



Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Ciencias



"CÁLCULO Y ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE
MÍNIMA ENERGÍA DEL SELENIURO DE CADMIO EN SU
FASE ZINCOBLLENDE Y CON DOPAJE DE NIQUEL"

TESIS DE LICENCIATURA

por

C. Iasser Gutiérrez Valdés

para obtener el título de

FÍSICO

Asesores:

Dr. Porfirio Domingo Rosendo Francisco

Dr. Luis Enrique Díaz Sánchez

Toluca, Estado de México

Marzo 2017



Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Ciencias



“CÁLCULO Y ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE MÍNIMA ENERGÍA DEL SELENIURO DE CADMIO EN SU FASE ZINCBLLENDE Y CON DOPAJE DE NÍQUEL”

TESIS DE LICENCIATURA

por

C. Iasser Gutiérrez Valdés

para obtener el título de

FÍSICO

Asesores:

Dr. Porfirio Domingo Rosendo Fransisco

Dr. Luis Enrique Díaz Sánchez

Toluca, Estado de México

Marzo 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

Resumen

Facultad de Ciencias UAEMex
Licenciatura en Física

por

C. Iasser Gutiérrez Valdés

En este trabajo se realizó un análisis para encontrar la relación entre el parámetro de red y la energía del Seleniuro de Cadmio (CdSe), dicho análisis se hizo con el semiconductor puro y en presencia de un dopaje de Níquel (Ni).

A continuación se dará un breve resumen del contenido de esta tesis.

El capítulo 1 contiene una introducción sobre el CdSe, mencionando aplicaciones, características electrónicas y propiedades de la celda unitaria de este semiconductor. De igual manera, se encuentra una breve descripción de las propiedades del Níquel y la explicación por la cual se eligió como elemento dopante.

El capítulo 2 expone el objetivo general y los objetivos específicos, que fueron propuestos para la realización de esta tesis.

El capítulo 3 contiene la teoría en la que se basó el análisis de este trabajo.

El capítulo 4 muestra los resultados y la discusión de los estudios que se hicieron en el CdSe, antes y después de dopar con Níquel.

El capítulo 5 contiene las conclusiones finales de la tesis.

Gracias al análisis del parámetro de red en presencia del dopaje, se obtuvieron otros resultados que presentan cambios significativos en las propiedades electrónicas del CdSe como lo son: la densidad de carga electrónica y la configuración de la estructura de bandas.

Agradecimientos

Quiero agradecer en este trabajo a mis padres y hermano Juan Ramón Gutiérrez Juárez, María del Carmen Valdés Escalona y Jafet Gutiérrez Valdés gracias por estar siempre conmigo y nunca dejarme atrás, los amo.

De igual manera quiero agradecer a mis amigos que han estado siempre ahí para mí empezando con mis hermanos Asiel, Luis, Dany, Adela y Brandón, a mis grandes amigos Roxana, Mahly, Amellalyt, Pepe, Freddy, Marvin, Daniel.

And special mention to my dearest foreign friends Luísa Helena das Graças Vilela Gonçalves, Mira Tomic, 思琪, 钟隽, 郑钰婷 even knowing we are so far I must thank you for everything.

Gracias a mis asesores por su tiempo y atención.

Gracias a CONACyT por su apoyo económico en el proyecto “Estudio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Nanocompuestos.

Dedicatoria

*A la memoria de
Dr. José Antonio Aguilar Sánchez*

致力于我美丽的张陆娥

Índice general

Resumen	II
Agradecimientos	III
Lista de Figuras	VII
Lista de Tablas	IX
1. Introducción	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo General	3
2.2. Objetivos Particulares	3
3. Marco teórico	4
3.1. Ecuación de Schrödinger	4
3.2. Principio de Exclusión de Pauli	6
3.3. Aproximación Adiabática	7
3.4. Teorema de Bloch	8
3.5. Funcionales	9
3.6. Principio Variacional del Estado Base	10
3.7. Aproximación Hartree-Fock	11
3.8. Funcional de energía Khon-Sham	13
3.9. Teorema de Hohenberg-Kohn	14
3.10. Ondas Planas	15
3.11. Energía de Correlación	16
3.12. Aproximaciones	16
3.12.1. Aproximación de la Densidad Local	16
3.12.2. Aproximación del Gradiente Generalizado	17
3.12.3. Método de campo auto-consistente	18
3.13. Simulación de Estructuras Cristalinas	18
3.14. Simulación computacional	19
3.15. Electronegatividad	20
3.16. Estructura de bandas energéticas	21
4. Resultados	22
4.1. Celda Unitaria de CdSe	22
4.1.1. Parámetro de red de la Celda Unitaria CdSe	23

4.1.2.	Densidad de Carga de la Celda Primitiva del CdSe	24
4.1.3.	Estructura de Bandas de la celda primitiva del CdSe	25
4.2.	Dopaje sustitucional de Cd por Ni	26
4.3.	Dopaje sustitucional de Se por Ni	29
4.4.	Densidad de Carga de los Dopajes	33
4.4.1.	Densidad de Carga de Supercelda CdSe con dopaje de Ni del 25, 50 y 75 por ciento sustituyendo Cd	34
4.4.2.	Densidad de Carga de Supercelda CdSe con dopaje de Ni del 25, 50 y 75 por ciento sustituyendo Se	37
4.5.	Estructuras de Bandas de los dopajes	40
5.	Conclusiones	46
	Bibliografía	47

Índice de figuras

1.1. Esquema representativo de la estructura ZSe del CdSe	1
1.2. Esquema representativo de la estructura ZSe del CdSe con un dopaje sustitucional de Ni del 25 por ciento	2
3.1. Esquema de las dos regiones de las funciones de onda en PAW.	15
4.1. Celda aumentada con un esquema representativo (derecha) de la celda unitaria (izquierda). Donde se puede apreciar la misma red en ambas figuras.	22
4.2. Análisis entre la relación del parámetro de red y la energía mínima de enlace.	23
4.3. Celda primitiva del CdSe.	24
4.4. Celda primitiva de la Figura 4.3 mostrando la densidad de carga de los átomos de Cd, en unidades de $\frac{Q}{V}$	24
4.5. Celda primitiva de la Figura 4.3 mostrando la densidad de carga de los átomos de Se en unidades de $\frac{Q}{V}$	25
4.6. Configuración electrónica de bandas del CdSe.	26
4.7. Supercelda de CdSe con un dopaje de 25 por ciento de Ni sustituyendo 25 por ciento de Cd.	27
4.8. Supercelda de CdSe con un dopaje de 50 por ciento de Ni sustituyendo 50 por ciento de Cd.	28
4.9. Supercelda de CdSe con un dopaje de 75 por ciento de Ni sustituyendo 75 por ciento de Cd.	29
4.10. Supercelda de CdSe con un dopaje de 25 por ciento de Ni sustituyendo 25 por ciento de Se.	30
4.11. Supercelda de CdSe con un dopaje de 50 por ciento de Ni sustituyendo 50 por ciento de Se.	31
4.12. Supercelda de CdSe con un dopaje de 75 por ciento de Ni sustituyendo 75 por ciento de Se.	32
4.13. Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 50 por ciento de Se por Ni.	33
4.14. Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 25 por ciento.	34
4.15. Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.14 en unidades de $\frac{Q}{V}$	34
4.16. Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 50 por ciento.	35
4.17. Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.16 en unidades de $\frac{Q}{V}$	35
4.18. Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 75 por ciento.	36
4.19. Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.18 en unidades de $\frac{Q}{V}$	36
4.20. Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 25 por ciento.	37
4.21. Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.20 en unidades de $\frac{Q}{V}$	37

4.22. Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 50 por ciento.	38
4.23. Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.22 en unidades de $\frac{Q}{V}$. . .	38
4.24. Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 75 por ciento.	39
4.25. Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.24 en unidades de $\frac{Q}{V}$. . .	39
4.26. Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 25 por ciento de Cd por Ni respectivamente.	40
4.27. Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 50 por ciento de Cd por Ni.	41
4.28. Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 75 por ciento de Cd por Ni.	42
4.29. Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 25 por ciento de Se por Ni.	43
4.30. Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 50 por ciento de Se por Ni.	44
4.31. Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 75 por ciento de Se por Ni.	45

Índice de tablas

4.1. Tabla con los valores obtenidos, energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe con respecto al valor mínimo de la Figura 4.2.	23
4.2. Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, párametro de red y distancia interatómica.	25
4.3. Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 25 por ciento.	27
4.4. Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 50 por ciento.	28
4.5. Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 75 por ciento.	29
4.6. Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 25 por ciento.	30
4.7. Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 50 por ciento.	31
4.8. Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe con, un dopaje del 75 por ciento.	32
4.9. Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.26.	40
4.10. Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.27.	41
4.11. Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.28.	42
4.12. Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.29.	43
4.13. Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.30.	44
4.14. Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.30.	45

Capítulo 1

Introducción

Los materiales semiconductores juegan un papel muy importante en el desarrollo tecnológico actual; sin embargo, aún se desconocen muchas de sus propiedades físicas. Por tal, motivo es imprescindible analizarlos desde el punto de vista teórico-experimental y computacional, para poder comprender sus diferentes características y ver las posibles aplicaciones, con el fin de lograr un desarrollo y mejoramiento en la tecnología con base a los resultados de estos análisis.

En este trabajo se realiza un estudio exhaustivo con base a primeros principios del Seleniuro de Cadmio (CdSe) en su estructura Zinblende (ZSe) y en presencia de un dopaje sustitucional de Níquel (Ni). En la figura 1-1 se muestra el CdSe en su estructura ZSe y en la figura 1-2 se muestra el CdSe en la misma estructura pero con un dopaje sustitucional de Ni[1].

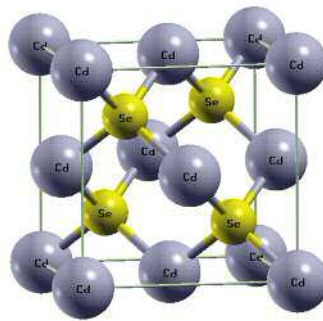


FIGURA 1.1: Esquema representativo de la estructura ZSe del CdSe

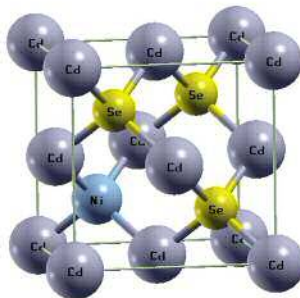


FIGURA 1.2: Esquema representativo de la estructura ZSe del CdSe con un dopaje sustitucional de Ni del 25 por ciento

En el análisis de semiconductores, se denomina dopaje al proceso de agregar intencionalmente impurezas en la estructura de un semiconductor con el fin de cambiar sus propiedades electrónicas y magnéticas.

El CdSe es un semiconductor compuesto por Cadmio (Cd) y Selenio (Se) de los grupos II - IV de la tabla periódica, tiene una gap electrónico de 1.74 eV, a temperatura ambiente (300 K)[2]. El CdSe en los últimos años ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, las cuáles lo hacen un material ampliamente usado en celdas solares, amplificadores de fibra óptica, diodos emisores de luz, etc.[3, 4].

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo General

Simular las condiciones físicas necesarias para encontrar la estructura de mínima energía del (CdSe) en su fase Zinblende (ZnS) con un dopaje de Níquel (Ni) en su celda unitaria.

2.2. Objetivos Particulares

Los objetivos particulares se realizaron en dos partes, una con el CdSe puro y con CdSe en presencia del dopaje de Ni, con el fin de comparar los cambios en sus propiedades electrónicas antes y después del dopaje sustitucional.

- 1.- Obtener la configuración de la estructura de bandas electrónicas.
- 2.- Analizar la morfología de la densidad electrónica.
- 3.- Calcular el gap electrónico para distintos dopajes considerados.

Capítulo 3

Marco teórico

Para poder comprender el problema y analizar las propiedades electrónicas del CdSe dopado con Níquel es necesario hacer uso de la **Teoría Funcional de la Densidad** (DFT, por sus siglas en inglés), la cual es una aproximación a la solución de la ecuación de Schrödinger. Esta es una teoría de primeros principios, que puede describir la estructura de sólidos cristalinos así como la distancia interatómica entre sus elementos. En esta sección se dará un resumen detallando las partes más importantes de DFT, de este modo el lector podrá adquirir una perspectiva acerca de esta teoría y su alcance en el estudio de nano estructuras cristalinas.

3.1. Ecuación de Schrödinger

Haciendo uso del formalismo de la mecánica cuántica clásica para resolver cualquier problema en la estructura electrónica de la materia se utiliza la ecuación de Schrödinger. Para la mayoría de los casos solo concierne a los problemas con átomos y moléculas sin interacciones dependientes del tiempo. Por tal motivo, debemos enfocarnos en la forma de la ecuación de Schrödinger no dependiente del tiempo, por ejemplo, para un electrón aislado en un sistema atómico o molecular en la aproximación Born-Oppenheimer no relativista está dada por:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3.1)$$

donde E es la energía electrónica, $\Psi = \Psi(x_0, x_1, x_2, x_3 \dots x_N)$ es la función de onda, y \hat{H} es el operador Hamiltoniano.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \right) \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \left(+\frac{1}{r_{ij}} \right), \quad (3.2)$$

para el cual,

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (3.3)$$

es el potencial externo que actúa sobre el i -ésimo electrón y representa el potencial debido a la carga del núcleo Z_{α} . Las coordenadas x_i del i -ésimo electrón comprende el espacio de coordenadas x_i y el espín en coordenadas s_i .

Cuando campos adicionales están presentes, la ecuación 3.3 contiene términos extras. Con esto podemos reescribir 3.2 como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (3.4)$$

donde,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right), \quad (3.5)$$

es la energía cinética del sistema,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (3.6)$$

es la energía de atracción núcleo-electrón del sistema, y

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.7)$$

es la energía de repulsión electrón-electrón del sistema. La energía total W que incluye el término E que es la energía electrónica, más la energía de debida a la interacción núcleo-núcleo

$$V_{nn} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}, \quad (3.8)$$

esto es

$$W = E + V_{nn}, \quad (3.9)$$

de este modo no es necesario resolver 3.9 porque incluye E y V_{nn} en la definición del Hamiltoniano \hat{H} y funciona para resolver la ecuación de Schrödinger de la forma $\hat{H}\Psi = W\Psi$. Esta ecuación debe resolverse con las condiciones de frontera apropiadas. Ψ por lo tanto tiene que comportarse igual desde cero hasta el infinito para todo átomo o molécula, obedeciendo las condiciones apropiadas de un sólido regular infinito. Por otro lado, recordemos que $|\Psi|^2$ es una distribución de probabilidad entonces:

$$|\Psi(\mathbf{r}^N, \mathbf{s}^N)|^2 dr^N, \quad (3.10)$$

donde Ψ es la probabilidad de encontrar un sistema de coordenadas entre r^N y $r^N + dr^N$ y las coordenadas de espín son igual s^N [5, 6].

3.2. Principio de Exclusión de Pauli

Dos electrones en un mismo átomo **no** pueden tener un *número cuántico* idéntico. Este es un ejemplo del principio general que no sólo se aplica en electrones, sino también a otras partículas de espín “ $\frac{1}{2}$ ” (*fermiones*). No se aplican a partículas de espín entero (*bosones*).

La naturaleza del principio de exclusión de Pauli se puede comprender mediante la suposición de que los electrones 1 y 2 están en los estados a y b respectivamente, la función de onda para el sistema de dos electrones es:

$$\Psi = \Psi_1(a)\Psi_2(b), \quad (3.11)$$

donde Ψ es la amplitud de la probabilidad de que el electrón 1 esté en el estado “ a ” y el electrón 2 esté en el estado “ b ”.

Ψ_1 es la amplitud de la probabilidad de que el electrón 1 esté en el estado “ a ”.

Ψ_2 es la amplitud de la probabilidad de que el electrón 2 esté en el estado “ b ”.

Pero esta función de onda no es aceptable porque los electrones son idénticos e indistinguibles. Para esto, se debe utilizar una combinación lineal de los dos estados posibles, ya que es imposible determinar que electrón se encuentra en que estado. La función de onda que describe el estado en el que se encuentran los electrones y los estados “ a ” y “ b ”, se pueden escribir como:

$$\Psi = \Psi_1(a)\Psi_2(b) \pm \Psi_1(b)\Psi_2(a), \quad (3.12)$$

las partículas de espín semientero deben tener funciones de onda antisimétricas, y las partículas de espín entero deben tener funciones de onda simétricas.

En la ecuación (3.12) el signo ($-$) en la ecuación obliga a la función de onda a desaparecer, si ambos estados son “ a ” o “ b ”, lo que implica que es imposible que dos electrones ocupen el mismo estado cuántico[6].

3.3. Aproximación Adiabática

La ecuación de Schrödinger para muchas partículas es:

$$\left[-\hbar^2 \left(\sum_i \frac{\hbar_i^2}{2m_e} + \sum_j \frac{\hbar_j^2}{2M_n} \right) + \sum_i \sum_{i \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} + \sum_j \sum_{j \neq k} \frac{Z_j Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} - \sum_i \sum_{i \neq k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right] \Psi = E\Psi, \quad (3.13)$$

considerando que la masa del ión es mucho mayor que la del electrón:

$$M_n \gg m_e,$$

y la energía de interacción ión-ión puede considerarse como un parámetro externo constante:

$$\sum_j \sum_{j \neq k} \frac{Z_j Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|}, \quad (3.14)$$

entonces la ecuación 3.13 puede reescribirse como[5, 7]

$$\frac{1}{2} \left[-\hbar^2 \left(\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m_e} \right) + \sum_i \sum_{i \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} - \sum_i \sum_{i \neq k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right] \Psi_e = E \Psi_e. \quad (3.15)$$

3.4. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch dice que en un sistema periódico sólido cada función de onda electrónica puede ser descrita como el producto de dos funciones: una que describe la parte periódica del sistema y otra el aspecto ondulatorio, esto es

$$\psi_i(\mathbf{r}) = u_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.16)$$

donde la función u_i posee la misma periodicidad que la red, es decir $u_i(x) = u_i(x + a)$, siendo a el parámetro de red, esto significa, que las autofunciones de la ecuación de onda para un potencial cristalino periódico son el producto de una onda plana y otra función periódica con un período de la red cristalina. Un factor muy importante es la naturaleza del número de onda $k = \frac{(2\pi)}{\lambda}$, del que depende la energía E del electrón. la relación energética se llama “relación de dispersión” y a partir de ella se puede obtener gran cantidad de información sobre las propiedades electrónicas de un cristal, como la densidad de estados o la masa efectiva de los portadores.

Aplicando el teorema de Bloch, se puede demostrar que la forma general de la relación de dispersión es:

$$\cos(ia) = \frac{\cos(Qa + \delta)}{|t|}, \quad (3.17)$$

donde Q se define de modo que la energía es $E = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}$ y $t = \exp(i\delta)$ es el coeficiente de transmisión para un electrón libre, esta energía incide en el potencial, el cual se repite en cada punto de la red[5, 8].

3.5. Funcionales

Un funcional es una función que depende de varias funciones, por ejemplo, definimos a G como una clase de funciones $f(x)$, y además $f(x)$ esta definida dentro del espacio vectorial $\mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$ de tal modo que las funciones $f(x)$ cumplen con las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \forall f(x) \quad \text{existe} \quad \|f(x)\| \in \mathfrak{R} \\ \forall \lambda, \quad \forall f(x) \rightarrow \|\lambda f(x)\| = \|\lambda\| \|f(x)\|, \end{aligned}$$

si dentro del espacio real \mathfrak{R} existe un conjunto de funciones G y definimos nuestras funciones dentro del conjunto, tal que: $f(x) \in G$, podemos definir la función F cuyo dominio $D(F)$ son el conjunto de funciones $f(x)$, por lo tanto el funcional se escribe como $F[f(x)]$, puesto que G define todo el dominio de F y todas las funciones $f(x)$, G se puede definir como “Campo de funciones de la funcional”.

Variación de una funcional. Para definir la variación de una funcional, es necesario recordar la diferenciabilidad de funciones, porque si definimos que el dominio de la funcional F donde es continuo, se puede definir la continuidad de la diferencial de la funcional, en otras palabras es lo mismo que la continuidad de la variación de la funcional. Primero se define que el dominio de la funcional sea $\mathbf{x} : \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$ y debe cumplir con las condiciones mencionadas para $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, y para una pequeña variación $\mathbf{h} = (h_1, h_2, \dots, h_n)$ con la siguiente condición:

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{h}) - f(x) = df_x(\mathbf{h}) + \epsilon \|\mathbf{h}\|, \quad \text{con} \quad \epsilon \rightarrow 0, \quad (3.18)$$

para el caso más sencillo donde ϵ no es una función de x por lo tanto se puede hacer tender a cero, y escribir que:

$$df_x(\mathbf{h})|_{x_0} = \sum_i^n \frac{\delta f}{\delta x_i} h_i|_{x_0}, \quad \text{con} \quad \mathbf{X}_0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0), \quad (3.19)$$

esta variación puede tener dependencia en $\mathbf{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ y en $\mathbf{h} = (h_1(x_1, x_2, \dots, x_n), h_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \dots, h_n(x_1, x_2, \dots, x_n))$ y $df_x(\mathbf{h})|_{x_0}$

al ser evaluada, resulta ser una función que sólo depende de la variación de h , de manera análoga para un funcional F con dominio $D(F)$ y $f \in D(F)$ es diferenciable si existe un funcional $\delta F_{f(x)}$ [5],

$$\begin{aligned} F[f(x) + h(x)] - F[f(x)] = \delta F_f[\mathbf{H}(x)] + \epsilon \|\mathbf{h}\| \\ \text{con} \quad \epsilon \rightarrow 0 \quad (\epsilon \|\mathbf{h}\|) \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (3.20)$$

3.6. Principio Variacional del Estado Base

Cuando un sistema se encuentra en el estado Ψ , el cual puede o no satisfacer 3.1, el promedio de la energía está dado por la siguiente ecuación

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (3.21)$$

donde,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx, \quad (3.22)$$

además se tiene

$$E[\Psi] \geq E_0, \quad (3.23)$$

lo que implica entonces que la energía se calcula por una Ψ que está por arriba de la verdadera energía del estado base E_0 . La minimización completa del funcional $E[\Psi]$, con respecto a todas las funciones de onda permitidas por todos los N electrones, darán el verdadero estado base Ψ_0 y la energía $E[\Psi_0] = E_0$, esto es

$$E_0 = E[\Psi], \quad (3.24)$$

una prueba formal del principio de mínimo de energía es $E[\Psi] \geq E_0$. Expandiendo Ψ en los términos de los eigen-estados normalizados de \hat{H} , Ψ_k

$$\Psi = \sum_k C_k \Psi_k, \quad (3.25)$$

entonces la energía se convierte en,

$$E[\Psi] = \frac{\sum_k |C_k|^2 E_k}{\sum_k |C_k|^2}, \quad (3.26)$$

donde E_k es la energía del K -ésimo eigen-estado de \hat{H} , porque $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, $E[\Psi]$ siempre es más grande o igual que E_0 , y encuentra el mínimo sí y solo sí $\Psi = C_0 \Psi_0$. Cada eigen-estado Ψ es un extremo del funcional $E[\Psi]$, esto quiere decir que puede sustituir la ecuación 3.1 con el principio variacional[5][7][8].

3.7. Aproximación Hartree-Fock

Suponiendo que Ψ es aproximado como un producto antisimétrico de N orbitas ortonormales de espín $\psi_i(x)$, cada uno de estos productos de un orbital espacial y una función de espín, (Determinante de Slater)

$$\begin{aligned}\Psi_{HF} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N],\end{aligned}\tag{3.27}$$

la función de onda para dos electrones considerando las propiedades de anti-simetría es:

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)],\end{aligned}\tag{3.28}$$

con esta función de onda, la forma generalizada de la aproximación es expresada por:

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{bmatrix} \sum_i^N \psi_i(x_1) & \sum_j^N \psi_j(x_1) \\ \sum_i^N \psi_i(x_2) & \sum_j^N \psi_j(x_2) \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\sum_i^N \psi_i(x_1) \sum_j^N \psi_j(x_2) - \sum_i^N \psi_i(x_2) \sum_j^N \psi_j(x_1) \right],\end{aligned}\tag{3.29}$$

por notación se tiene que $\sum_i^N \psi_i(x_1) = \psi_i(x_1)$, considerando la propiedad de anti-simetría de las funciones de onda de los electrones:

$$\begin{aligned}\psi_{(1,2)} &= -\psi_{(2,1)} \\ \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) &= -\psi_1(x_2)\psi_2(x_1)\end{aligned}$$

con esta propiedad el resultado del determinante es:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}}[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)] \quad (3.30)$$

si $\psi_1(x_1)$ y $\psi_2(x_2)$ son iguales, el determinante sería igual a 0, lo que cumple con el principio de exclusión de Pauli.

La aproximación -Fock es el método por el cual los orbitales ortonormales ψ_i son encontrados y simplifica la forma del determinante Ψ , entonces tenemos que la normalización integral $\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle$ es igual a 1, y el valor de la energía de espectación es encontrada por la ecuación:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.31)$$

donde,

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx, \quad (3.32)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2, \quad (3.33)$$

$$K_{ij} = \iint \psi(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2, \quad (3.34)$$

estas integrales son reales, y con la condición $J_{ij} \leq K_{ij} \leq 0$. El término J_{ij} son las integrales coulombianas y K_{ij} son las integrales de intercambio. En estos términos se tiene una importante igualdad

$$J_{ii} = K_{ii}, \quad (3.35)$$

esta es la razón por la cual la doble suma de la ecuación (3.32) puede incluir los terminos $i = j$ [5, 7].

3.8. Funcional de energía Khon-Sham

Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar el funcional universal, para lograr esto desarrollaron un sistema ficticio el cual está constituido por un sistema de electrones no interactuantes, donde las contribuciones del sistema están descritas por

$$E[\rho_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \psi_i dr^3 + \int V_n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dr^3 + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr^3 dr'^3 + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + E_n(R_i), \quad (3.36)$$

donde E_n es la energía de Coulomb asociada con las interacciones entre núcleos ó iones en las posiciones R_i , V_n es el potencial estático total electrón-ión, $n(\mathbf{r})$ es la densidad de carga electrónica dada por (3.37) y $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ es el funcional de intercambio-correlación

$$n(r) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.37)$$

sólo el valor mínimo de la energía de Kohn-Sham tiene un significado físico y es igual al estado de mínima energía del sistema de electrones con iones en las posiciones R_i .

La función de onda ψ_i que minimiza el funcional de energía de Khon-Sham está dada por las soluciones auto-consistentes de las mismas ecuaciones,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_n[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.38)$$

donde ψ_i es la función de onda del estado electrónico i , ϵ_i es el eigenvalor de Khon-Sham, y V_H es el potencial de Hartree de los electrones dados por

$$V_H = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3, \quad (3.39)$$

el potencial de intercambio-correlación, V_{XC} , está dado por la funcional derivativa

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (3.40)$$

las ecuaciones Kohn-Sham representan un mapeo de un sistema de muchos electrones a un sistema que depende sólo de un potencial eficaz debido a todos los electrones[8, 9].

3.9. Teorema de Hohenberg-Kohn

La aproximación de Hohenberg-Kohn es para formular la teoría funcional de la densidad como una teoría exacta para sistemas con muchos cuerpos. Esta formulación es aplicable para cualquier sistema que haya interacción de sus partículas.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(\mathbf{r}) & \longleftarrow & n_0(\mathbf{r}) \\ \Downarrow & & \Uparrow \\ \Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \Rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\}) \end{array}$$

Este es un esquema representativo de el teorema de Hohenberg-Kohn, donde las flechas pequeñas representan una solución a la ecuación de *Schrödinger* en el cual el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ determina todos los estados del sistema $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$, incluyendo el estado base $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ y la densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$. La flecha larga denota el teorema de Hohenberg-Kohn, el cual completa el ciclo.

Teorema I: Para cada sistema de partículas interactuando en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ es singularmente escogido, excepto por una constante, por la densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

Corolario I: Desde que el hamiltoniano es completamente determinado, excepto por un cambio constante de energía, se puede deducir que las funciones de onda de muchos estados (base y excitado) están determinadas. Por lo tanto las propiedades del sistema se determinan y dan sólo la densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

Teorema II: Un funcional universal para la energía $E[n]$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$ puede ser definido, válido para todo potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para cualquier $V_{ext}(\mathbf{r})$ en particular, la energía del estado base es exacta al valor del mínimo global del funcional, y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional exacto de densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

Colorario II: El funcional $E[n]$ sólo es suficiente para determinar la energía y la densidad exacta del estado base. En general, los estados excitados de electrones deben ser determinados por otros medios y las propiedades de equilibrio térmico como el calor específico se determinan directamente por el funcional de la densidad de energía libre[?].

3.10. Ondas Planas

El Método de *Ondas Planas Aumentadas* (PAW, por sus siglas en inglés) es uno de los métodos más precisos para llevar a cabo cálculos de estructura electrónica en cristales, la idea básica de este método es dividir el espacio cristalino en esferas alrededor de los átomos, donde el potencial es más variable y las regiones intersticiales donde el potencial es más plano.

A estas divisiones se les asigna una función de onda para la zona del core iónico (I) y una para la zona donde los electrones de valencia están libres (II), con ello hay contribuciones a la energía total que depende de las regiones I y II[10][11]

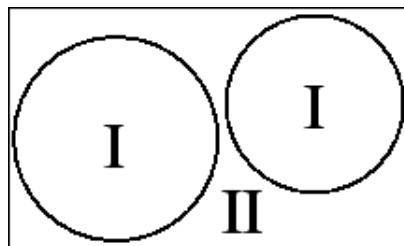


FIGURA 3.1: Esquema de las dos regiones de las funciones de onda en PAW.

3.11. Energía de Correlación

Cuando se interesa en una mayor exactitud en cálculos relacionados a la energía del sistema, hay extensiones directas para un solo determinante de descripción simple para “múltiples configuraciones”.

La función de onda exacta para un sistema de muchas interacciones de electrones nunca es un solo determinante o una simple combinación de unos pocos determinantes. El cálculo de error de la energía, es llamado *Energía de correlación* aquí definida de manera negativa como

$$E_C^{HF} = E - E_{HF}, \quad (3.41)$$

la energía de correlación tiende a permanecer constante para cambios atómicos y moleculares que conservan los números y los tipos de sus fronteras químicas[5, 7, 9].

3.12. Aproximaciones

3.12.1. Aproximación de la Densidad Local

Una analogía que se ha encontrado a la ecuación de Schrödinger de N electrones que interactúan entre sí, para facilitar los cálculos de la energía debe tratarse como un sistema con un solo electrón no interactuante inmerso en un potencial efectivo, sin embargo, aún no se ha encontrado una forma funcional para encontrar la energía de intercambio-correlación, se debe a que las ecuaciones de Khon-Sham no proporcionan ninguna forma de esta energía, para esto una de las aproximaciones más útiles para encontrar dicha energía es la “Aproximación de la Densidad Local” (LDA, por sus siglas en inglés), en donde se supone que la energía de intercambio-correlación en \mathbf{r} depende de la densidad en ese mismo punto[5].

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{XC}[\rho]\rho(\mathbf{r})d^3r, \quad (3.42)$$

donde $\epsilon_{XC}[\rho]$ es el término de energía de intercambio-correlación de un electrón en un gas de electrones sin interacciones con una densidad uniforme o casi constante, entonces a cada punto $|\mathbf{r}|$ se le asocia una densidad de carga y cada punto del sistema tiene asociado una energía de intercambio-correlación por electrón, también se debe considerar que los cambios en la densidad son muy pequeños y casi insignificantes. La correspondencia para el potencial efectivo y el potencial de intercambio-correlación, es descrita por:

$$v_{efe} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{XC}^{LDA} \quad (3.43)$$

de acuerdo a la ecuacion 3.30 el término del potencial de intercambio-correlación para la aproximación LDA es

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \int (\epsilon_{XC}(\rho)\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})\frac{\delta \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.44)$$

incluso se puede separar el término de intercambio-correlación en dos términos:

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_x + \epsilon_c, \quad (3.45)$$

uno de intercambio y el otro de correlación respectivamente, con esto se puede simplificar el problema ya que usando el funcional de Dirac para la energía de intercambio.

$$\epsilon_x(\rho) = -C_x \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}), \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.46)$$

dejando los cálculos numéricos aproximados para el término $\epsilon_c(\rho)$ [5, 7, 8].

3.12.2. Aproximación del Gradiente Generalizado

En la teoría de aproximación del gradiente generalizado (GGA) los términos de intercambio correlación dependen de la densidad de espín,

$$\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) \quad y \quad \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \quad (3.47)$$

donde, para una variación pequeña en las densidades se puede escribir la aproximación local de la densidad de un espín, (LDSA) es:

$$E_{XC}^{LDSA} = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}), \quad (3.48)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad total incluyendo los términos de la densidad de espín que es $\rho(\mathbf{r}) = (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})$. Sin embargo la aproximación de GGA es más general porque toma en cuenta cambios en la forma topológica de la densidad:

$$\nabla \rho_{\uparrow} \quad y \quad \nabla \rho_{\downarrow}, \quad (3.49)$$

tomado en cuenta esto podemos escribir el término de intercambio-correlación como:

$$E_{XC}^{GGA} = \int d^3\mathbf{r} \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}), \quad (3.50)$$

para el término del potencial intercambio-correlación, se puede expresar la variación de la funcional como

$$\delta E_{XC}^{GGA} = \int d^3\mathbf{r} \left[\epsilon_{XC} + \rho \frac{\delta \epsilon_{XC}}{\delta \rho_{\uparrow\downarrow}} + \rho \frac{\delta \epsilon_{XC}}{\delta \nabla \rho_{\uparrow\downarrow}} \right] \delta \rho(\mathbf{r}), \quad (3.51)$$

por lo tanto el potencial de intercambio-correlación tiene la forma de,

$$V_{XC}^{GGA} = \left[\epsilon_{XC} + \rho \frac{\delta \epsilon_{XC}}{\delta \rho_{\uparrow\downarrow}} + \rho \frac{\delta \epsilon_{XC}}{\delta \nabla \rho_{\uparrow\downarrow}} \right], \quad (3.52)$$

esta ecuación es más general que la ecuación 3.48 ya que toma en cuenta términos de la forma de la densidad, y por lo tanto puede obtener resultados más precisos para poder visualizar mejor la pseudo-densidad de carga[5, 7, 8].

3.12.3. Método de campo auto-consistente

En la teoría Funcional de la Densidad, la principal cantidad calculada mediante el método de campo auto-consistente (SCF) es la densidad de carga, esto quiere decir que los cálculos se realizan en ciclos y se detiene hasta que convergen de acuerdo a la hipótesis formulada al principio del cálculo. Para este método, primero se debe obtener el pseudo-potencial de interacción de cada uno de los iones, proponer funciones de onda para dar forma a la densidad de carga, para la cual, se calcula el potencial de Hartree o el potencial de intercambio-correlación. Después se debe diagonalizar las ecuaciones de Kohn-Sham para obtener los eigen-estados; se debe calcular una nueva densidad de carga y si es auto-consistente con la primer densidad de carga propuesta se calcula la energía total, en caso contrario, se generará otra densidad de carga. Finalmente se vuelven a diagonalizar las ecuaciones de Kohn-Sham[?].

3.13. Simulación de Estructuras Cristalinas

Gracias al desarrollo de la física teórica y a la implementación de nuevas computadoras capaces de usar software más completo y sofisticado se han podido incrementar el estudio de sistemas físicos cada vez más complejos, (que serían imposibles de resolver de manera analítica), en períodos de tiempo relativamente más cortos.

Una estructura cristalina es la forma sólida de como se ordenan y empaquetan los átomos, moléculas o iones. Este acomodamiento puede darse de dos estados:

Estado amorfo: las partículas que componen el sólido se agrupan al azar.

Estado cristalino: Los átomos que componen el sólido se disponen en un orden regular, ocupando los nudos o puntos reticulares de una red espacial geométrica cuyos parámetros de repetición se expanden en tres dimensiones.

La celda unitaria, es la porción más simple de la estructura cristalina que al repetirse mediante una traslación reproduce el cristal entero, esto es posible porque todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos en todo el espacio; este ordenamiento espacial de átomos y moléculas que se repite sistemáticamente y se le denomina red cristalina.

La estructura cúbica centrada en las caras "FCC" (face centered cubic) se caracteriza porque los átomos se encuentran localizados en cada uno de los vértices del cubo y uno en el centro de cada una de las caras del cubo. La cantidad de átomos que se encuentra dentro de la celda es un equivalente de cuatro átomos. Un octavo de esfera en cada vértice de la celda, haciendo el equivalente de un átomo, y medio en cada una de las caras haciendo tres átomos. Por lo tanto, hay un total de ocho $\times \frac{1}{8}$ (en los vértices) + 6 $\times \frac{1}{2}$ = 4 átomos por celda unidad.

Este semiconductor se presenta con una estructura cúbica tipo Zinblende, la cual consiste en dos redes cúbicas centradas en las caras y desplazadas a lo largo del eje [1 1 1] por $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$, donde $a = 6.18\text{Å}$ en datos experimentales. La celda unitaria de la estructura ZnS esta compuesta por cuatro moléculas de CdSe. Cada átomo de Cadmio está rodeado por cuatro átomos de Selenio equidistantes, situados en las esquinas de un tetraedro, por lo cual la celda unitaria contiene un total de ocho átomos[2?].

3.14. Simulación computacional

El análisis de sistemas cristalinos es demasiado complicado para hacerse analíticamente como se ha mencionado antes, es por eso, que se hace uso de simulación computacional para optimizar y hacer mas preciso el estudio de estos sistemas.

Para poder simular la estructura de ZnS se hace el análisis apartir de la celda primitiva la cual consta de dos átomos uno de cadmio y uno de selenio, colocando el primero de ellos en el origen de la celda en $(0, 0, 0)$ y el otro en la posción $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

Es necesario encontrar la estructura de mínima energía, para poder encontrar la configuración de bandas electrónicas. Dicha configuración es de vital importancia porque aquí es donde se encuentra toda la información electrónica y magnética de la estructura cristalina.

Este análisis se realizó variando el parámetro de red de la celda primitiva para encontrar el valor de la celda primitiva de mínima energía después hacer un estudio de puntos K (enmallado de puntos K), dando como resultado doce puntos k, necesarios para que la energía del sistema convergiera.

Una vez teniendo establecido los puntos K, se hizo un estudio para definir la energía de corte (Encut) tomando en cuenta el valor obtenido de los puntos K, de igual manera se tomo el resultado donde la energía del sistema convergió, el resultado de este análisis mostró que el sistema converge con un valor de energía de corte de 400 eV.

Con los resultados previos de la celda primitiva de mínima energía, se realizó el último análisis, el cual consiste en replicar la celda por dos en las tres dimensiones x, y, z; haciendo un total de 16 átomos 8 de Cadmio y 8 de Selenio y así con esta supercelda realizamos el dopaje sustitucional. Este dopaje se hizo en tres niveles para cada elemento, 25, 50 y 75 por ciento, donde 25 por ciento representa dos átomos de cada elemento, primero se sustituyeron dos átomos de Cadmio por dos de Níquel manteniendo los ocho átomos de Selenio, y así respectivamente para cada porcentaje del dopaje, todo esto con el fin de ver como afecta el dopaje de Níquel a las propiedades electrónicas y magnéticas que la estructura de bandas nos proporciona y poder comparar con los resultados de la estructura de CdSe sin dopar[1, 3, 4, 15, 19, 20].

3.15. Electronegatividad

Pauling la definió como la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia el mismo. Sus valores están basados en datos termoquímicos, han sido determinados en una escala arbitraria, que se denomina *escala de Pauling*, esta escala tiene un valor máximo de 4 asignado al Flúor (F) y el elemento menos electronegativo es el Cesio (Cs) con un valor de 0.7.

Las electronegatividades de los elementos aumentan de izquierda a derecha a lo largo de los períodos y de abajo a arriba dentro de cada grupo, y las variaciones de electronegatividades de los elementos de transición no son regulares. De manera general, las energías de ionización y las electronegatividades son inferiores para los elementos de la zona inferior izquierda de la tabla periódica que para los de la zona superior derecha.

Este concepto de electronegatividad es muy útil para conocer el tipo de enlace que originarán dos átomos en su unión:

Enlace apolar

Es el enlace entre átomos de la misma clase y de la misma electronegatividad, valores de 0 – 0.4.

Enlace polar

Cuánto mayores sean las diferencias de electronegatividad entre dos átomos mayor será la densidad electrónica del orbital molecular en las proximidades del átomo más electro-negativo, valores de 0.4 – 1.66.

Enlace iónico

Cuando la diferencia de electronegatividades es suficientemente alta, se produce una transferencia completa de electrones, dando como resultado la formación de especies iónicas, valores igual o mayores a 1.67[1, 14, 21].

3.16. Estructura de bandas energéticas

La teoría de bandas en sólidos es una forma útil de poder visualizar la diferencia entre materiales conductores, aislantes y semiconductores, este método consiste en dibujar las energías disponibles de los electrones en el material, de este modo en lugar de tener energías discretas como en el caso de átomos libres, los estados de energía disponibles forman bandas.

Para la existencia del proceso de conducción de un material es imprescindible tener la presencia de electrones en la banda de conducción. En los aislantes, los electrones de la banda de valencia están separados de la banda de conducción, por una banda grande. En los conductores como en los metales, la banda de valencia se superpone con la banda de conducción, haciendo que el flujo de electrones requiera una mínima cantidad de energía para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción, y en los semiconductores existe una banda prohibida lo suficientemente pequeña entre las bandas de valencia y conducción, la cual los electrones pueden saltarla por calor u otra case de excitación. Con tales bandas prohibidas, la presencia de un pequeño porcentaje de material dopante, aumenta la conductividad de forma espectacular[21, 22].

Capítulo 4

Resultados

4.1. Celda Unitaria de CdSe

Para comprender el problema es necesario estudiar las propiedades electrónicas de la celda primitiva. Mediante el uso del software *VASP*, se presentan los resultados teóricos del estudio de la celda unitaria del CdSe Figura 4.1, con el fin de encontrar el parámetro de red de la estructura de mínima energía, esto se realizó primero variando el parámetro de red hasta encontrar el valor que concuerda con estudios previos, después se hizo utilizando el método del gradiente conjugado, el cual consiste en mover aleatoriamente los átomos de cada uno de los elementos, hasta encontrar un mínimo respecto a la energía[2, 7, 22].

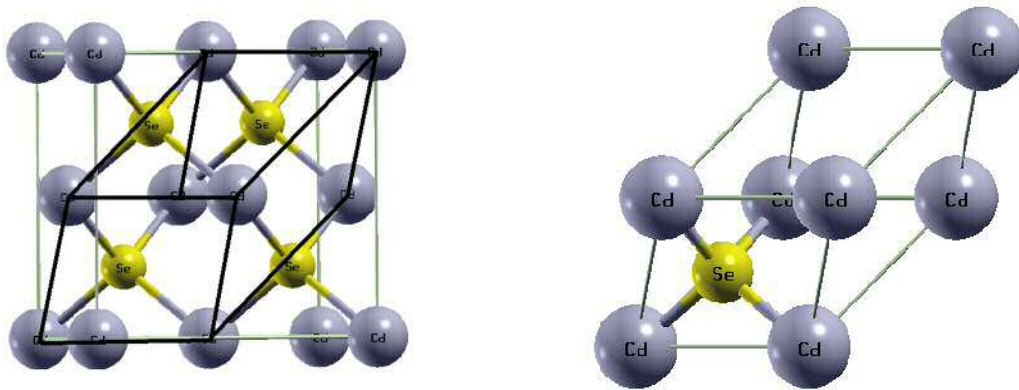


FIGURA 4.1: Celda aumentada con un esquema representativo (derecha) de la celda unitaria (izquierda). Donde se puede apreciar la misma red en ambas figuras.

4.1.1. Parámetro de red de la Celda Unitaria CdSe

En la Figura 4.2 se muestra la variación de la energía con respecto al parámetro de red. Los átomos se posicionaron de la siguiente manera. El átomo de Cd en el punto $(0, 0, 0)$ (el origen de la celda) y el Se en la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. También se muestra la relación que tiene el parámetro de red con la energía del sistema, dando como resultado 6.17 \AA y una distancia interatómica de 2.67 \AA [1, 2, 22].

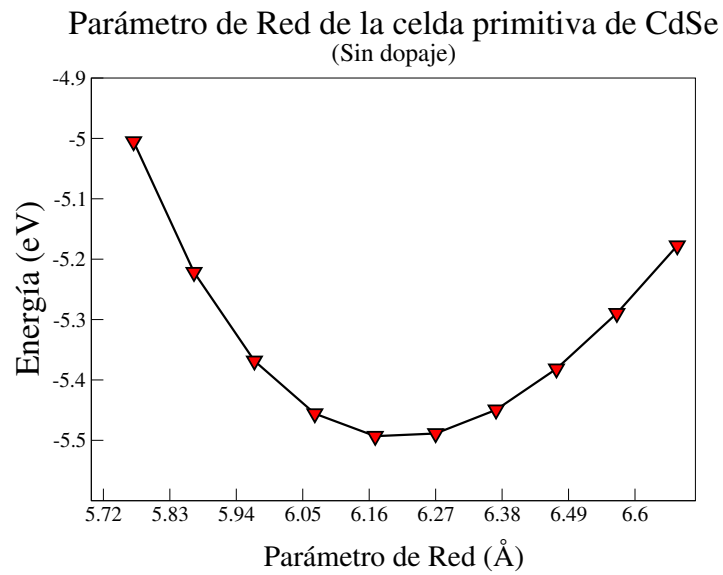


FIGURA 4.2: Análisis entre la relación del parámetro de red y la energía mínima de enlace.

$E_{cut} = 300 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 6.17 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.16 \AA

TABLA 4.1: Tabla con los valores obtenidos, energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe con respecto al valor mínimo de la Figura 4.2.

4.1.2. Densidad de Carga de la Celda Primitiva del CdSe

La Figura 4.3 muestra la celda primitiva del CdSe a la cual se le realizó un análisis de la densidad de carga de sus átomos, figuras 4.4 y 4.5, una para el átomo de Cd y una para el de Se respectivamente.

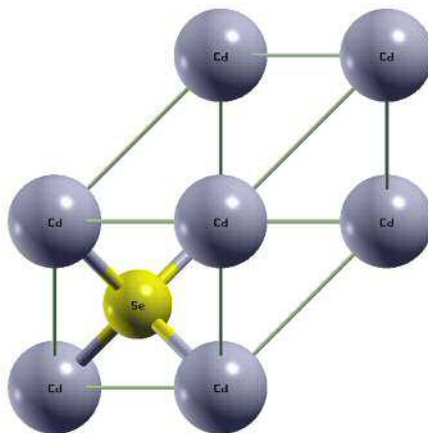


FIGURA 4.3: Celda primitiva del CdSe.

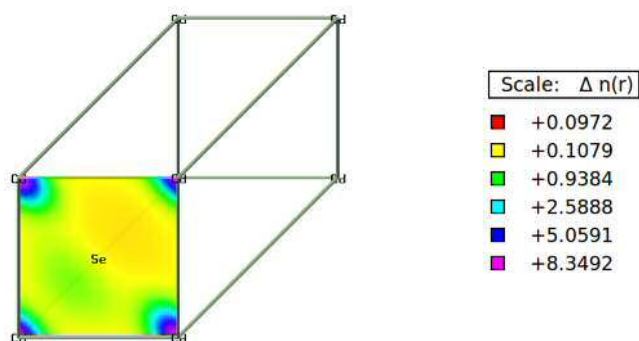


FIGURA 4.4: Celda primitiva de la Figura 4.3 mostrando la densidad de carga de los átomos de Cd, en unidades de $\frac{Q}{V}$.

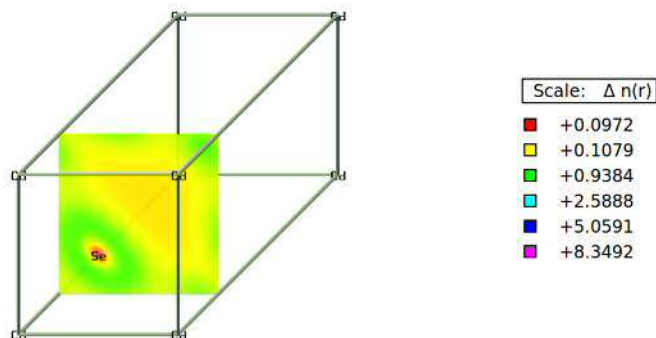


FIGURA 4.5: Celda primitiva de la Figura 4.3 mostrando la densidad de carga de los átomos de Se en unidades de $\frac{Q}{V}$.

4.1.3. Estructura de Bandas de la celda primitiva del CdSe

Una vez que se encontró el parámetro de red de la estructura de mínima energía y también se realizaron los estudios de la energía de corte y el enmallado de puntos K correspondientes, se selecciono el “K path” (camino de puntos K), esta trayectoria no es más que la selección de puntos de alta simetría, en la Figura 4.5 se muestra dicha selección, esta parte es de vital importancia para poder visualizar el gap en la configuración de las bandas electrónicas[4].

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 12.14 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.6284 \AA

TABLA 4.2: Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, párametro de red y distancia interatómica.

El valor que resulto de este análisis de la celda primitiva, fue un gap electrónico de 0.967 eV , esto es porque vasp tiene un margen de error del 50 porciento para los semiconductores[22].

La estructura de bandas del CdSe sin dopaje tiene un gap directo en el punto Γ siendo este el mejor punto para poder hacer pasar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y mantener un buen equilibrio electrodinámico.

Configuración de Bandas Electrónicas de CdSe (Sin dopaje)

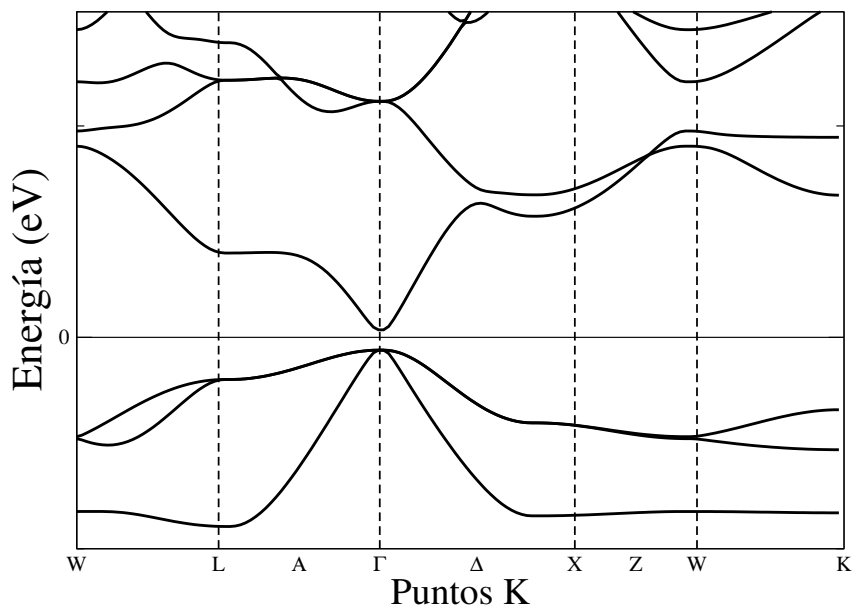


FIGURA 4.6: Configuración electrónica de bandas del CdSe.

4.2. Dopaje sustitucional de Cd por Ni

Al terminar con el análisis con el dímero de CdSe, se aumentó la celda primitiva por 2 en las direcciones de (x, y, z), dando como resultado un total de 16 átomos, 8 de Cd y 8 Se respectivamente, de esta manera fue posible hacer el dopaje sustitucional de Ni sin modificar la esencia del compuesto. El dopaje se hizo en tres niveles 25, 50 y 75 por ciento, sustituyendo primero átomos de Cd por átomos de Ni, al igual que el estudio del dímero se hizo un análisis para encontrar el parámetro de red de mínima energía de la supercelda, después se utilizó la aproximación de GGA para corroborar este resultado, una vez teniendo la verificación se hizo el estudio de la energía de corte y el enmallado de puntos K para cada uno de los porcentajes de dopaje, en las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se muestran los estudios del parámetro de red de en relación con la energía y en las tablas 4.3, 4.4, 4.5, se muestran los valores de las propiedades físicas con las que se hicieron estos cálculos y sus respectivos resultados.

Parámetro de Red vs energía de una supercelda de CdSe
(Con un dopaje de Ni del 25% sustituyendo Cd)

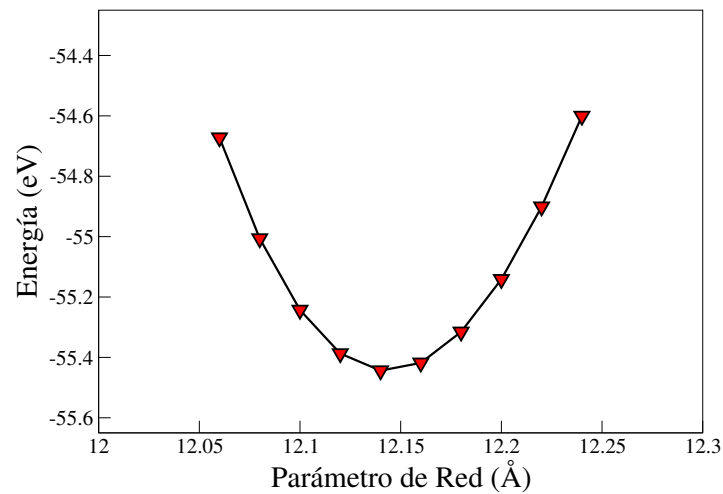


FIGURA 4.7: Supercelda de CdSe con un dopaje de 25 por ciento de Ni sustituyendo 25 por ciento de Cd.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 12.14 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.63 \AA

TABLA 4.3: Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 25 por ciento.

El parámetro de red de mínima energía para la supercelda dió como resultado un valor de 12.14 \AA , esta gráfica tiene un comportamiento elíptico suave con un mínimo entre los puntos de $12.11 - 12.17 \text{ \AA}$.

Parámetro de Red vs energía de una supercelda de CdSe
(Con un dopaje de Ni del 50% sustituyendo Cd)

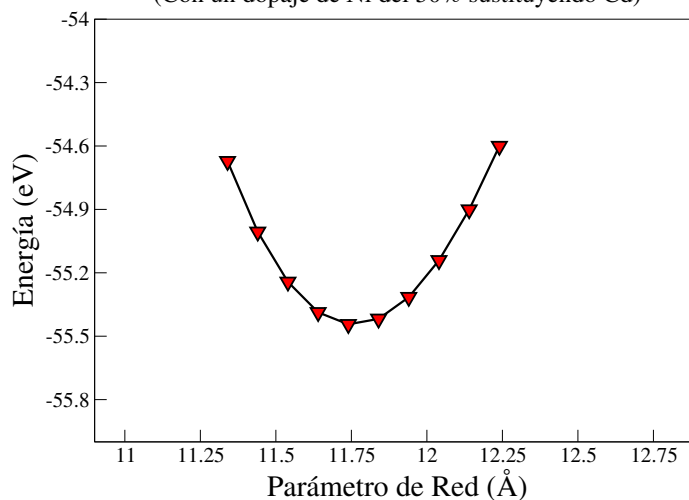


FIGURA 4.8: Supercelda de CdSe con un dopaje de 50 por ciento de Ni sustituyendo 50 por ciento de Cd.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 11.74 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.54 \AA

TABLA 4.4: Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 50 por ciento.

El parámetro de red de mínima energía para la supercelda dio como resultado un valor de 11.74 \AA , esta gráfica tiene un comportamiento elíptico suave con un mínimo entre los puntos de de $11.64 - 11.84 \text{ \AA}$.

Parámetro de Red vs energía de una supercelda de CdSe
(Con un dopaje de Ni del 75% sustituyendo Cd)

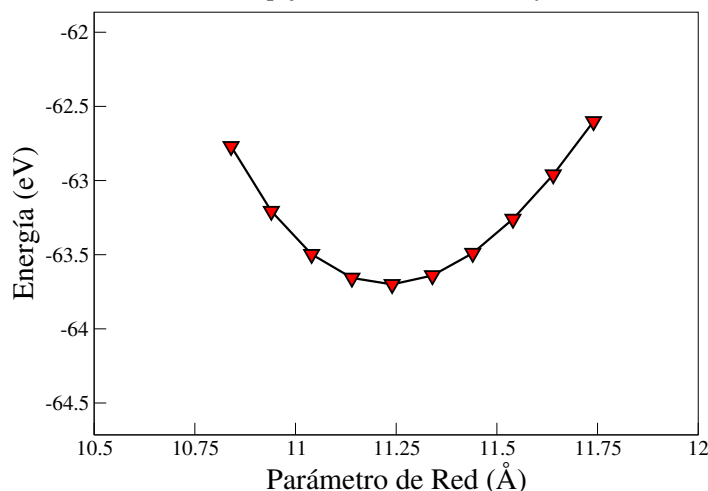


FIGURA 4.9: Supercelda de CdSe con un dopaje de 75 por ciento de Ni sustituyendo 75 por ciento de Cd.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 11.24 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.43 \AA

TABLA 4.5: Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 75 por ciento.

El parámetro de red de mínima energía para la supercelda dio como resultado un valor de 11.24 \AA , esta gráfica tiene un comportamiento elíptico suave con un mínimo entre los puntos de $11.14 - 12.34 \text{ \AA}$.

4.3. Dopaje sustitucional de Se por Ni

De igual manera tomando los resultados de la celda primitiva y aumentando la celda primitiva en las tres direcciones, se realizó un dopaje de 25, 50 y 75 por ciento, sustituyendo átomos de Se por átomos de Ni. Se hizo un análisis para encontrar el parámetro de red de la estructura de mínima energía, realizando una verificación usando la aproximación GGA para corroborar el resultado anterior, después se hizo el estudio de energía de corte y el enmallado de puntos K para cada uno de los porcentajes del dopaje, en las figuras 4.11, 4.12 y 4.13 se muestran los estudios de los parámetros de red en relación con la energía y en las tablas 4.6 - 4.8 se muestran los valores de las propiedades físicas con las que se hicieron estos cálculos y sus respectivos resultados.

Parámetro de Red vs energía de una supercelda de CdSe
(Con un dopaje de Ni del 25% sustituyendo Se)

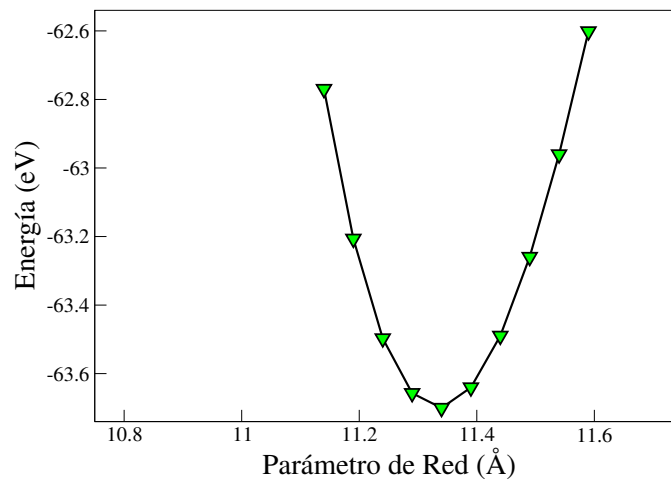


FIGURA 4.10: Supercelda de CdSe con un dopaje de 25 por ciento de Ni sustituyendo 25 por ciento de Se.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 12.34 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.67 \AA

TABLA 4.6: Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 25 por ciento.

El parámetro de red de mínima energía para la supercelda dio como resultado un valor de 12.34 \AA , esta gráfica tiene un comportamiento elíptico suave con un mínimo entre los puntos de $12.24 - 12.44 \text{ \AA}$.

Parámetro de Red vs energía de una supercelda de CdSe
(Con un dopaje de Ni del 50% sustituyendo Se)

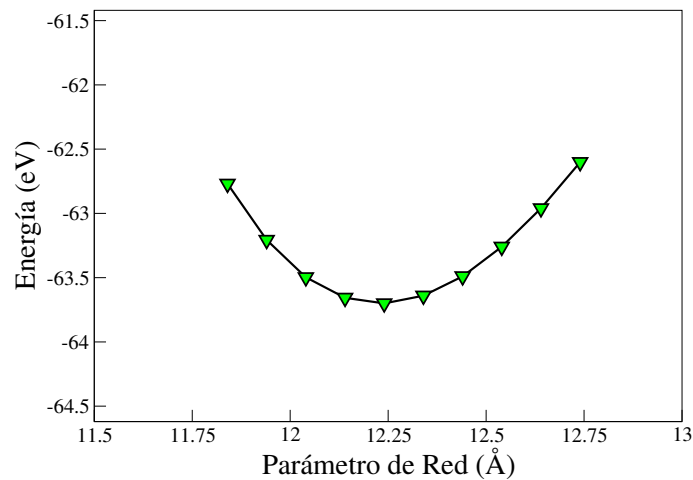


FIGURA 4.11: Supercelda de CdSe con un dopaje de 50 por ciento de Ni sustituyendo 50 por ciento de Se.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 12.24 \text{ \AA}$
distancia iinteratómica = 2.65 \AA

TABLA 4.7: Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe, con un dopaje del 50 por ciento.

El parámetro de red de mínima energía para la supercelda dió como resultado un valor de 12.24 \AA , esta gráfica tiene un comportamiento elíptico suave con un mínimo entre los puntos de de $12.14 - 12.34 \text{ \AA}$.

Parámetro de Red vs energía de una supercelda de CdSe
(Con un dopaje de Ni del 75% sustituyendo Se)

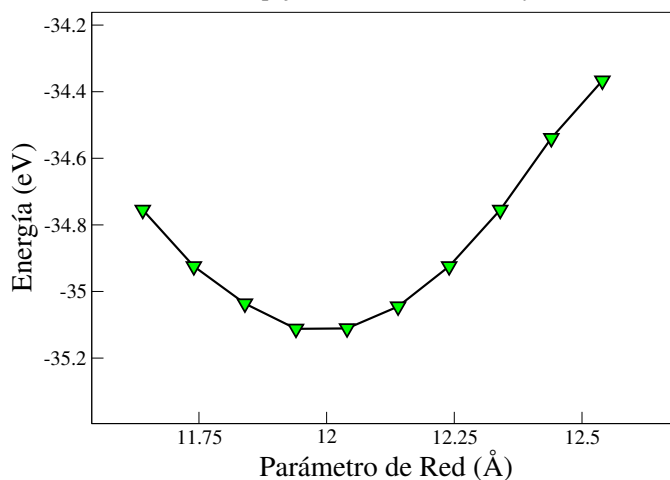


FIGURA 4.12: Supercelda de CdSe con un dopaje de 75 por ciento de Ni sustituyendo 75 por ciento de Se.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 11.94 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.58 \AA

TABLA 4.8: Tabla con los valores obtenidos de energía de corte, puntos K, parámetro de red y distancia interatómica del CdSe con, un dopaje del 75 por ciento.

El parámetro de red de mínima energía para la supercelda dió como resultado un valor de 11.94 \AA , esta gráfica tiene un comportamiento elíptico suave con un mínimo entre los puntos de de $11.84 - 11.94 \text{ \AA}$.

Al momento de comparar las gráficas del dopaje de Ni en lugar del Cadmio muestran que hay una disminución en el párametro de red en comparación con la supercelda del semiconductor puro, hay una disminución significativa del $.9 \text{ \AA}$ entre el dopaje de 25 por ciento al 75 por ciento.

Para el análisis de los dopajes sutituyendo Selenio por Níquel muestran que hay una disminución del parámetro de red del 25 al 50 por ciento hay una disminución del 10 por ciento y en comparación del 25 por ciento con el 75 por ciento hay una perdida del 30 por ciento, esto se debe a que el tamaño de los átomos del Ni son de menor tamaño que los de Se.

4.4. Densidad de Carga de los Dopajes

En esta sección se puede apreciar la densidad de carga electrónica de los dopajes sustituyendo los respectivos porcentajes de Cadmio y Níquel.

Las figuras muestran la supercelda con su respectivo dopaje, las figuras 4.14 - 4.22 son los resultados para la sustitución de Níquel en el Cadmio y las figuras 4.23 - 4.31 son los resultados para la sustitución de Níquel en el Selenio, estas figuras incluyen la información sobre la concentración máxima y mínima de la densidad de carga.

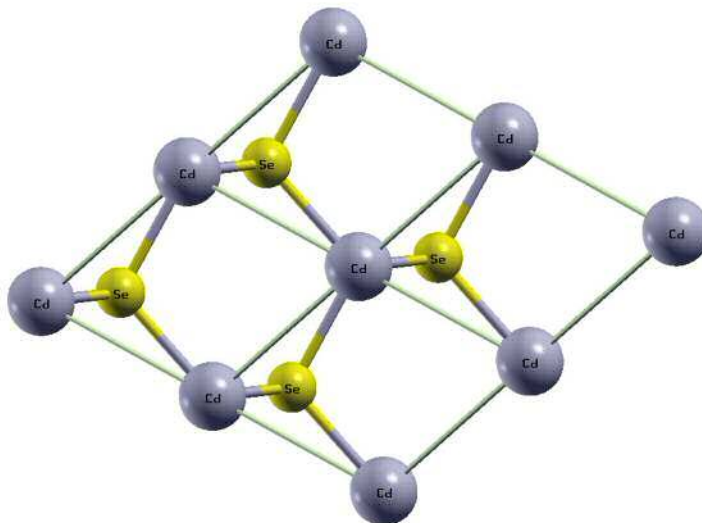


FIGURA 4.13: Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 50 por ciento de Se por Ni.

La figura anterior es un esquema representativo de la supercelda de CdSe la cual ayuda para mostrar la densidad de carga de los dopajes, esta supercelda no es más que la celda unitaria duplicada en las direcciones (x,y,z) . Dicha ejemplificación de los dopajes sirve para poder visualizar la sustitución del Níquel y además ver de una manera directa la comparación de densidad de carga de los átomos de Cadmio, Selenio y Níquel.

4.4.1. Densidad de Carga de Supercelda CdSe con dopaje de Ni del 25, 50 y 75 porcentaje sustituyendo Cd

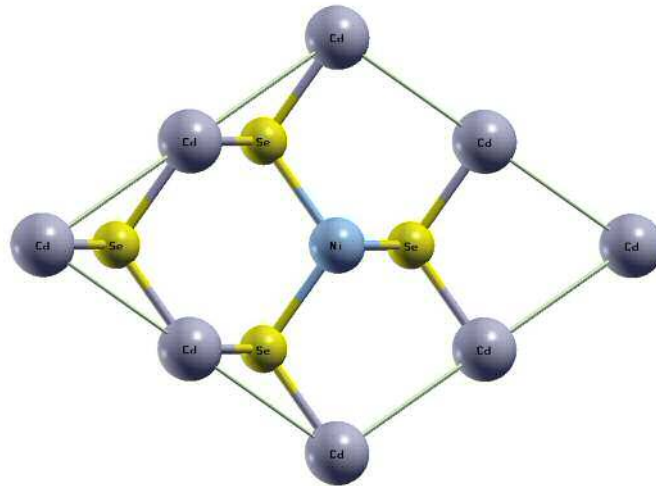


FIGURA 4.14: Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 25 por ciento.

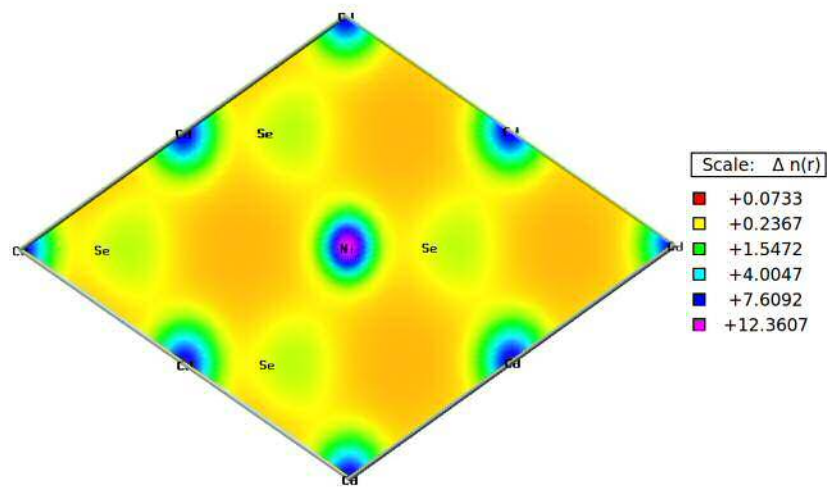


FIGURA 4.15: Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.14 en unidades de $\frac{Q}{V}$.

La densidad de carga de la figura 4.14 muestra que hay una concentración mayor en los átomos de Níquel en comparación con los de Cadmio, esto hace que haya un aumento de la densidad de carga en toda la supercelda.

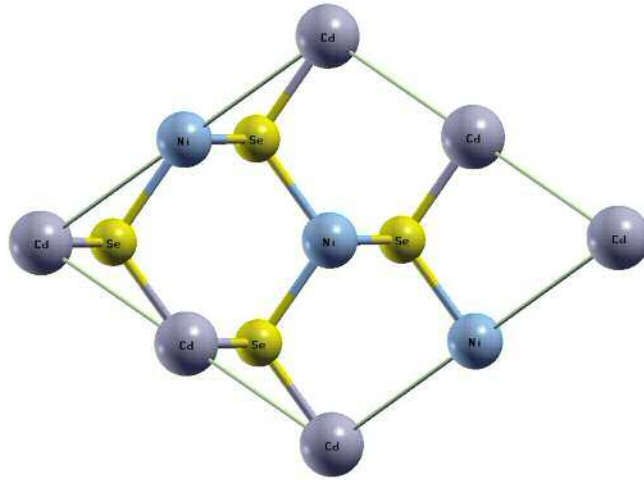


FIGURA 4.16: Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 50 por ciento.

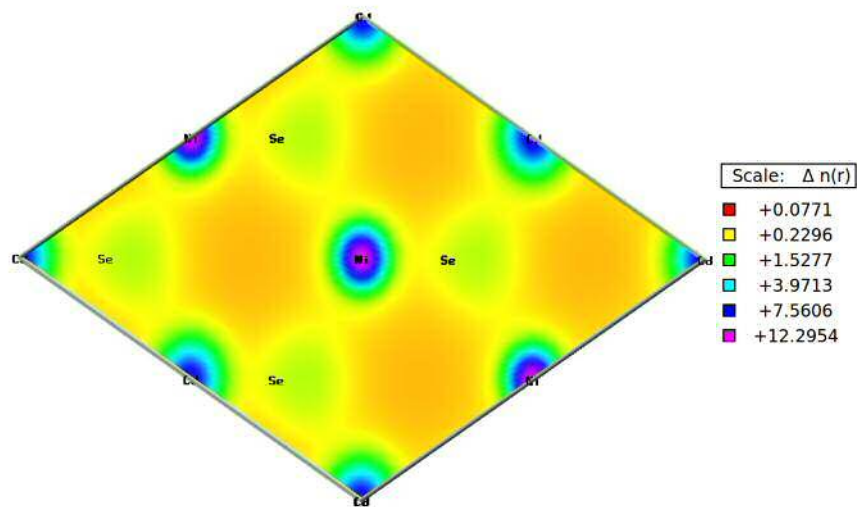


FIGURA 4.17: Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.16 en unidades de $\frac{Q}{V}$.

Con el aumento del dopaje, hace que haya un incremento de concentración de carga en el Níquel pero reduciendo el valor de esta en comparación con la figura 4.15.

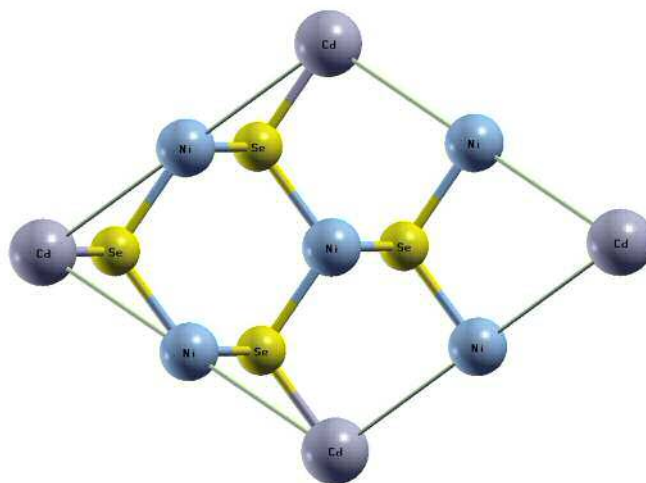


FIGURA 4.18: Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 75 por ciento.

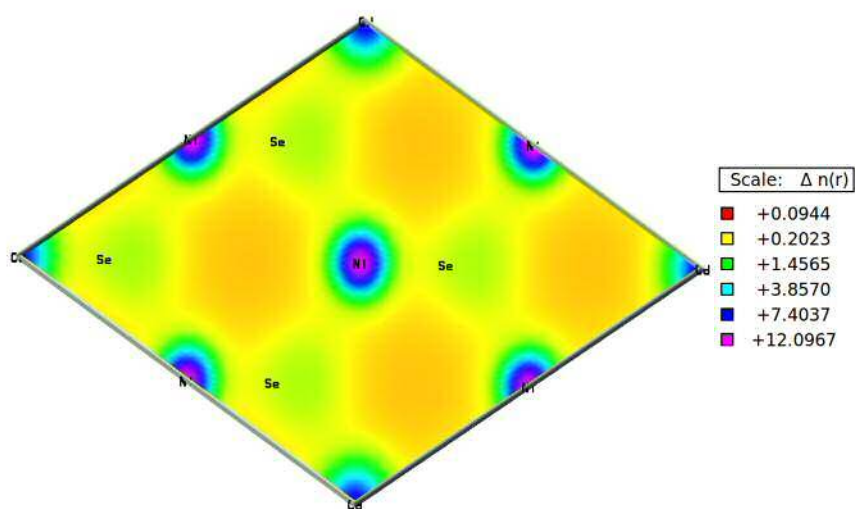


FIGURA 4.19: Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.18 en unidades de $\frac{Q}{V}$.

En la figura 4.18 las zonas de la densidad de carga se ven más marcadas debido a los átomos de Ni, de igual manera que a la figura 4.17 la mayor concentración se encuentra en los átomos de Ni pero reduce el valor en la densidad de carga máxima.

4.4.2. Densidad de Carga de Supercelda CdSe con dopaje de Ni del 25, 50 y 75 por ciento sustituyendo Se

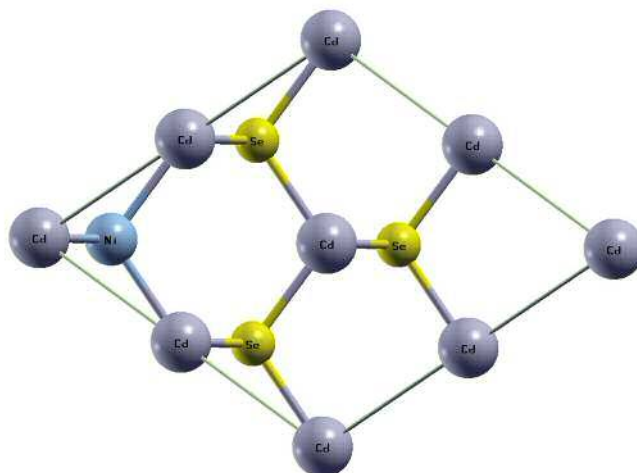


FIGURA 4.20: Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 25 por ciento.

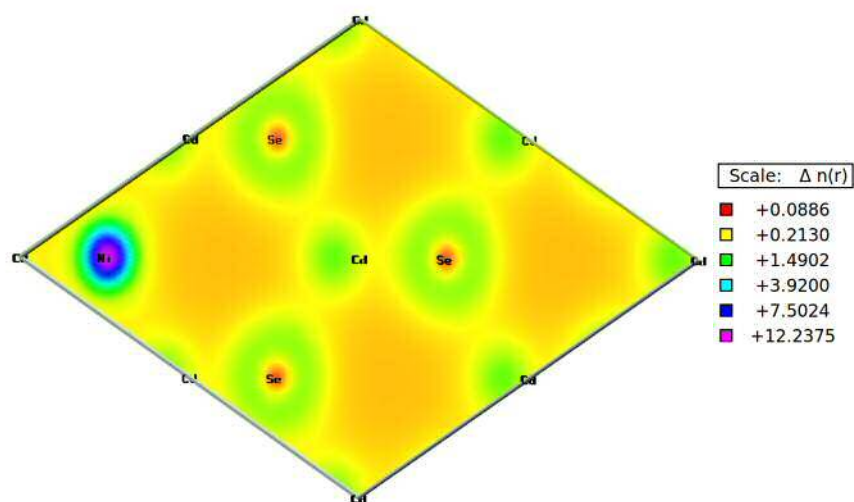


FIGURA 4.21: Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.20 en unidades de $\frac{Q}{V}$.

La densidad de carga de los átomos de Selenio es demasiado baja en comparación con el Ni, en consecuencia de esto la densidad total de la supercelda es menor que con los dopajes de Cd.

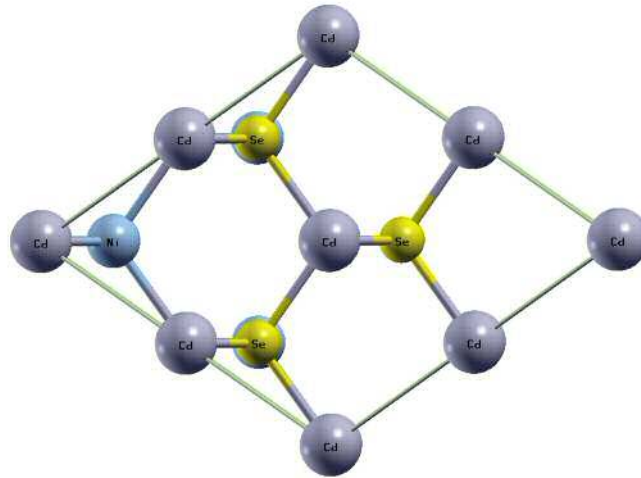


FIGURA 4.22: Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 50 por ciento.

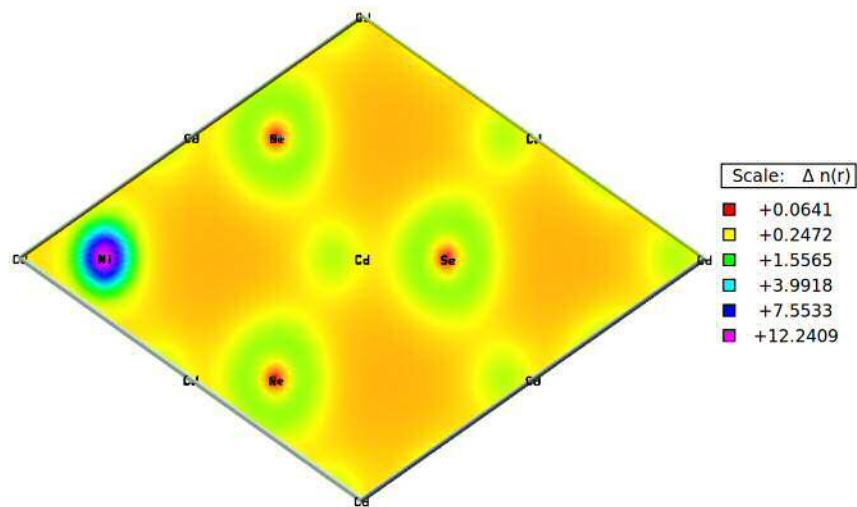


FIGURA 4.23: Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.22 en unidades de $\frac{Q}{V}$.

Este dopaje muestra un incremento en la densidad de carga total en comparación del dopaje del 25 por ciento y también hay un aumento en la concentración de densidad en el Ni siendo esta concentración de Níquel el dopaje con mayor densidad de carga electrónica.

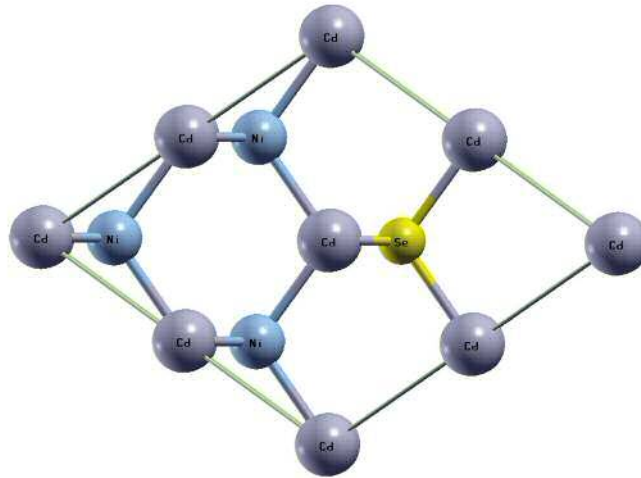


FIGURA 4.24: Supercelda de CdSe con un dopaje de Ni del 75 por ciento.

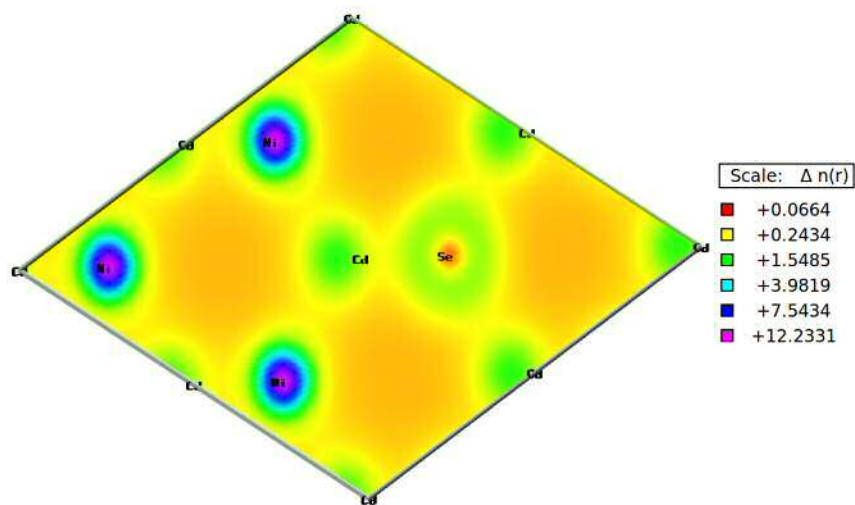


FIGURA 4.25: Densidad de carga de la supercelda de la Figura 4.24 en unidades de $\frac{Q}{V}$.

La densidad de carga total de la supercelda tiene disminuye con el dopaje de 75 por ciento en comparación con la del 50 por ciento, sin un cambio en la concentración máxima en los átomos de Ni pero, si habiendo una disminución en los átomos de Se.

4.5. Estructuras de Bandas de los dopajes

Las estructuras de bandas en el dopaje se realizaron apartir de los resultados obtenidos en los análisis de mínima energía. Para le selección del “K - path” se escogió el mismo que para la celda unitaria, de este modo la estructura de bandas del CdSe puro sería el punto de referencia para los dopajes comparando los gaps electrónicos y así poder analizar la influencia del Ni en el CdSe.

En las Figuras 4.26 - 4.28 se muestran la configuración electrónica del CdSe con un dopaje de Ni del 25, 50 y 75, porciento sustituyendo Cd.

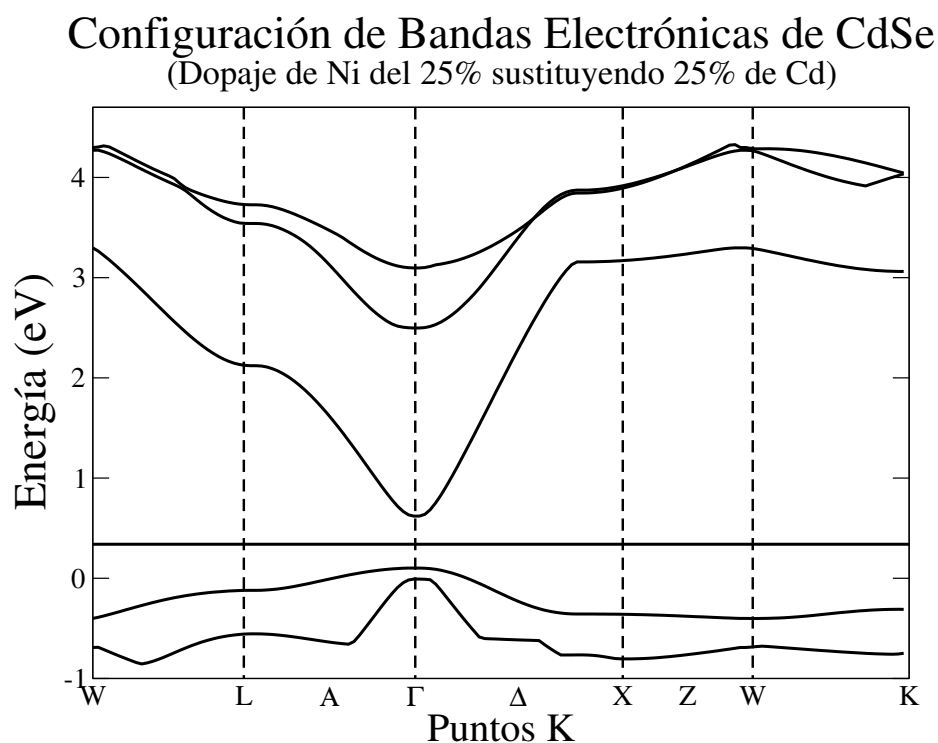


FIGURA 4.26: Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 25 porciento de Cd por Ni respectivamente.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 12.14 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.63 \AA
gap electrónico = $.48 \text{ eV}$

TABLA 4.9: Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.26.

La estructura de bandas con el dopaje de 25 porciento en sustitución del Cadmio, muestra un valor de gap electrónico con una diferencia del 30 porciento en comparación del CdSe sin dopaje.

Configuración de Bandas Electrónicas de CdSe (Dopaje de Ni del 50% sustituyendo 50% de Cd)

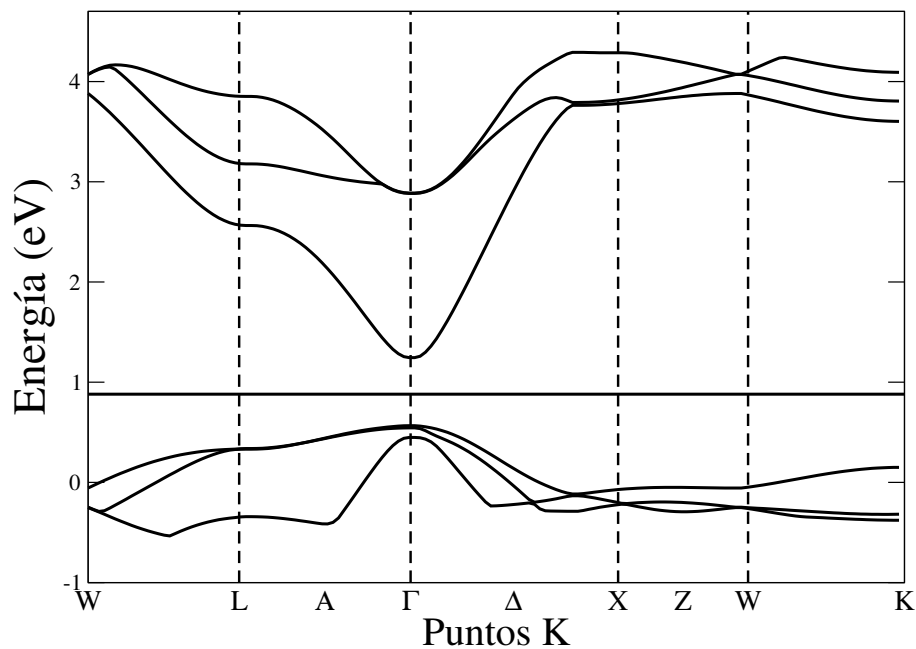


FIGURA 4.27: Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 50 por ciento de Cd por Ni.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 11.74 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.5418 \AA
gap electrónico = $.64 \text{ eV}$

TABLA 4.10: Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.27.

La estructura de bandas con el dopaje de 50 por ciento en sustitución del Cadmio, muestra un valor parecido al valor experimental del semiconductor puro[22].

Configuración de Bandas Electrónicas de CdSe (Dopaje de Ni del 75% sustituyendo 75% de Cd)

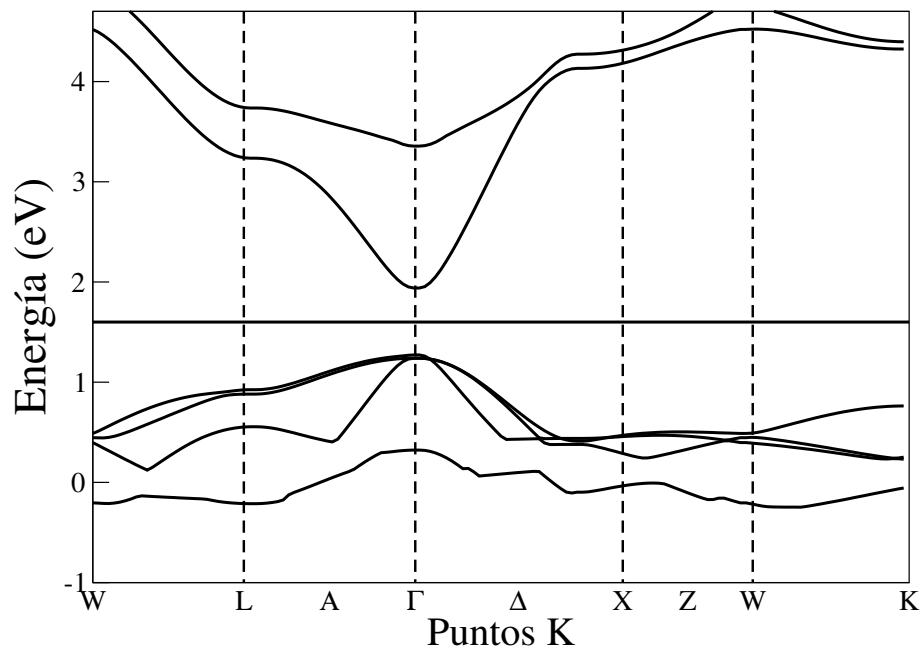


FIGURA 4.28: Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 75 por ciento de Cd por Ni.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 11.24 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.43 \AA
gap electrónico = $.65 \text{ eV}$

TABLA 4.11: Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.28.

En las estructuras de bandas del dopaje de Níquel todos los gaps son directos al igual que el CdSe con la única diferencia en el tamaño del gap.

En las Figuras 4.29 - 4.31, se muestran la configuración electrónica del CdSe con un dopaje de Níquel del 25, 50 y 75, porciento sustituyendo Selenio.

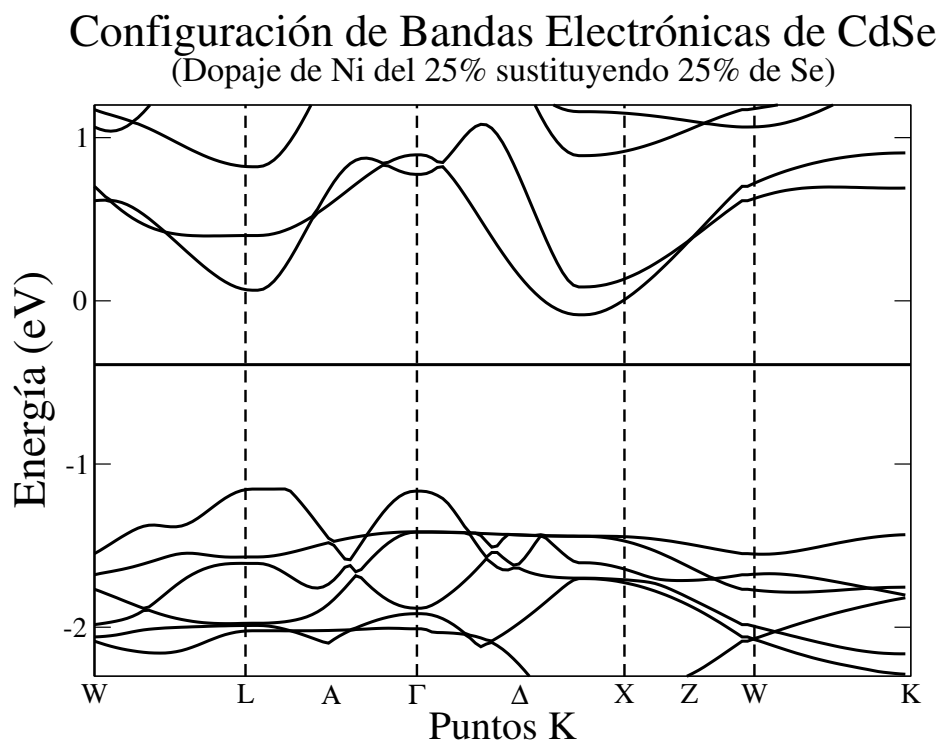


FIGURA 4.29: Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 25 porciento de Se por Ni.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 12.34 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.67 \AA
gap electrónico = 1.94 eV

TABLA 4.12: Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.29.

Para el 25 porciento de dopaje, muestra un gap directo en L y en Γ y un gap indirecto en L y antes de llegar al punto X (en la trayectoria Δ) siendo esta trayectoria la mejor para poder hacer que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción .

Configuración de Bandas Electrónicas de CdSe (Dopaje de Ni del 50% sustituyendo 50% de Se)

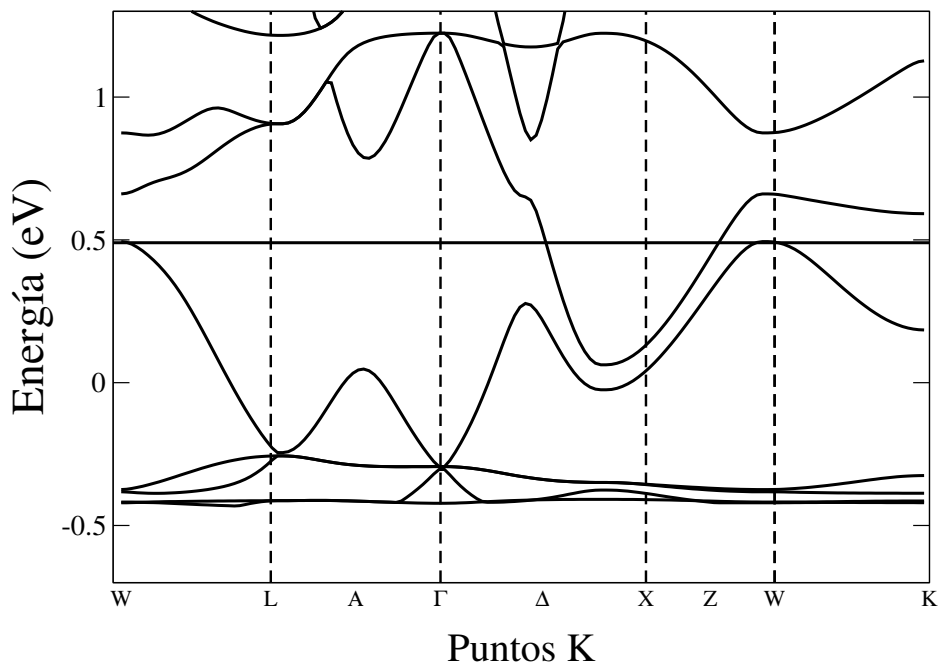


FIGURA 4.30: Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 50 por ciento de Se por Ni.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 12.24 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.65 \AA
gap electrónico = 1.5 eV

TABLA 4.13: Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.30.

La estructura de bandas para este dopaje muestra un gap electrónico muy grande para el punto Γ pero, tiene un punto en la trayectoria de Δ que es ideal para poder hacer pasar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción teniendo la estructura de un conductor, donde los electrones pueden encontrarse en un estado de equilibrio electrodinámico en la trayectoria Z de los puntos de alta simetría de X - W.

Configuración de Bandas Electrónicas de CdSe (Dopaje de Ni del 75% sustituyendo 75% de Se)

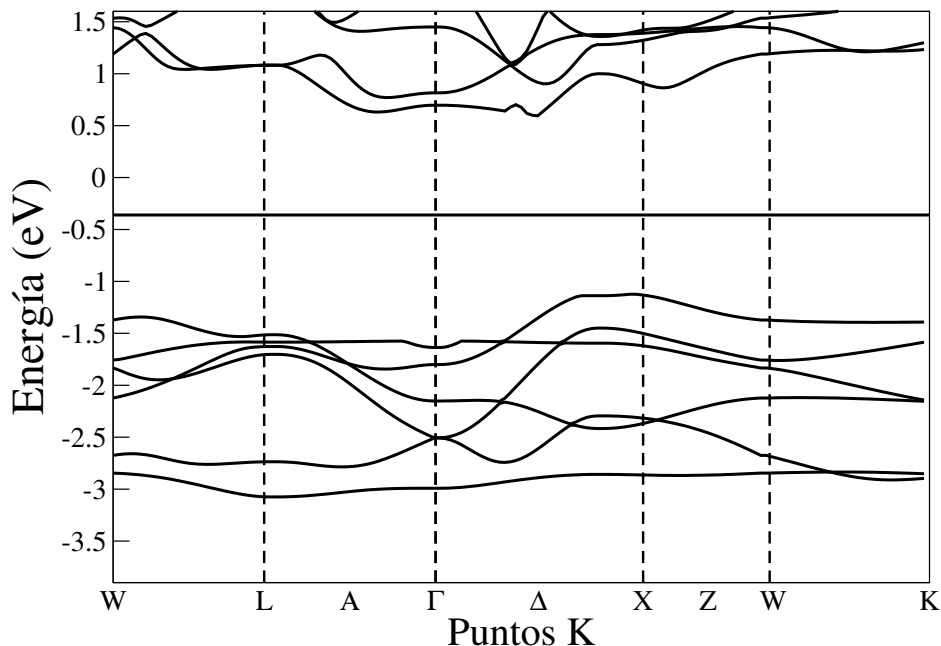


FIGURA 4.31: Configuración electrónica de bandas del CdSe con un dopaje sustituyendo 75 por ciento de Se por Ni.

$E_{cut} = 400 \text{ eV}$
Puntos K = 12
$a = 11.94 \text{ \AA}$
distancia interatómica = 2.59 \AA
gap electrónico = 2.35 eV

TABLA 4.14: Tabla con los valores de energía de corte, puntos K, parámetro de red, distancia interatómica y gap electrónico de la Figura 4.30.

Para el 75 por ciento muestra un gran incremento en el tamaño del gap pero sigue en el rango de semiconductor, siendo Γ el mejor punto de alta simetría para hacer que los electrones pasen a la banda de conducción, por el tamaño del gap se requiere mucha energía para hacer que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción haciendo que este dopaje se comporte como un aislante.

Capítulo 5

Conclusiones

La sustitución de átomos de Ni por Cd y Se, hizo que el parámetro de red la supercelda de mínima energía se redujera, esto se debe al tamaño de los átomos.

Ya que el Ni presenta una densidad de carga más grande que el Cd y el Se, la densidad de carga de la supercelda varía dependiendo del porcentaje del dopaje, mostrando un valor más grande en 50 por ciento para el dopaje sustituyendo el Se y un valor más grande para el 25 por ciento sustituyendo Cd.

La estructuras de bandas de los dopajes presentaron gaps directos e indirectos a diferencia del semiconductor puro que solo tiene gaps directos.

La estructura de bandas para la sustitución de Cd en las tres concentraciones tiene un configuración de semiconductor pero con diferentes tamaños de los gaps siendo la sustitución del 25 por ciento el valor más pequeño del gap.

Para las estructuras de bandas de los dopajes en sustitución del Selenio tiene la configuración de un semiconductor para las concentraciones del 25 y 75 por ciento, los valores de estos gaps son más grandes que para los dopajes de Cadmio y para el dopaje de 50 por ciento tiene una configuración de bandas de un conductor haciendo que esta configuración sea la ideal para hacer pasar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción sin necesidad de una gran cantidad de energía.

Bibliografía

- [1] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39): 395502, 2009.
- [2] Michael S Shur. *Handbook series on semiconductor parameters*, volume 1. World Scientific, 1996.
- [3] Alexander L Efros, David J Lockwood, and Leonid Tsybeskov. *Semiconductor nanocrystals: from basic principles to applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] Su-Huai Wei, SB Zhang, and Alex Zunger. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in cds, cdse, cdte, and their alloys. *Journal of applied Physics*, 87(3):1304–1311, 2000.
- [5] Yang Weitao Robert G. Parr. *Density-functional theory of atoms and molecules*. International series of monographs on chemistry 16. Oxford University Press; Clarendon Press, 1994. ISBN 0195092767,9780195092769,9781429406062,0195042794,9780195042795.
- [6] David J Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2016.
- [7] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [8] Charles Kittel. *Introduction to solid state*, volume 162. John Wiley & Sons, 1966.
- [9] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [10] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16):11169, 1996.
- [11] Peter E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24): 17953, 1994.

-
- [12] Azam Soltani Mohammadi, Seyed Mahdy Baizae, and Hamdollah Salehi. Density functional approach to study electronic structure of zno single crystal. 2011.
- [13] Patrick J Whitham, Kathryn E Knowles, Philip J Reid, and Daniel R Gamelin. Photoluminescence blinking and reversible electron trapping in copper-doped cdse nanocrystals. *Nano letters*, 15(6):4045–4051, 2015.
- [14] CB Murray, CR Kagan, and MG Bawendi. Self-organization of cdse nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices. *Science*, 270(5240):1335, 1995.
- [15] Shashi B Singh, Mukta V Limaye, Sadgopal K Date, Shubha Gokhale, and Sulabha K Kulkarni. Iron substitution in cdse nanoparticles: magnetic and optical properties. *Physical Review B*, 80(23):235421, 2009.
- [16] Mike C Payne, Michael P Teter, Douglas C Allan, TA Arias, and JD Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4):1045, 1992.
- [17] Su-Huai Wei, SB Zhang, and Alex Zunger. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in cds, cdse, cdte, and their alloys. *Journal of applied Physics*, 87(3):1304–1311, 2000.
- [18] Suneela Arif, B Amin, Iftikhar Ahmad, M Maqbool, R Ahmad, M Haneef, and N Ikram. Investigation of half metallicity in fe doped cdse and co doped cdse materials. *Current Applied Physics*, 12(1):184–187, 2012.
- [19] Hongfu Luo, Christopher Tuinenga, Emilie B Guidez, Christopher Lewis, Josh Shipman, Santanu Roy, Christine M Aikens, and Viktor Chikan. Synthesis and characterization of gallium-doped cdse quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19):10749–10757, 2015.
- [20] Ping Li, Chang-wen Zhang, Jie Lian, Miao-juan Ren, Pei-ji Wang, Xiao-hong Yu, and Shang Gao. First-principle study of optical properties of cu-doped cds. *Optics Communications*, 295:45–52, 2013.
- [21] Liu Jun, Chen Li, Liu Yu, Dong Hui-Ning, and Zheng Rui-Lun. Magnetic and electric properties of transition-metal doped wurtzite cdse from first-principles calculations. *Chinese Physics B*, 19(3):037103, 2010.
- [22] A Abbassi, Z Zarhri, Ch Azahaf, H Ez-Zahraouy, and A Benyoussef. Boltzmann equations and ab initio calculations: comparative study of cubic and wurtzite cdse. *SpringerPlus*, 4(1):543, 2015.