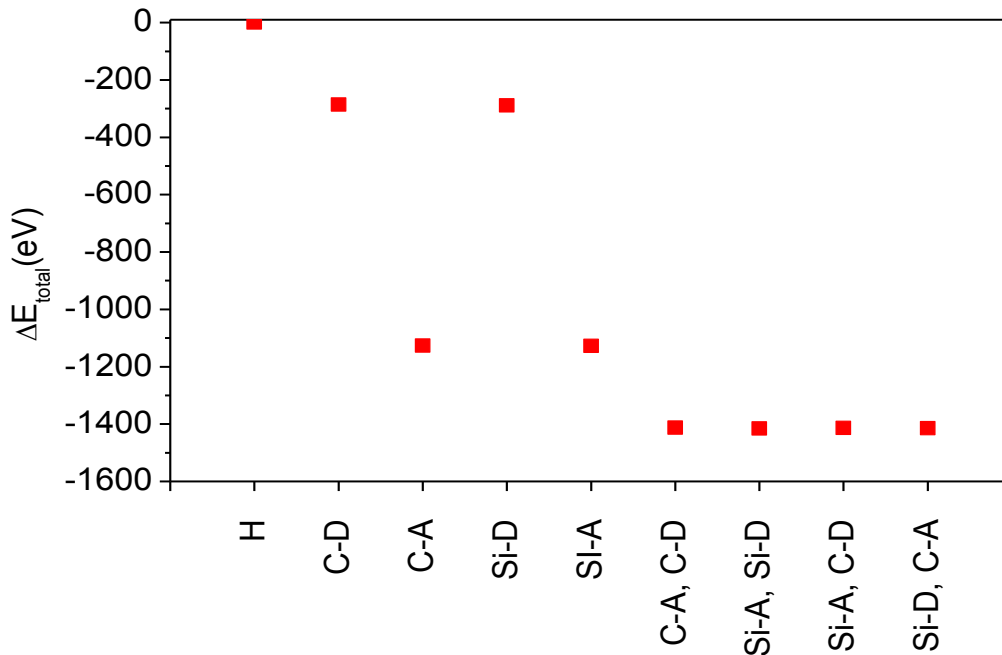
5.2 Energía total

Los resultados energéticos para las estructuras optimizadas se reportan en la tabla 2.

Nanoalambre/Diámetro	E _t (eV)		
	nw1/3.1 nm	nw2/6.1 nm	nw3/9.2 nm
H	-1350.52	-3581.59	-6862.97
C-D	-1636.92	-3867.98	-7149.27
C-A	-2476.60	-4709.24	-7994.10
Si-D	-1638.96	-3869.95	-7151.28
Si-A	-2477.93	-4710.58	-7995.48
C-A, C-D	-2762.98	-4995.81	-8280.66
Si-A, Si-D	-2766.53	-4999.00	-8284.03
Si-A, C-D	-2764.52	-4996.89	-8281.95
Si-D, C-A	-2765.11	-4997.71	-8282.57

Tabla 2. Energía total en eV de los nanoalambres modelados.

A partir de los datos reportados en la tabla 2 se observa que para un mismo diámetro, las estructuras pasivadas con átomos de H presentan la mayor energía seguida de las estructuras que sólo presentan un grupo dopante ya que al incluir diferentes especies de átomos estos contribuyen cada uno con estados disponibles lo que conlleva a un cambio en la energía. De estos los de menor energía son las estructuras que fueron pasivadas con un grupo aceptor de electrones (-NO₂) que los que fueron pasivados con el grupo donador (-NH₂) esto se debe posiblemente a la distribución de carga del -NO₂, principalmente en los dos átomos de oxígeno (O) a diferencia del grupo donador donde la carga está más concentrada en el átomo de nitrógeno (N).



Gráfica 1. ΔE_{total} para todos los nanoalambres estudiados.

Las estructuras que fueron dopadas con los dos diferentes grupos (aceptor y donador de electrones) no presentan una diferencia significativa entre sus energías finales debido a que presentan el mismo número y tipo de átomos en el arreglo.

Comparando los diferentes tamaños de los nanoalambres con las mismas características de dopaje y pasivación se observa que la tendencia es que en la medida en la que aumenta el diámetro del nanoalambre, su estabilidad energética también aumenta lo que se ve como una disminución en su energía final. Este comportamiento tendría un límite hasta cierto tamaño del arreglo ya que en sistemas con un número infinito de átomos ya no se habla de nanoalambres, sino de un cristal macroscópico. Es decir, sus propiedades ya no dependerán del tamaño. Para poder hacer comparaciones entre los diferentes nanoalambres considerando que cada sistema tiene un número y tipo de átomos diferentes, se recurre al criterio de la energía de formación.

5.3 Energía de formación

Una manera de estudiar la estabilidad energética de cierto arreglo químico es mediante un análisis de la energía de formación. Esta energía está descrita por la siguiente expresión:

$$E_f = E_T - \sum_{i=Si,C,H,N,O} n_i \mu_i$$

Ec. 39 Energía de formación.

Donde E_T es la energía total del sistema, reportada anteriormente, n_i es el número de átomos de cada especie química que están presentes en la estructura y μ_i es el potencial químico para cada una de estas especies. Estos potenciales químicos atómicos se reportan en la siguiente tabla:

Átomo	Potencial (eV)
H	-15.848
C	-154.778
N	-269.949
O	-434.3275
Si	-107.2335

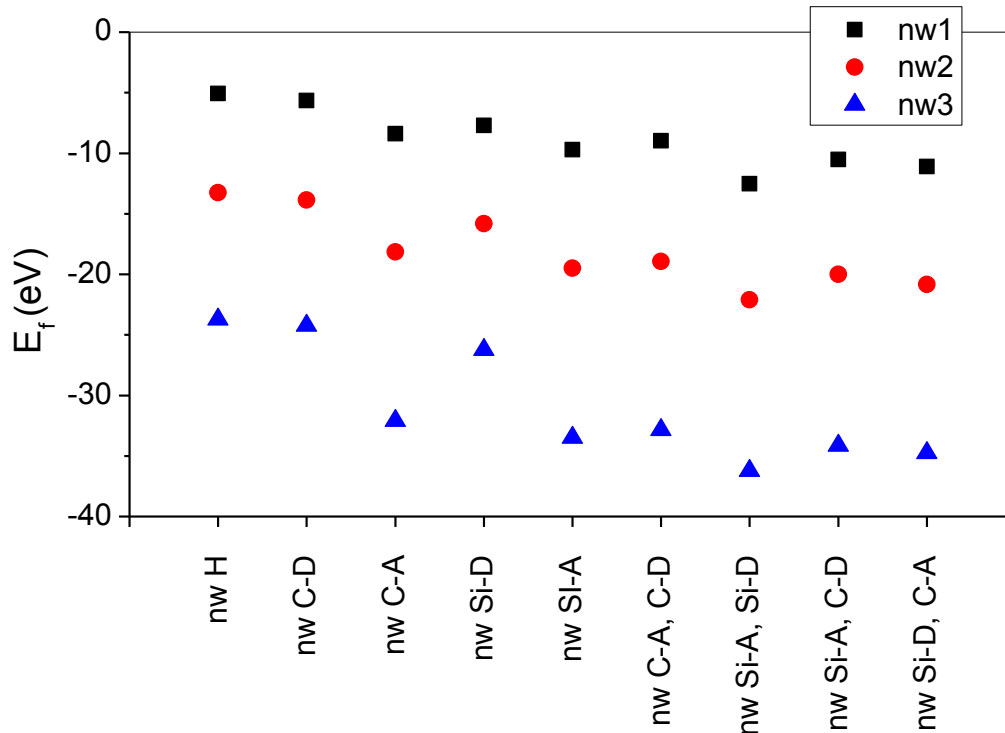
Tabla 3. Potencial químico de cada una de las especies constituyentes de los nanoalambres.

Los potenciales químicos fueron calculados con la misma metodología descrita para los nanoalambres partiendo de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno molecular, carbono y silicio en fase diamante.

Las energías de formación de los diferentes nanoalambres se muestran en la tabla 4.

Nanoalambre		Fórmula semidesarrollada	E_f (eV)
nw1	H	$Si_5C_4H_{12}$	-5.06
	C-D	$Si_5C_3H_{11} C-NH_2$	-5.67
	C-A	$Si_5C_3H_{11} C-NO_2$	-8.39
	Si-D	$Si_4C_4H_{11} Si-NH_2$	-7.70
	Si-A	$Si_4C_4H_{11} Si-NO_2$	-9.71
	C-A, C-D	$Si_5C_2H_{10} C-NH_2 C-NO_2$	-8.97
	Si-A, Si-D	$Si_3C_4H_{10} Si-NH_2 Si-NO_2$	-12.52
	Si-A, C-D	$Si_4C_3H_{10} Si-NO_2 C-NH_2$	-10.51
	Si-D, C-A	$Si_4C_3H_{10} Si-NH_2 C-NO_2$	-11.11
nw2	H	$Si_{13}C_{12}H_{20}$	-13.26
	C-D	$Si_{13}C_{11}H_{19} C-NH_2$	-13.86
	C-A	$Si_{13}C_{11}H_{19} C-NO_2$	-18.15
	Si-D	$Si_{12}C_{12}H_{19} Si-NH_2$	-15.82
	Si-A	$Si_{12}C_{12}H_{19} Si-NO_2$	-19.49
	C-A, C-D	$Si_{13}C_{10}H_{18} C-NH_2 C-NO_2$	-18.92
	Si-A, Si-D	$Si_{11}C_{12}H_{18} Si-NH_2 Si-NO_2$	-22.11
	Si-A, C-D	$Si_{12}C_{12}H_{18} Si-NO_2 C-NH_2$	-20.01
	Si-D, C-A	$Si_{12}C_{11}H_{18} Si-NH_2 C-NO_2$	-20.83
nw3	H	$Si_{25}C_{24}H_{28}$	-23.72
	C-D	$Si_{25}C_{23}H_{27} C-NH_2$	-24.22
	C-A	$Si_{25}C_{23}H_{27} C-NO_2$	-32.09
	Si-D	$Si_{24}C_{24}H_{27} Si-NH_2$	-26.23
	Si-A	$Si_{24}C_{24}H_{27} Si-NO_2$	-33.47
	C-A, C-D	$Si_{25}C_{22}H_{26} C-NH_2 C-NO_2$	-32.85
	Si-A, Si-D	$Si_{23}C_{24}H_{26} Si-NH_2 Si-NO_2$	-36.23
	Si-A, C-D	$Si_{24}C_{23}H_{26} Si-NO_2 C-NH_2$	-34.15
	Si-D, C-A	$Si_{24}C_{23}H_{26} Si-NH_2 C-NO_2$	-34.76

Tabla 4. Fórmula semidesarrollada y energías de formación para los nanoalambres estudiados.



Gráfica 2. Energía de formación de los nanoalambres.

Como primer análisis, se observa que la energía de formación para todos los casos es negativa, esto quiere decir que los procesos de formación de las nanoestructuras son termodinámicamente favorables. También se presenta la característica de que entre más grande es el nanoalambre el valor de la energía es más negativo, esto ocurre debido al aumento en el número de átomos del nanoalambre. De las estructuras que tienen el mismo grupo dopante pero que están unidos a diferentes átomos (C o Si), las de menor energía son las que están unidas a un átomo de Si, esto se puede explicar debido a que el Si tiene una menor electronegatividad que el C, por lo tanto tiende a distribuir de manera más uniforme la densidad electrónica en la región del enlace con el grupo.

Para los tres diferentes diámetros, las estructuras con energía de formación más baja son los nanoalambres nw Si-A, Si-D seguido de las estructuras nw Si-D, C-A. En general, las estructuras con menor energía de formación son las que presentan ambos grupos (donadores y aceptores de electrones). El efecto del grupo que

acepta electrones es compensado por el efecto que el otro grupo ejerce, lo que hace que sea energéticamente estable.

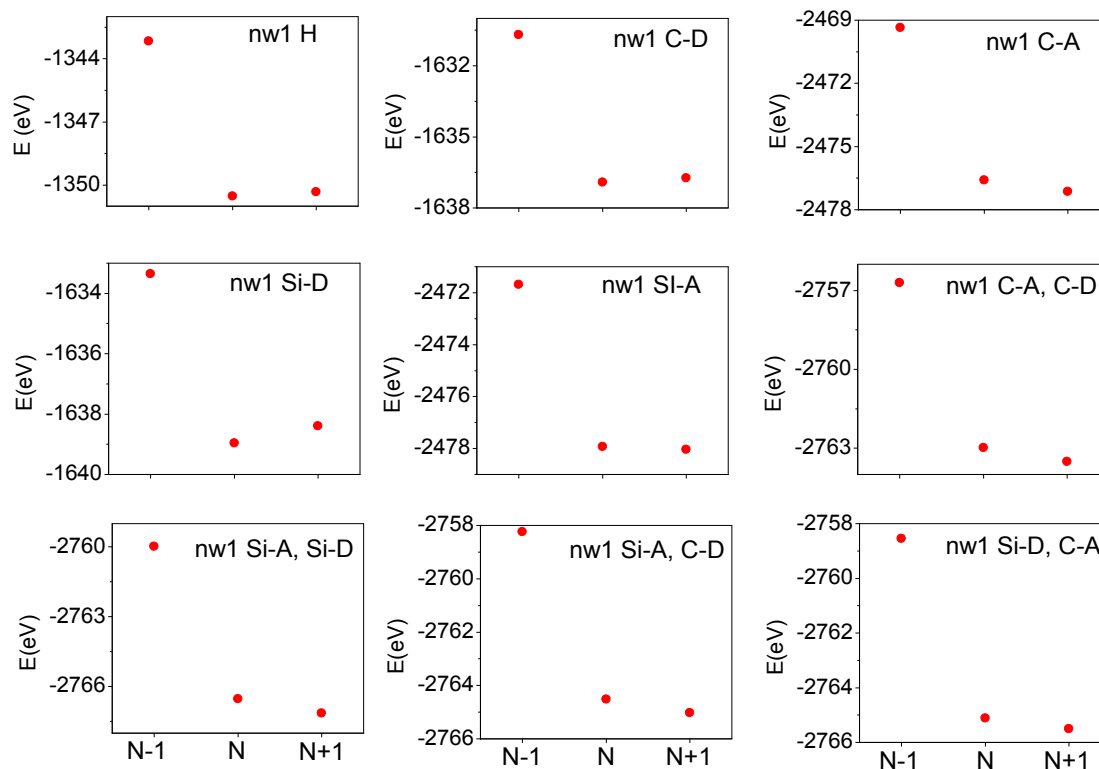
En el caso de los nanoalambres que sólo están pasivados con un grupo, ya sea aceptor (A) o donador (D) de electrones, se ve que sin importar a que átomo esté unido, un grupo (A) baja la energía de formación a diferencia del grupo (D). Si se realiza el análisis para una misma especie, ya sea C o Si, para un mismo tipo de grupo dopante la energía del arreglo con un átomo de Si tiene una menor energía en comparación de los que están enlazados a un átomo de C. Por lo que no es de sorprenderse que, al tener el nanoalambre los dos grupos A y D, se tenga la menor energía de formación para la estructura en que ambos grupos estén enlazados al átomo de Si.

Las estructuras que tienen sólo al $-\text{NO}_2$ presentan mayor estabilidad energética que las estructuras que sólo tienen al grupo $-\text{NH}_2$, esto es debido a que la carga del grupo $-\text{NO}_2$ está mejor distribuida a lo largo del grupo, por el carácter electronegativo del O a diferencia de la localización de carga sobre el átomo de N en el grupo $-\text{NH}_2$.

5.4 Análisis de índices de reactividad para nw1

Para aplicaciones tecnológicas en las que está involucrada la transferencia de carga, con mucha frecuencia es necesario conocer los potenciales de oxidación y de reducción de las sustancias, por supuesto, bajo un conjunto particular de condiciones experimentales (disolvente, temperatura, electrodo de referencia, etc.). Por ejemplo, en las aplicaciones electrocatalíticas mediadas por la transferencia electrónica se requiere un ajuste muy preciso entre el catalizador y el sustrato: el catalizador debe tener un potencial de oxidación más bajo que el del sustrato, pero, si dicho potencial es mucho menor, el proceso electrocatalítico se lleva a cabo a una velocidad despreciable. En la ciencia de materiales, un sinnúmero de aplicaciones requiere conocer el potencial de oxidación del sustrato, por ejemplo, para el desarrollo de nuevos semiconductores, fotooxidantes y aditivos disparadores redox (“redox shuttle”) de celdas de iones de litio. Con este objetivo,

se recurre al cálculo de la energía del anión y del catión correspondiente, estos resultados se muestran en la gráfica 3.



Gráfica 3. Energía de las especies catiónicas, neutras y aniónicas de los nanoalambres tipo nw1.

Haciendo un análisis de la gráfica 3 se ve la tendencia energética de los nanoalambres cuando se le agrega (anión) o se le quita un electrón (catión). El efecto que sufre los nanoalambres por la incorporación de los grupos donadores y aceptores es claramente observable en la energía de los aniones. Los aniones de los nanoalambres que tienen el grupo aceptor presentan una energía más baja que las especies neutras, esto es contrario a los que sólo tienen al grupo donador o están pasivados con hidrógeno. Por este motivo, es necesario llevar a cabo un análisis que involucre la evaluación conjunta de los cambios energéticos ocasionados por la ganancia y pérdida de electrones para cada nanoalambre.

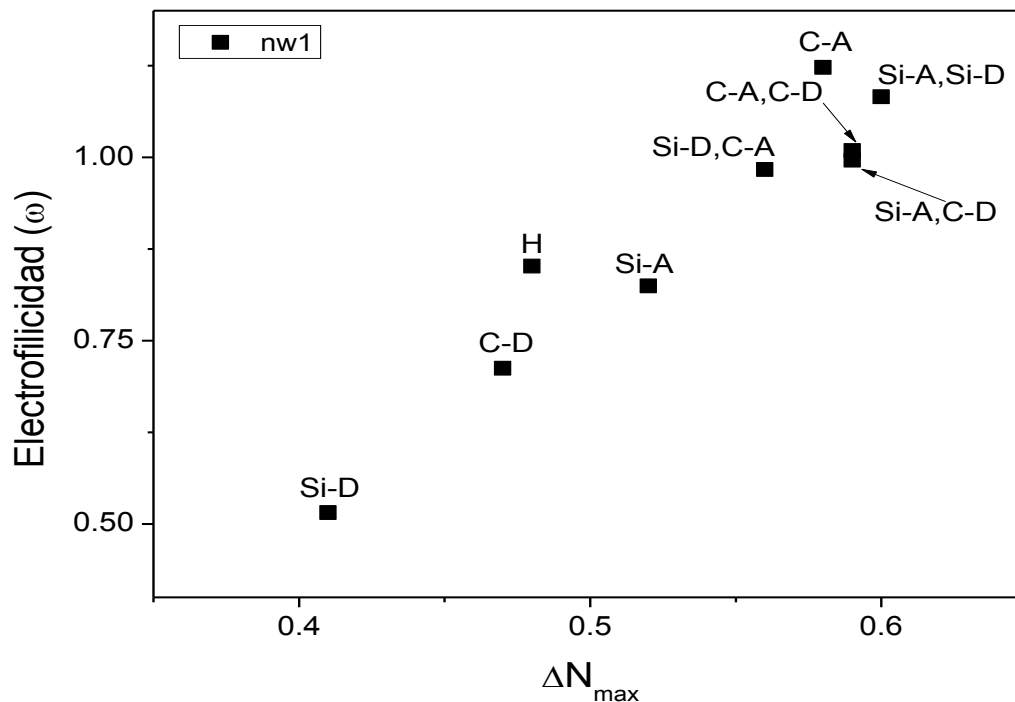
En las tablas 5, 6 y 8 se muestran algunos indicadores de reactividad química que en esta tesis se pretenden utilizar como herramientas de análisis para evaluar las principales características de reactividad química, así como inferir cualitativamente sus potenciales de oxidación (energía de ionización) y de reducción (afinidad electrónica). Se muestran el potencial químico (μ , tendencia del sistema al intercambio de carga con el medio); la electronegatividad global (χ); la dureza química (η , como indicador de la resistencia del sistema al intercambio de carga con el medio); flujo máximo de electrones que el sistema puede aceptar (ΔN , suponiendo que se encuentra sumergido en un reservorio de carga); electrofilicidad (ω , índice análogo a la potencia eléctrica) como indicador del trabajo máximo que puede realizarse sobre el sistema y, finalmente, el poder electrofílico ω^+ y el poder nucleofílico ω^- .

Nanoalambre nw1	EI	AE	X	μ	η	ΔN	ω	ω^+	ω^-	Gap Químico	Gap Electrónico ^a
H	7.35	-0.18	3.58	-3.58	7.54	0.48	0.85	0.38	3.97	7.54	5.15
C-D	6.23	-0.18	3.02	-3.02	6.41	0.47	0.71	0.31	3.34	6.41	3.77
C-A	7.24	0.53	3.88	-3.88	6.71	0.58	1.12	0.72	4.61	6.71	3.15
Si-D	5.61	-0.56	2.52	-2.52	6.17	0.41	0.52	0.16	2.68	6.17	4.39
Si-A	6.24	0.12	3.18	-3.18	6.12	0.52	0.82	0.44	3.62	6.12	3.09
C-A, C-D	6.27	0.53	3.40	-3.40	5.74	0.59	1.01	0.68	4.08	5.74	1.96
Si-A, Si-D	6.55	0.62	3.58	-3.58	5.93	0.60	1.08	0.74	4.33	5.93	2.95
Si-A, C-D	6.28	0.50	3.39	-3.39	5.77	0.59	1.00	0.66	4.05	5.77	2.06
Si-D, C-A	6.57	0.40	3.48	-3.48	6.17	0.56	0.98	0.61	4.09	6.17	2.90

^aGap calculado a partir del diagrama de bandas

Tabla 5. Índices de reactividad de los nanoalambres nw1, se muestra también el gap calculado a partir del diagrama de bandas.

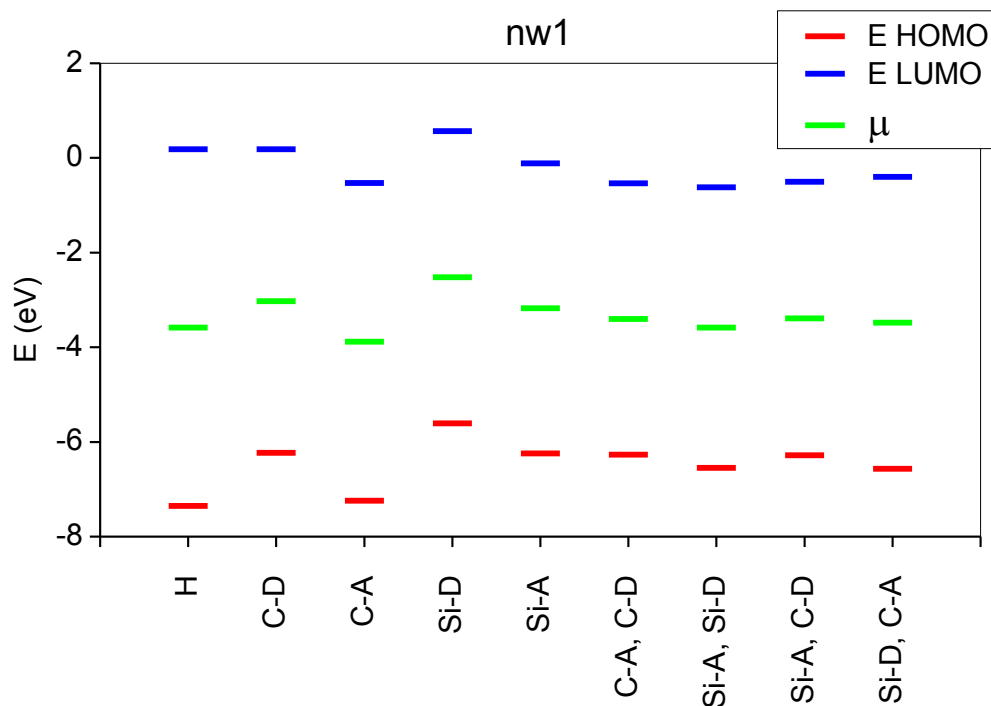
La estructura que tiene al grupo $-\text{NO}_2$ enlazado al carbono presenta la electrofilicidad más alta entre los nanoalambres que sólo tienen un grupo, puede decirse que es de las estructuras que más se estabilizarían energéticamente cuando aceptan carga electrónica. Como es de esperarse, esta tendencia se presenta y se hace más evidente en los nanoalambres que tienen al grupo aceptor, esta tendencia también va acompañada del mayor valor de flujo máximo en las estructuras. Este comportamiento se ilustra en la gráfica 4.



Gráfica 4. Flujo máximo y electrofilicidad para nw1.

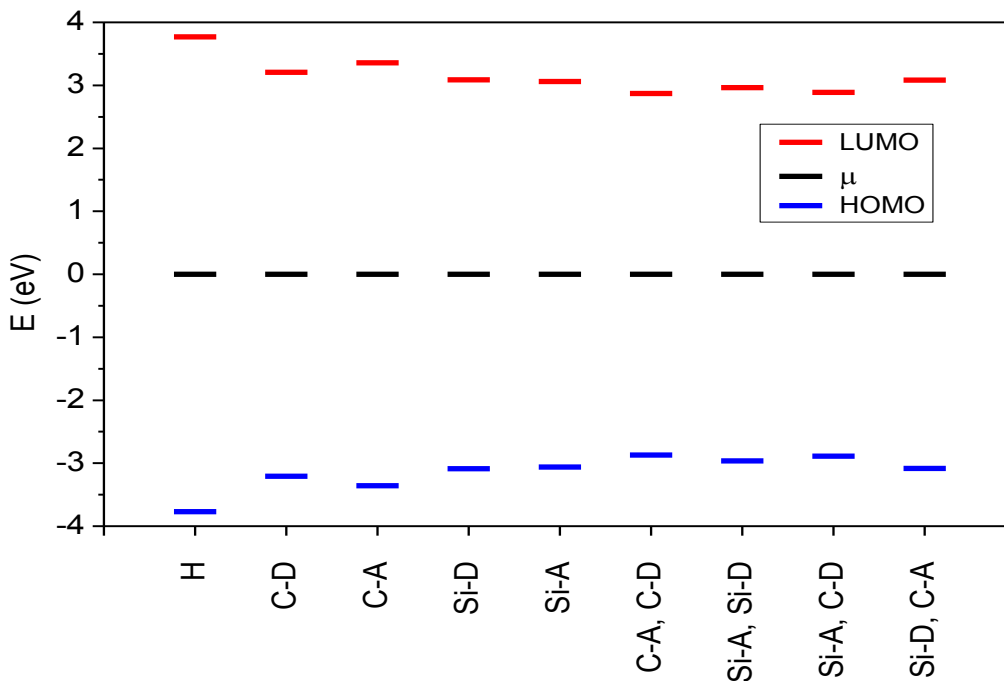
Con respecto al flujo máximo de carga, el nanoalambre que presenta un mayor flujo es el nw1 Si-A, Si-D, debido a que el silicio es menos electronegativo que el carbono provoca una menor polarización en el enlace entre este átomo y el grupo por lo que la carga eléctrica está menos localizada, por lo que se presenta un mayor flujo de la misma, sin embargo no es el que más estabiliza su energía por efecto de la transferencia de carga, esto se puede observar en el valor de la electrofilicidad.

Para ver el efecto de la sustitución analizando al mismo tiempo los cambios provocados por los grupos donadores y aceptores es útil considerar el diagrama HOMO-LUMO para los nanoalambres del grupo 1 (nw1). En la gráfica 5 se muestra el diagrama HOMO-LUMO para nw1 estimado a partir del teorema de Koopmans, se muestra también el potencial químico μ (eV).



Gráfica 5. Diagrama HOMO-LUMO (eV) para nw1 estimado a partir del teorema de Koopmans, se muestra también el potencial químico (μ).

A excepción de los nanoalambres C-A y Si-A, Si-D el potencial químico para las otras estructuras es mayor que el de nw1 H, esta información es relevante debido a que, dada la diferencia en su potencial químico, existe la posibilidad de flujo electrónico desde las especies de mayor hacia las de menor potencial químico. Para poder analizar el efecto del dopaje sobre las propiedades donadoras y aceptoras de los nanoalambres, se recorre el valor del potencial químico a cero y se comparan solamente los estados HOMO y LUMO. Esta información se muestra en la gráfica 6.



Gráfica 6. Diagrama HOMO-LUMO para nw1. El potencial químico se ha situado en cero para poder hacer comparaciones.

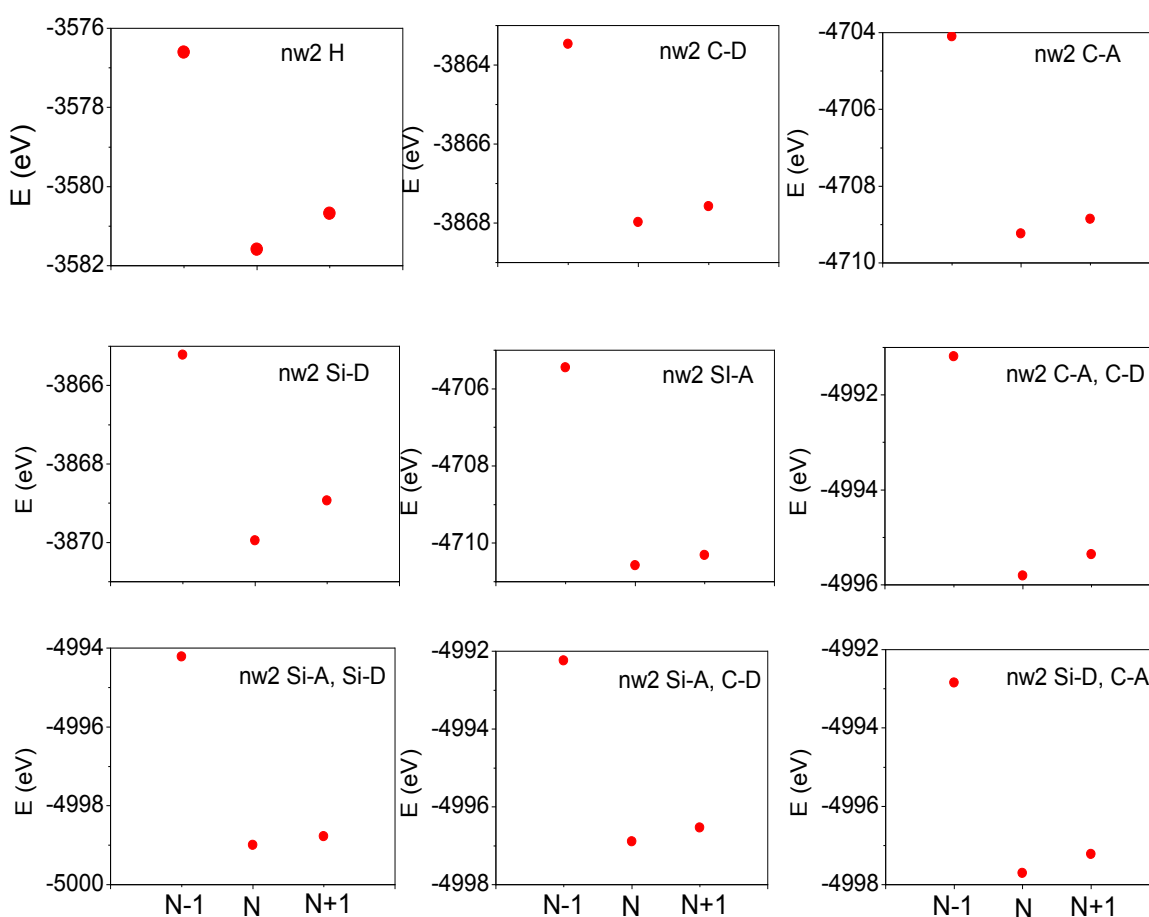
Podemos afirmar que el efecto general del dopaje es una disminución de la diferencia HOMO—LUMO. Es decir, los nanoalambres dopados tendrán una mayor tendencia a perder electrones (HOMO más alto, menor EI), serán en consecuencia, mejores agentes reductores. El caso contrario se presenta para el proceso de reducción, en donde la afinidad electrónica aumenta para los nanoalambres que presentan el grupo aceptor (NO_2). La afinidad electrónica más alta la tiene el nanoalambre Si-A, Si-D.

Como consecuencia de los cambios provocados en las propiedades de los nanoalambres en todos los casos se observa una disminución en la dureza con respecto a nanoalambres sin dopaje, esto implica que todos los nanoalambres que sufrieron un cambio en sus propiedades tienen el efecto esperado: presentan una mayor facilidad de ceder o aceptar cambios en la densidad electrónica, donde esta disminución se hace más evidente cuando se tiene al grupo aceptor enlazado a un átomo de silicio. A partir de la tabla 4 puede observarse que el llamado “gap químico” estimado a partir de los índices de reactividad presenta la misma tendencia que el gap electrónico, calculado a partir del diagrama de bandas de

energía. Esta semejanza permite afirmar que los índices de reactividad constituyen una buena aproximación para la estimación cualitativa de la brecha de energía prohibida.

5.5 Análisis de índices de reactividad para nw2

En la gráfica 7 se muestra la dependencia de la energía en función de la transferencia de carga para los nanoalambres nw2.



Gráfica 7. Dependencia de la energía en función de la transferencia de carga de los nanoalambres tipo nw2.

Para los nanoalambres nw2 la energía de la especie más estable corresponde a la estructura eléctricamente neutra. El cambio entre la energía de los nanoalambres

nw1 y nw2 se podría deber a que el aumento de tamaño implica una mayor cantidad de átomos en la estructura que hace que la densidad electrónica no se polarice, por lo que el efecto del grupo aceptor en el anión es menor provocando una mayor estabilidad energética para la estructura neutra.

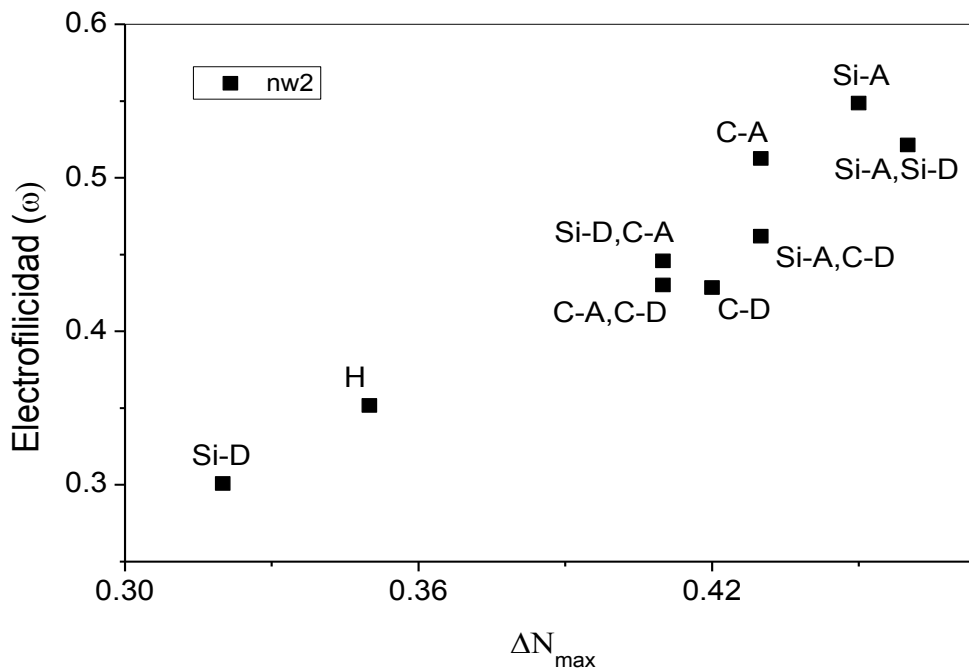
De nuevo, para poder hacer comparaciones tomando en consideración el efecto conjunto de las propiedades donadoras y aceptoras de los nanoalambres, se recurre al análisis de los índices de reactividad, mismos que están mostrados en la tabla 6.

Nanoalambre nw2	EI	AE	χ	μ	η	ΔN	ω	$\omega+$	$\omega-$	Gap Químico	Gap Electrónico ^a
H	4.99	-0.91	2.04	-2.04	5.90	0.35	0.35	0.05	2.09	5.90	3.59
C-D	4.51	-0.41	2.05	-2.05	4.92	0.42	0.43	0.14	2.19	4.92	2.74
C-A	5.14	-0.38	2.38	-2.38	5.52	0.43	0.51	0.18	2.56	5.52	2.88
Si-D	4.74	-1.02	1.86	-1.86	5.75	0.32	0.30	0.03	1.89	5.75	3.51
SI-A	5.13	-0.26	2.43	-2.43	5.39	0.45	0.55	0.22	2.65	5.39	2.72
C-A, C-D	4.61	-0.44	2.09	-2.09	5.06	0.41	0.43	0.13	2.22	5.06	2.05
Si-A, Si-D	4.78	-0.21	2.28	-2.28	4.99	0.46	0.52	0.21	2.49	4.99	2.66
Si-A, C-D	4.65	-0.35	2.15	-2.15	5.00	0.43	0.46	0.16	2.31	5.00	2.04
Si-D, C-A	4.86	-0.49	2.18	-2.18	5.35	0.41	0.45	0.13	2.32	5.35	2.72

^aGap calculado a partir del diagrama de bandas.

Tabla 6. Índices de reactividad de los nanoalambres nw2, se muestra también el gap calculado a partir del diagrama de bandas.

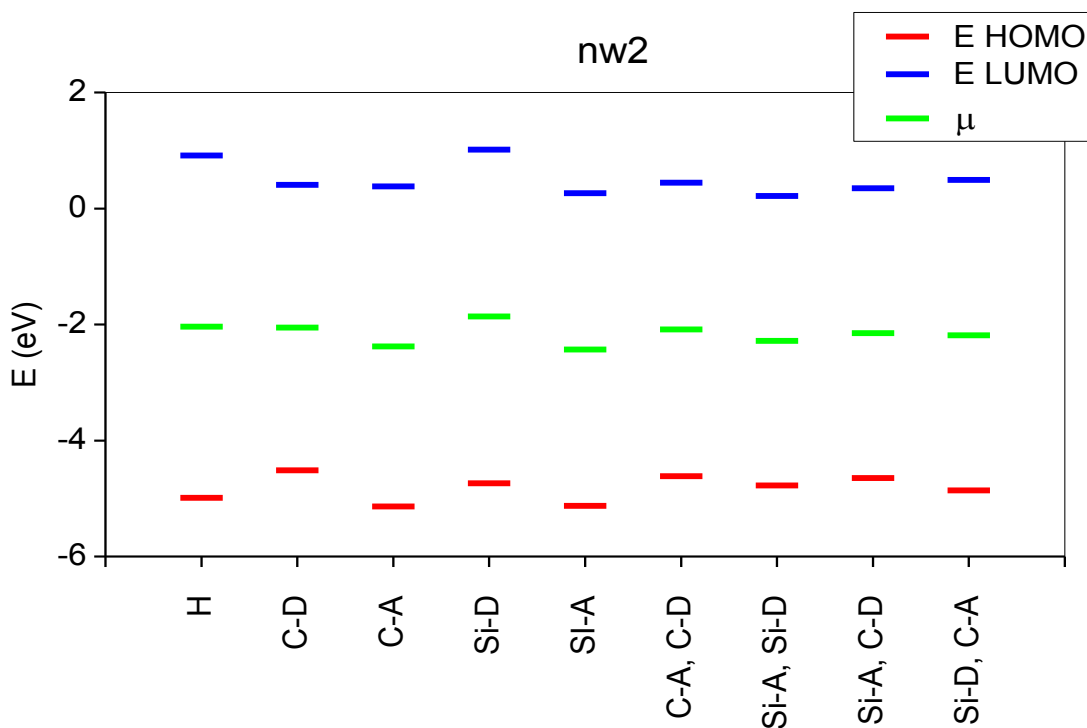
De las estructuras con un solo grupo la especie con el grupo $-\text{NO}_2$ enlazado al átomo de silicio es la que presenta el valor de electrofilicidad más alta, seguida del nanoalambre C-A. Así mismo, las estructuras que presentan este grupo también tienen el mayor valor de flujo máximo. Esto se ilustra en la gráfica 8.



Gráfica 8. Flujo máximo y electrofilicidad para nw2.

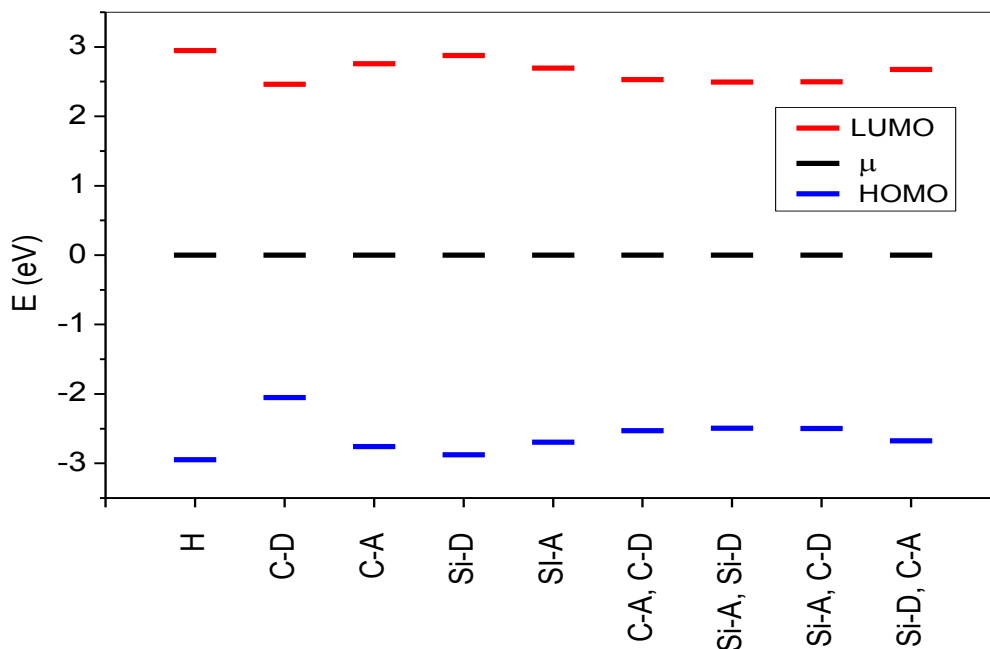
Al igual que con las estructuras tipo nw1, el nanoalambre que presenta el mayor flujo es el nw2 Si-A, Si-D y presenta uno de los valores de electrofilicidad más altos de la serie.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 6 se construye el diagrama de energía HOMO-LUMO usando el teorema de Koopmans, se muestra el potencial químico para hacer hincapié en su desplazamiento debido al dopaje.



Gráfica 9. Diagrama HOMO-LUMO (eV) para nw2 estimado a partir del teorema de Koopmans, se muestra también el potencial químico (μ).

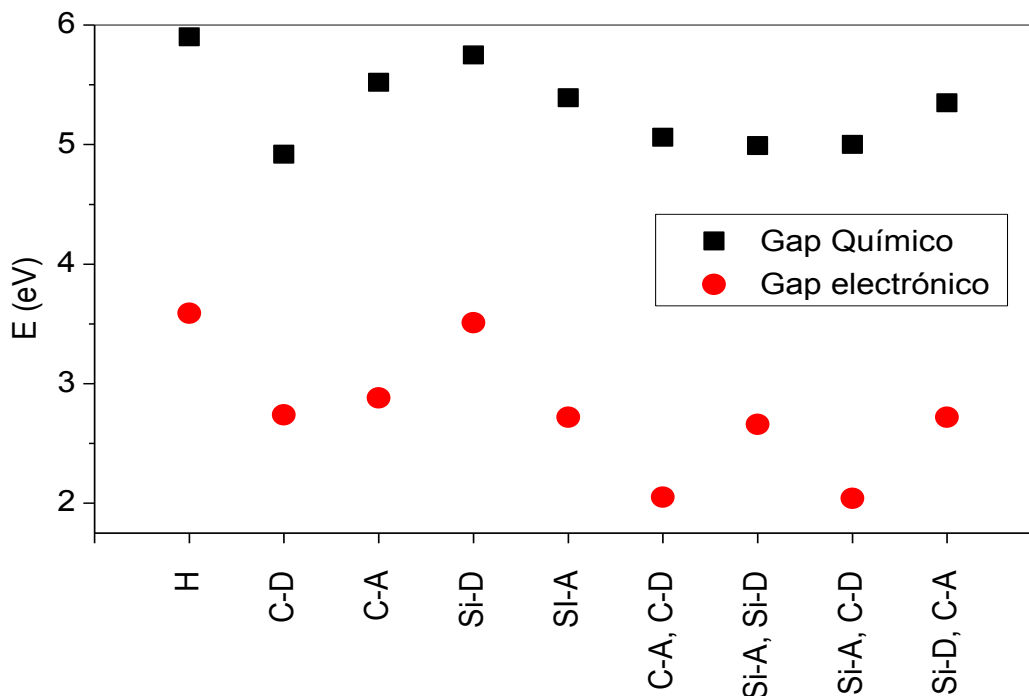
Se observa que los desplazamientos más grandes de potencial químico se presentan para los arreglos, C—A y Si—A, esto es un indicio del efecto que tiene el grupo $-\text{NO}_2$ en las propiedades de los nanoalambres. La electronegatividad de los átomos del grupo aceptor en conjunto con su efecto resonante constituyen un factor fundamental en la estabilización del nanoalambre. Este efecto no se observa cuando sólo está presente el grupo donador $-\text{NH}_2$. Para poder observar el efecto del dopaje, en la gráfica 10 se muestra el mismo diagrama poniendo al potencial químico en el cero de energía.



Gráfica 10. Diagrama HOMO-LUMO para nw2. El potencial químico se ha situado en cero para poder hacer comparaciones.

Puede observarse que tanto el nivel donador como el nivel aceptor del nanoalambre nw2 C-D se desplazaron significativamente hacia valores de energía más accesibles, provocando que este arreglo sea el de la menor dureza. En conjunto con el valor reportado para el flujo máximo de electrones, se espera que la presencia de este grupo provoque un rearrreglo de la densidad electrónica que facilite el flujo de carga en ambas direcciones.

La gráfica 11 muestra los valores de los gaps estimados a partir de los índices de reactividad y los valores del gap calculado a partir del diagrama de bandas.



Gráfica 10. Gap químico y electrónico para nw2.

Existe una buena correlación entre ambos conjuntos de datos, sin embargo, llama la atención que la predicción del “gap químico” falla en la tendencia para el arreglo Si—A, Si—D. Puede tratarse de un efecto de desdoblamiento energético de los orbitales en el extremo de la banda de valencia y de la de conducción, para ello, se analizará la densidad de estados en conjunto con el diagrama de bandas y las densidades electrónicas de los orbitales HOMO y LUMO. En las tablas 7a y 7b se muestran la densidad de estados, el diagrama de bandas y los orbitales HOMO y LUMO para las estructuras tipo nw2 más representativas.

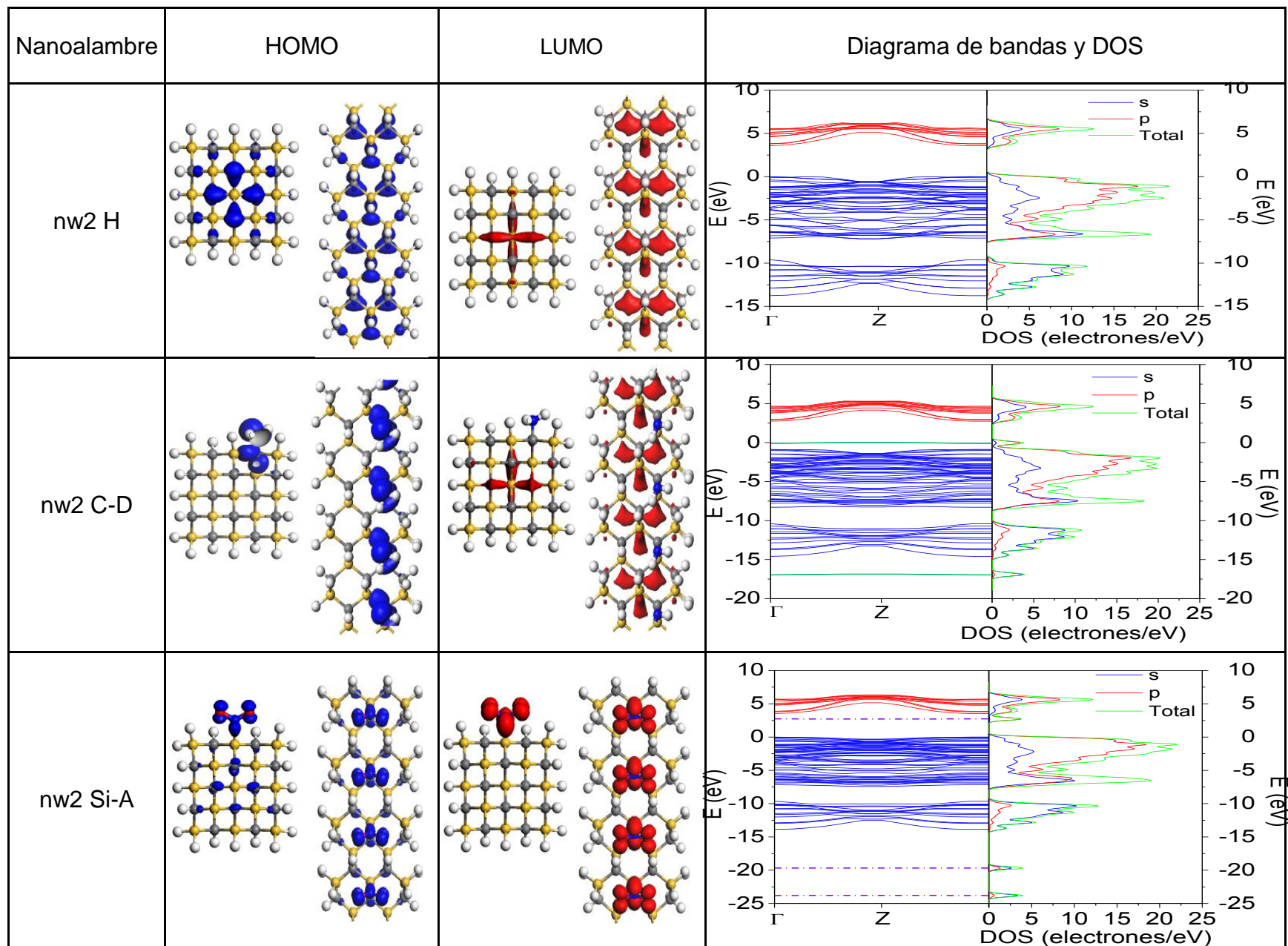


Tabla 7a. Orbitales HOMO, LUMO, diagramas de bandas y DOS de nw2.

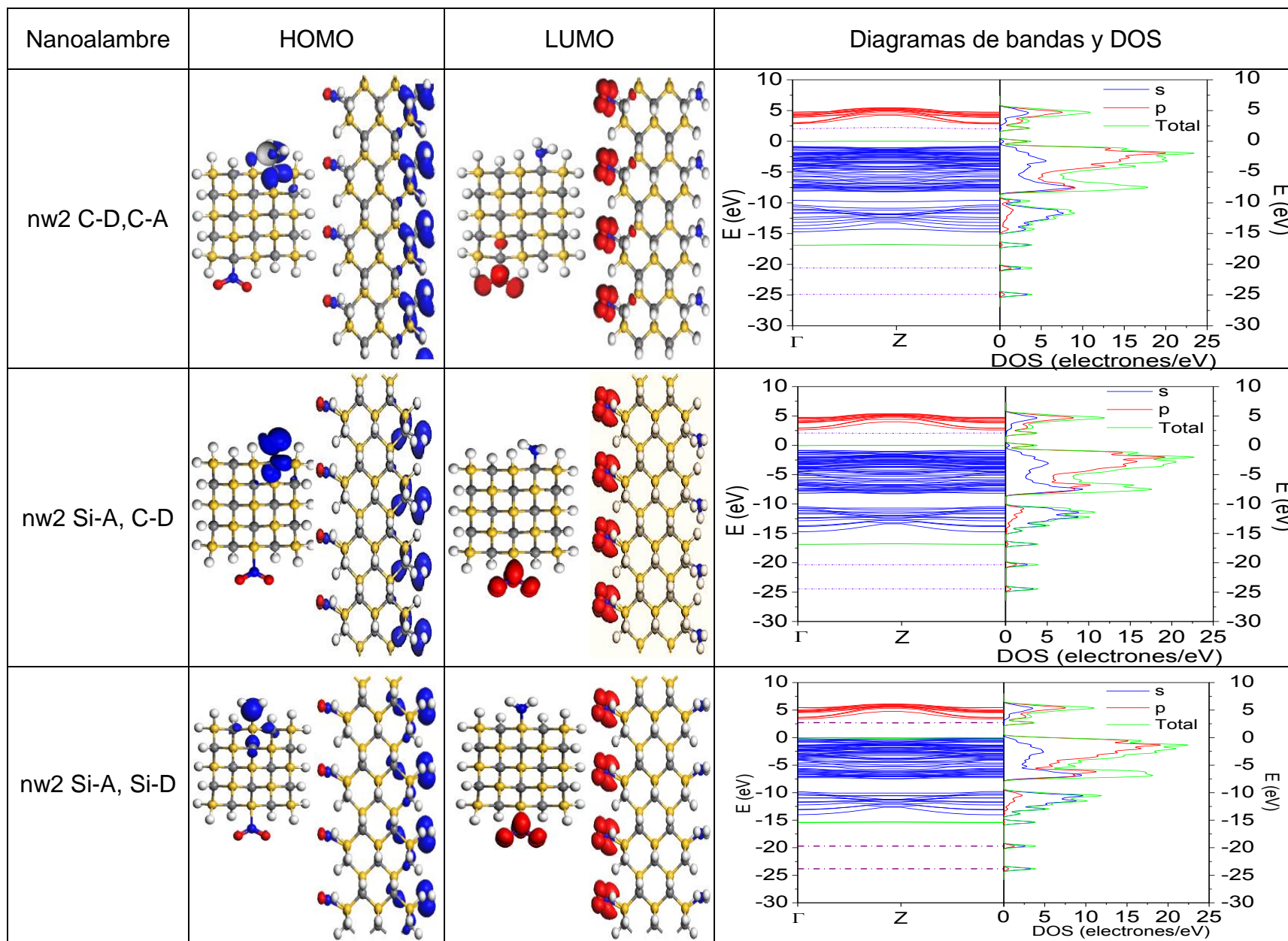


Tabla 7b. Orbitales HOMO, LUMO, diagramas de bandas y DOS de nw2.

A partir de los orbitales mostrados en las tablas 7a y 7b se puede observar cómo es que el orbital HOMO, además de estar localizado principalmente sobre el grupo donador, también tiene presencia sobre los átomos de C cercanos a este grupo, esto es claramente por la electronegatividad del C.

De los diagramas de bandas se puede apreciar cómo el grupo donador de electrones introduce una banda en el grupo de bandas de valencia desplazando a las demás bandas a un nivel más bajo de energía, así como el grupo aceptor introduce una banda en el grupo de bandas de conducción que desplaza a las demás bandas a niveles más altos de energía. En el caso de los nanoalambres con sólo un grupo dopante se escogió las estructuras con el gap electrónico más pequeños, en el caso del grupo donador fue la estructura con el grupo enlazado al átomo de C, para el caso del grupo aceptor fue seleccionado la estructura donde está enlazado a un átomo de Si.

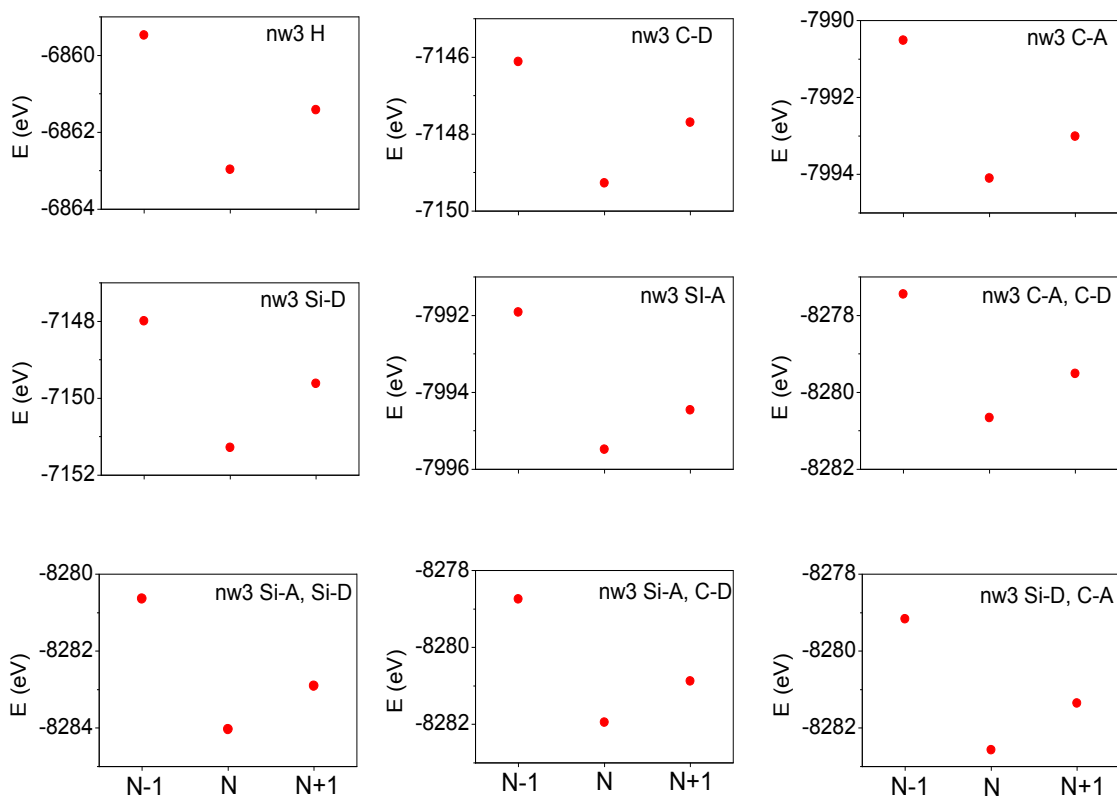
El efecto de la disminución en el gap electrónico de los nanoalambres es mayor cuando se introducen ambos grupos, donador y aceptor al mismo tiempo. Se analizó el caso de los nanoalambres con menor gap electrónico. En ambos casos se ve claramente cómo es que el HOMO y LUMO de cada una de las nanoestructuras están en caras opuestas lo que provoca un buen flujo de electrones a través del alambre y como es de esperarse, el HOMO se encuentra sobre el grupo donador de electrones en tanto que el LUMO se encuentra sobre el grupo aceptor.

El efecto del dopaje se observa en el diagrama de bandas por la incorporación de bandas en niveles inferiores de energía debida a la presencia de más electrones en la estructura. Las bandas introducidas por la presencia del átomo N están representadas por las líneas de color verde olivo, en el caso del grupo aceptor (NH₂) las bandas introducidas por el átomo de oxígeno están representadas por las líneas punteadas moradas. Debido a la mayor cantidad de electrones y mayor electronegatividad, las bandas introducidas por los átomos de O están a una menor energía que aquellas introducidas por el átomo de N. Con respecto a las densidades electrónicas, se observa que la excitación de los electrones del

extremo de la banda de valencia hacia el extremo de la banda de conducción está totalmente regida por la presencia de los grupos donador y aceptor. Los electrones que se desplazan provienen del grupo $-NH_2$ y se dirigen hacia el grupo $-NO_2$. Cuando no existen grupos donadores y aceptores, la excitación electrónica va de átomos de silicio del centro hacia átomos de carbono del centro del nanoalambre, como era de esperarse. Si sólo está presente el grupo donador, la transición está dada desde este grupo hacia los átomos de C del centro de la nanoestructura. Por el contrario, si sólo está presente un grupo aceptor, la transición se lleva a cabo de dentro de este mismo grupo principalmente, con una pequeña participación de C del centro del nanoalambre. A partir de este resultado, debe hacerse énfasis en que las propiedades de transporte electrónico derivadas de que la transición ocurra en el mismo grupo pueden verse reflejadas en una menor movilidad de electrones en la banda de conducción. Para corroborar esta hipótesis, es necesario hacer un estudio por separado.

5.6 Análisis de índices de reactividad para nw3

A continuación se presentan los cambios energéticos debidos a la ganancia y pérdida de electrones para el último grupo de nanoalambres.



Gráfica 11. Energía de las especies catiónicas, neutras y aniónicas de los nanoalambres tipo nw3.

Al igual que con los nanoalambres tipo nw2, debido a un incremento del número de átomos en el arreglo, las estructuras nw3 neutras presentan una mayor estabilización energética debido a una densidad electrónica más distribuida.

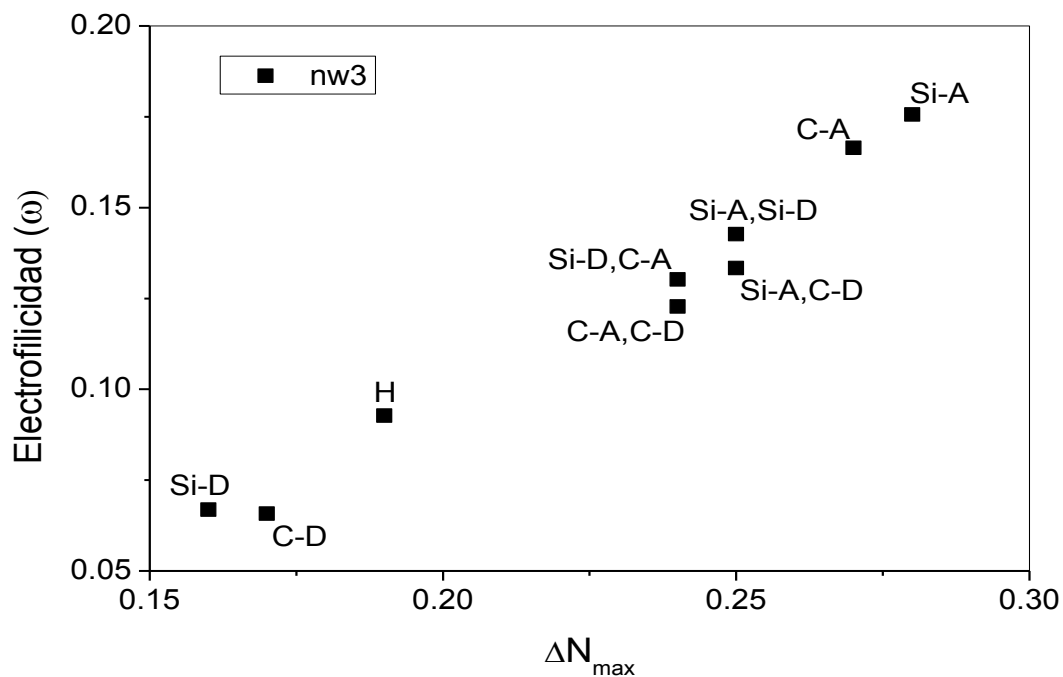
En la tabla 8 se reportan los datos para los índices de reactividad de los nanoalambres del tercer grupo.

Nanoalambre nw3	EI	AE	χ	μ	η	ΔN	ω	$\omega+$	$\omega-$	Gap Químico	Gap Electrónico ^a
H	3.49	-1.55	0.97	-0.97	5.04	0.19	0.093	0.017	0.984	5.04	2.88
C-D	3.15	-1.57	0.79	-0.79	4.72	0.17	0.066	0.033	0.821	4.72	2.26
C-A	3.58	-1.09	1.25	-1.25	4.67	0.27	0.166	0.001	1.248	4.67	2.54
Si-D	3.29	-1.66	0.81	-0.81	4.96	0.16	0.067	0.036	0.851	4.96	2.87
Si-A	3.57	-1.03	1.27	-1.27	4.59	0.28	0.176	0.003	1.273	4.59	2.48
C-A, C-D	3.21	-1.14	1.03	-1.03	4.35	0.24	0.123	0.001	1.034	4.35	1.82
Si-A, Si-D	3.40	-1.12	1.14	-1.14	4.52	0.25	0.143	0.000	1.136	4.52	2.40
Si-A, C-D	3.21	-1.07	1.07	-1.07	4.28	0.25	0.133	0.000	1.068	4.28	1.82
Si-D, C-A	3.40	-1.21	1.09	-1.09	4.60	0.24	0.130	0.001	1.096	4.60	2.48

^aGap calculado a partir del diagrama de bandas.

Tabla 8. Índices de reactividad de los nanoalambres nw3, se muestra también el gap calculado a partir del diagrama de bandas.

En este grupo de nanoalambres, las estructuras que presentan una mayor valor en su electrofilicidad son las que tienen al grupo $-\text{NO}_2$, C-A y Si-A, también presentan el mayor flujo electrónico. Este comportamiento se presenta en la gráfica 12.

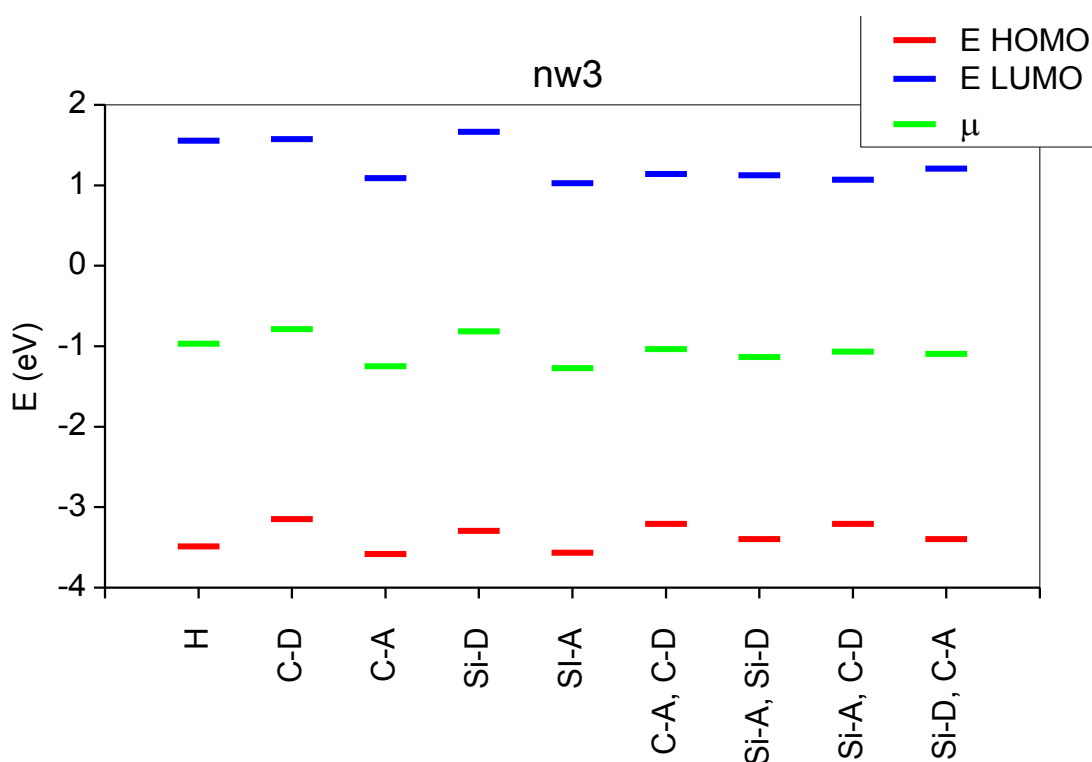


Gráfica 12. Flujo máximo y electrofilicidad para nw1.

El flujo máximo es uno de los parámetros principales que nos indica que tan bien se da el fenómeno de la transferencia de la carga electrónica en el nanoalambre,

de acuerdo a este parámetro el mayor flujo se da en las nanoestructuras que tienen un grupo aceptor ya también su valor es favorable para los nanoalambres que tienen los dos grupos dopantes ya que como se había explicado anteriormente, el efecto se ve favorecido gracias a que un grupo cede un electro y otro lo acepta. En este grupo de nanoalambres, la disminución del flujo electrónico en las estructuras que tienen sólo al grupo donador se hace más evidente.

A partir de los índices de reactividad se construyen los diagramas de energía HOMO-LUMO para el grupo nw3.

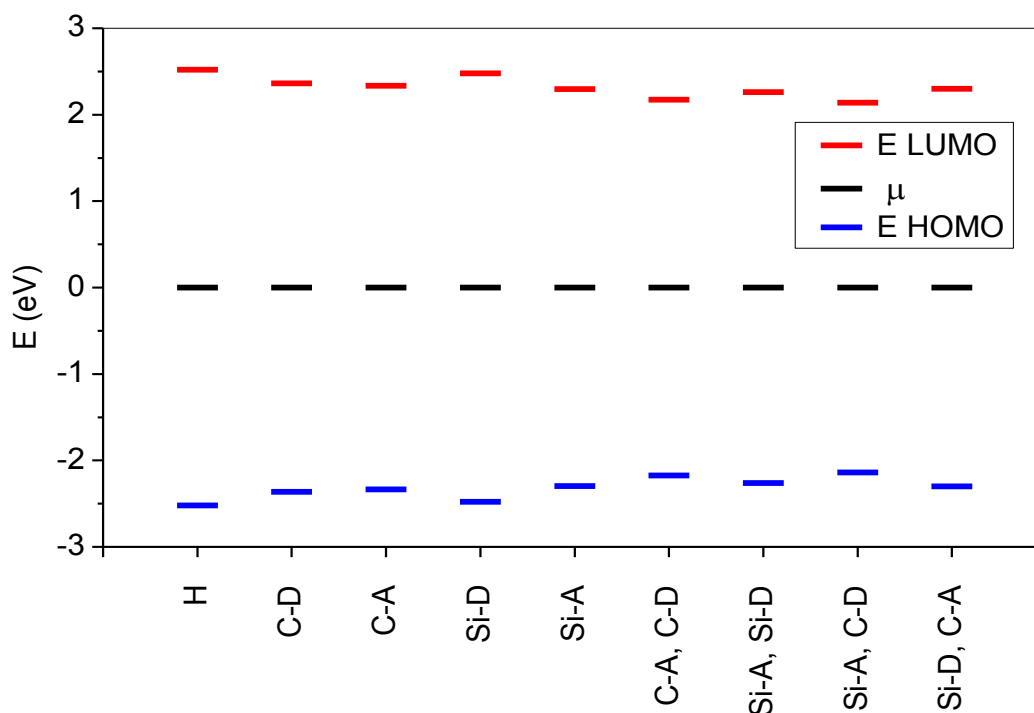


Gráfica 13. Diagrama HOMO-LUMO (eV) para nw3 estimado a partir del teorema de Koopmans, se muestra también el potencial químico (μ).

Al igual que en las estructuras nw1 y nw2, en este grupo de nanoalambres el que está pasivado con hidrógeno y los que sólo tienen al grupo aceptor presentan las energías de ionización más altas, en el caso del primer nanoalambre del grupo esto es debido a que el único electrón del hidrógeno está formando un enlace con los átomos de la estructura por lo que se requiere más energía para romper este enlace, para las estructuras con el grupo aceptor, este comportamiento es debido

al carácter de agente oxidante que presenta dicho grupo, también la electronegatividad del oxígeno tiene un peso importante en esta característica, ya que al ser esta mayor que la de los otros átomos se necesita una mayor cantidad de energía para remover un electrón.

No se presenta una diferencia significativa en la energía de ionización para el caso donde se tienen a los dos grupos dopantes, esto puede deberse a que se tienen las mismas especies químicas en todas las estructuras, sin embargo, se puede notar una pequeña diferencia en el caso en donde el Si está enlazado al grupo D, para este caso, la energía de ionización es más baja que cuando el grupo D está enlazado al C, este comportamiento es debido a que el Si tiene una menor electronegatividad que el C y tiende a ceder más los electrones que forman el enlace, por lo que no se necesita una energía tan alta para sacar uno de estos.

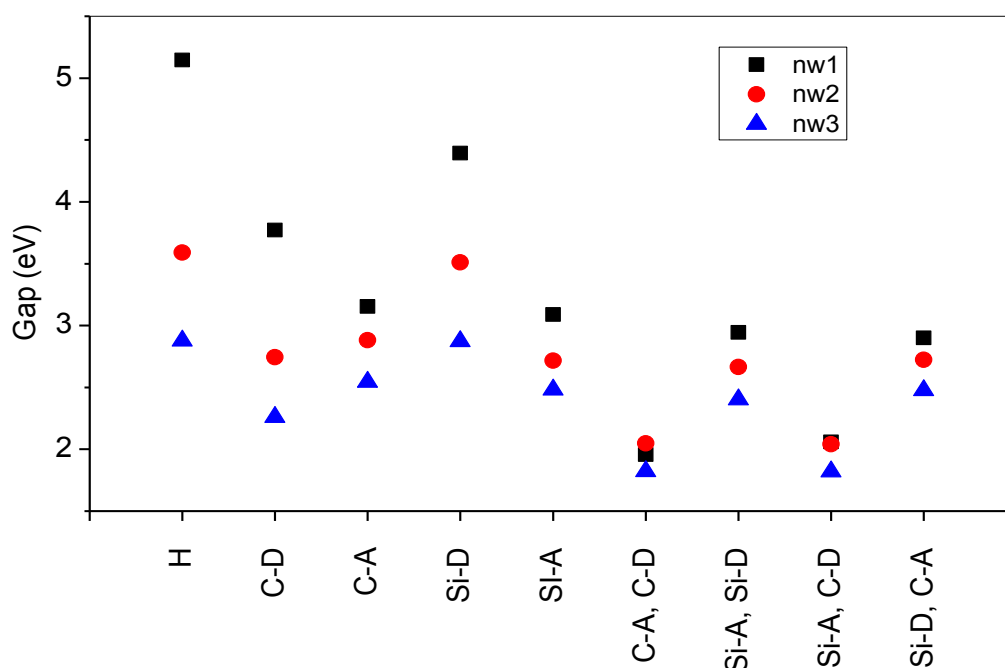


Gráfica 14. Diagrama HOMO-LUMO para nw3. El potencial químico se ha situado en cero para poder hacer comparaciones.

En el caso de la afinidad electrónica, para los nw1 y nw2 el caso donde se presenta la menor afinidad electrónica es para los nanoalambres con la estructura

Si-D, ya que al tener dos de los átomos de menor electronegatividad, N y Si, el proceso de poner un electrón más es menos favorable. Para el caso de las afinidades para un nanoalambres con el mismo grupo dopante pero de diferente tamaño, la afinidad disminuye conforme se aumenta el diámetro, ya que en un nanoalambre de menor tamaño la distribución electrónica en la superficie estará más localizada, lo que dificulta la introducción de un electrón externo.

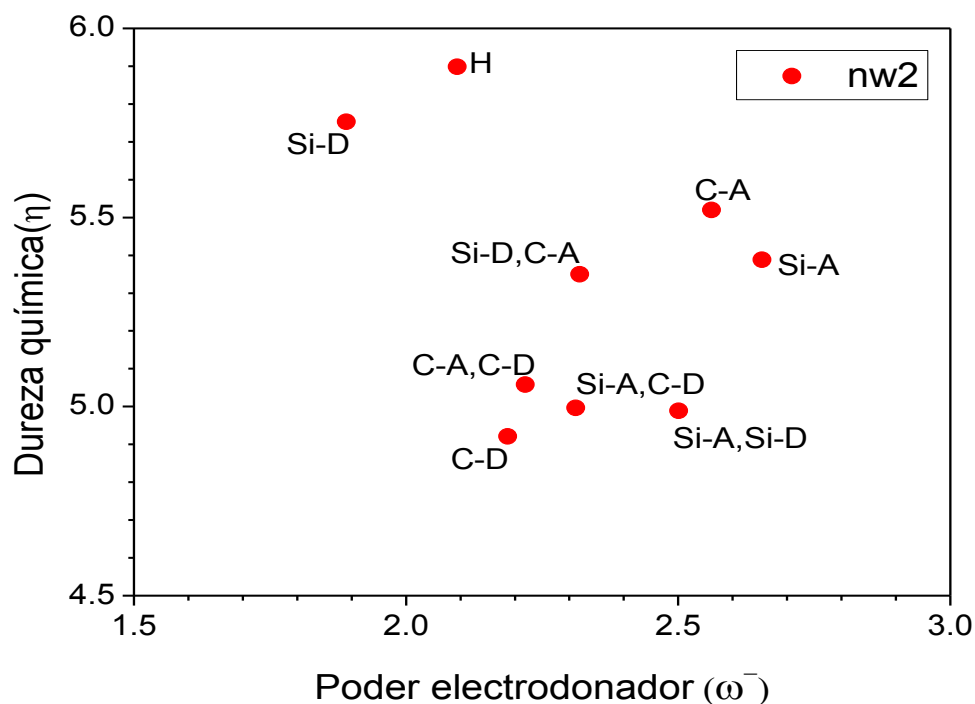
5.7 Gap electrónico



Gráfica 15. Gap electrónico para los diferentes nanoalambres.

El gap electrónico es uno de los parámetros que más se ve afectado por el hecho de haber dopado la superficie de los nanoalambres. Los casos en donde hay una mayor disminución del gap es donde el nanoalambre ha sido dopado con $-\text{NO}_2$ enlazado a un átomo de Si, esto es debido a que el silicio tienen una mayor electronegatividad que el carbono y al estar enlazado al grupo aceptor este tiende a polarizar el enlace de una manera más efectiva que con el carbono, también este comportamiento es debido a que, como ya se mencionó anteriormente, este

tipo de nanoalambre tiene los valores de electrofilicidad y afinidad electrónica más altos por lo que tienen una mayor facilidad de aceptar carga eléctrica. En el caso del grupo donador, las estructuras dopadas con este grupo presentan un menor gap cuando está enlazado a un átomo de C, a partir de estos resultados se puede afirmar que el nanoalambre que presenta un menor gap electrónico es el tipo Si-A, C-D. La tendencia en la variación del gap es similar para los diferentes tamaños de los nanoalambres.

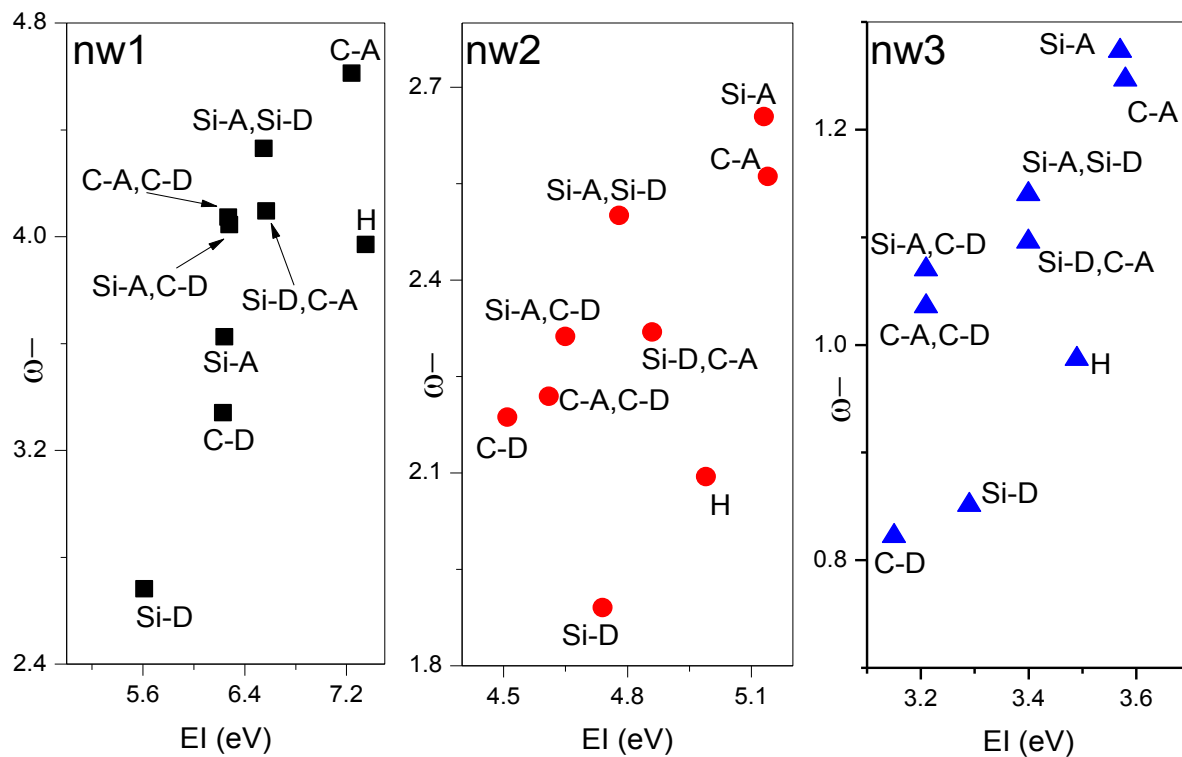


Gráfica 16. Poder electrodonador y dureza química.

De la gráfica 16 se puede observar que los nanoalambres que tienen un grupo aceptor tienen una menor dureza química a comparación del primer nanoalambre sin dopaje, en general este comportamiento se incrementa cuando se presentan los dos grupos en la misma estructura, el poder electrodonador de las mismas no presenta grandes cambios.

Las estructuras de diámetro menor son las que presentan mayor poder electrodonador pero que a la vez tienen la mayor resistencia al cambio en su densidad electrónica, esto es debido a que al estar los electrones en una región más localizada se necesita de una mayor energía para provocar un cambio en

esta configuración. Tanto el valor del poder aceptor como el de la dureza química disminuyen conforme se incrementa el diámetro.



Gráfica 17. Energía de ionización y poder electrodonador.

A partir de la gráfica 17 se observa que el comportamiento entre la energía de ionización y el poder electrodonador es proporcional ya que ambos involucran el proceso de remover un electrón de la estructura.

Para el caso de las estructuras que tienen un mayor flujo también presentan las mayores electrofilicidades, siendo los nanoalambres que tienen a un grupo aceptor los que mayor flujo tienen, esto puede ser debido a que hay resonancia en el grupo aceptor debido a la deslocalización de los electrones de los átomos de oxígeno por lo que se esperaría un mayor flujo en esa zona.

6. Conclusiones

Cuando el nanoalambre es dopado con un grupo $-\text{NO}_2$, el nitrógeno introduce un estado desocupado en las bandas de conducción, hacia esta banda es a la que se irían los electrones una vez que se lleve a cabo la excitación electrónica, esto tiene como consecuencia una disminución del gap. Este comportamiento corresponde a un semiconductor tipo n.

Cuando al nanoalambre se le agrega un grupo $-\text{NH}_2$ el efecto de este grupo disminuye la energía para el resto de las bandas ocupadas y aparece en la banda de valencia un nuevo estado que corresponde a un nuevo HOMO, esta nueva banda disminuye la brecha de energía prohibida, por lo que una menor cantidad de energía será necesaria para llevar a cabo la excitación electrónica. En este caso los electrones están disponibles en este nivel pasando al primer estado desocupado una vez que se lleva a cabo dicha excitación. Este comportamiento corresponde a un semiconductor tipo p.

Con estos comportamientos se puede inferir que al poner un nanoalambre con un grupo aceptor junto a uno que tenga un grupo donador o al tener estructuras que tenga los dos grupos dopantes se puede construir una unión p-n, lo que implica que habría flujo de carga controlable. Este tipo de dispositivos son los que se utilizan en la electrónica moderna como diodos o transistores, por citar un ejemplo.

Todos los nanoalambres que tienen un grupo dopante presentan una disminución en el ancho de la brecha de energía prohibida (gap), lo cual se incrementa cuando se tiene ambos grupos en la misma estructuras y es mayor para el nanoalambre Si-A, C-D, así mismo esta es una de las estructuras que presentan una mayor electrofilicidad y flujo máximo, por lo que se destaca como uno de los nanoalambres que presentaría más favorablemente la conducción electrónica. Así mismo también se observa que el gap disminuye con el aumento del diámetro del nanoalambre.

El nanoalambre que mejor actúa como agente reductor, es el que tiene la forma Si-D, ya que presenta la energía de ionización y el poder electrodonador más bajos.

El nanoalambre que mejor actúa como agente oxidante es el tipo C-A, ya que presenta la afinidad electrónica y el poder electroceptor más altos.

7. Referencias

1. Calvino M., Trejo A., Ramos E., Cruz-Irisson M. *Nanoscale Research Letters* 2012, **7**:471.
2. Trejo A., Calvino M., Ramos E., Carvajal E., Cruz-Irisson M. *Rev. Mex. Fís.* **57** (2) (2011) 22-25.
3. Feynman R: ***There's Plenty of Room at the Bottom.*** 1959.
4. Drexler E. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* Vol. **78**, No.9, pp. 5275-5278, 1981.
5. <http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>
6. Peercy P. *Nature.* Vol. **406**, pp. 1023-1026, 2000.
7. Moore G. *Proceedings of the IEEE.* Vol. **86**, No. 1, 1998.
8. Park Y, Choong V, Gao Y, Hsieh B, Tang W. *Appl. Phys. Lett.* **68** (19), 1996.
9. Cho K, Wang X, Nie S. *Clin. Cancer Res.* 2008, **14** (5).
10. Reed M, Randall J, Aggarwal R, Matyi R, Moore T, Wetsel A. *Phys. Rev. Lett.* Vol. **60**, No. 6, 1988.
11. Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F, Yan H. *Adv. Mat.* **15**, pp. 353-389, 2003.
12. Koski K, Cui Y. *ACS. Nano.* Vol. **7**, No. 5, pp. 3739-3743, 2013.
13. Iijima S. *Nature.* Vol. **354**, pp. 56-58, 1991.
14. Goel S. *J. Mat. Res.* Vol. **27**, No. 23, 2012.
15. Appell D. *Nature.* Vol. **419**, pp. 553-555, 2002.
16. Holmes J, Johnston K, Doty C, Korgel B. *Science.* Vol. **287**, pp. 1471-1473, 2000.
17. Moissan H. *Comptes Rendus.* **139**, pp. 773-780, 1904.
18. Acheson G. ***Production of artificial crystalline carbonaceous material.***
U.S. Patent 492767 A.
19. Brennan J, Prewo K. *Journal of Material Sciences.* **17** (1982), pp. 2371-2383.

20. Kiselov V, Lytvyn P, Yukhymchuk V, Belyaev A, Vitusevich S. *J. Appl. Phys.* **107**, 093510, 2010.
21. Kim K, Chung G. *Sensors and Actuators B.* **157**, pp. 482-487, 2011.
22. Cui Y, Wei Q, Park H, Lieber C. *Science.* Vol. **293**, pp. 1289-1292, 2001.
23. Ossicini S, Amato M, Guerra R, Palumbo M. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, pp. 1637-1649, 2010.
24. Cheung R. ***Silicon carbide micro electromechanical systems for harsh environments.*** Imperial College Press 2006.
25. Muranaka T, Kikuchi Y, Yoshizawa T, Shirakawa N, Akimitsu J. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**. 044204, 2008.
26. Sekine T, Kobayashi T. *Phys. Rev. B.* vol. **55**, no. 13, pp. 8034-8037. 1997.
27. Bhatnagar M, Baliga B. *IEEE Transactions on Electron Devices.* Vol. **40**. No. 3, pp. 645-655, 1993.
28. Roschke M, Schwierz F. *IEEE Transactions on Electron Devices.* Vol. **48**, no. 7, pp. 1442-1447, 2001.
29. Woo H, Czerw R, Webster S, Carroll D, Ballato J, Strevens A, O'Brien D, Blau W. *Appl. Phys. Lett.* Vol. **77**, no. 9, pp. 1393-1395, 2000.
30. Levine I. ***Quantum Chemistry.*** 5th edition, Prentice Hall.
31. Born M., Oppenheimer R. ***Zur Quantentheorie der Molekeln.*** Annalen der Physik. **389**. 20. 1927.
32. Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev.* Vol. **136**, no. 3B, pp. B864-B871, 1964.
33. Kohn W, Sham L. *Phys. Rev.* Vol. **140**, no. 4A, pp. A1133-A1138, 1965.
34. Cuevas G., Cortés F. ***Introducción a la Química Computacional.*** Fondo de Cultura Económica, 2003.
35. Viñes Francesc. ***Estudio de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transición.*** Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. 2008.
36. Kittel C. ***Introduction to Solid State Physics.*** John Wiley & Sons. 2005.
37. Accelrys Inc., CASTEP Users Guide (San diego, Accelrys Inc.2001)
38. B. Hammer, L.B. Hansen and J.K. Norskov, *Phys. Rev. B* **59**(1999) 7413
39. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* **77**. No. 18. 1996.

40. Madsen G. *Phys. Rev. B* **75** (2007) 195108.
41. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
42. H.J. Monkhorst, and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
43. B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, and M.L. Cohen, *J. Comp. Phys.* **131** (1997) 233.
44. Luo J., Quan Z., Min Q., Lei J., Qin Z. *J. Phys. Chem. A* 2006, **110**.
45. Chermette H. *Journal of Computational Chemistry*. Vol. **20**. No. 1. 1999.
46. Parr R., Szentpály L., Liu S. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **121**, 1922-1924.
47. Gázquez J., Cedillo A., Vela A. *J. Phys. Chem. A* 2007, **111**, 1966-1970.